

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

**UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADO PROTEÍCO DE COURO COMO PRODUTO
RECURRENTE**

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Igor Vigannico da Silva

Porto Alegre

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

UTILIZAÇÃO DE HIDROLISADO PROTEÍCO DE COURO COMO PRODUTO
RECURRENTE

Igor Vigannico da Silva
Engenheiro Químico

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

Área de concentração: Materiais da Indústria Química: Couros

Orientador:
Prof^ª. Dr^ª. Mariliz Gutterres Soares

Porto Alegre

2007

2

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres Soares, pelo estímulo e, principalmente, pela paciência.

Aos meus pais, Adieci e Rejane, pelo apoio e dedicação de toda uma vida.

À minha esposa e filho, Raquel e Bruno, por sempre acreditar e pelo tempo cedido.

Ao pessoal do LACOURO, em especial à aluna Thieli C. Mortari pelo apoio na execução dos experimentos.

À empresa LS Leather Solutions, pela parceria e todo apoio concedido, em especial aos srs. José Neumann, Mauro Kruger, Luis Gustavo Neumann e Eduardo Schmitz, e demais colaboradores.

À empresa Basf S.A., pelo apoio instrumental, em especial a Isabel Ferreira e Paula Mosmann pelo apoio na execução dos testes em couro.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XVII
RESUMO	XIX
ABSTRACT	XXI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Colagênio da Pele Bovina	3
2.2 Interações entre o Colagênio e Curtentes	14
2.3 Processamento de Peles em Couros	23
2.3.1 Ribeira	23
2.3.1.1 Remolho	23
2.3.1.2 Depilação e Caleiro	24
2.3.1.3 Descarne e Divisão	24
2.3.1.4 Desencalagem	24
2.3.1.5 Purga	25
2.3.1.6 Píquel	25
2.3.2 Curtimento	25
2.3.3 Rebaixamento	25
2.3.4 Acabamento Molhado	26

2.3.4.1 Neutralização	26
2.3.4.2 Recurtimento	26
2.3.4.3 Tingimento	27
2.3.4.4 Engraxe	27
2.3.5 Secagem	28
2.3.6 Pré-Acabamento	28
2.3.6.1 Recondicionamento e Amaciamento	28
2.3.6.2 Lixamento	29
2.3.7 Acabamento	29
2.4 A Etapa de Recurtimento de Couros	29
2.5 Alternativas para Destinação do Farelo de Rebaixamento	34
2.5.1 Deposição em aterros industriais	35
2.5.2 Incineração	35
2.5.3 Processos de Descromagem	37
2.5.4 Hidrólise do Farelo de Rebaixamento	39
3. Materiais e Métodos	46
3.1 Materiais e Equipamentos	46
3.1.1 Colagênio Hidrolisado	46
3.1.2 <i>Wet-Blue</i>	46
3.1.3 Pó-de-pele	47
3.1.4 Curtentes Utilizados para Modificar o Colagênio Hidrolisado	48
3.1.5 Outros Produtos Utilizados no Recurtimento	48

3.1.6 Equipamentos Utilizados	49
3.2 Métodos de Preparação das Amostras	50
3.2.1 Preparação e Caracterização de Colágeno Hidrolisado Modificado	50
3.2.2 Recurtimento de Pó-de-pele com Colágeno Hidrolisado Modificado	51
3.2.3 Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado	52
3.2.4 Recurtimento em Escala Piloto de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado	58
3.3 Métodos de Análise do Recurtimento	62
3.3.1 Análise dos Banhos de Recurtimento	62
3.3.2 Análise do Tingimento	64
3.3.3 Análises Físico-Mecânicas dos Couros	65
3.3.4 Determinação da Rigidez à Flexão	67
3.3.5 Determinação da Firmeza da Flor	69
4. Resultados e Discussão	71
4.1 Resultados da Caracterização de Colágeno Hidrolisado Modificado	71
4.2 Resultados do Recurtimento de Pó-de-pele com Colágeno Hidrolisado Modificado	72
4.3 Resultados do Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado	75
4.4 Resultados do Recurtimento em Escala Piloto de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado	88
5. Conclusões	97

6. Sugestões para Trabalhos Futuros	100
Referências Bibliográficas	101
Apêndice A	109
Apêndice B	138
Apêndice C	145
Apêndice D	150

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Corte histológico esquemático de uma pele vacum	5
Figura 2.2: Formação de tripeptídeo	6
Figura 2.3: Reação entre cadeias laterais de hélices colagênicas estabilizadas por ligação cruzada aldol entre duas lisinas	13
Figura 2.4: Formação de complexo de cromo com o colagênio	17
Figura 2.5: Teoria do curtimento clássico e curtimentos combinados	18
Figura 2.6: Formação da ligação de aldeídos com o colagênio	19
Figura 2.7: Reação de glutaraldeídos cíclicos com o colagênio	20
Figura 2.8: Formação da ligação de taninos sintéticos com o colagênio	21
Figura 2.9: Formação da ligação de taninos vegetais com o colagênio	21
Figura 2.10: Formação do complexo entre alumínio e tanino vegetal com o colagênio	22
Figura 2.11: Formação de resina aminoplástica	31
Figura 2.12: Resina acrílica a base de ácido acrílico	32
Figura 2.13: Recurtente fenólico	32
Figura 2.14: Recurtente fenólico-uréia-formol	33
Figura 2.15: Recurtente naftalênico-sulfônico	33
Figura 2.16: Reações envolvidas no processo de descromagem	39
Figura 3.1: Amostragem dos meios-couros I e II utilizados nos experimentos de recurtimento em pedaços de couro	53
Figura 3.2: Amostragem dos meios-couros direito e esquerdo utilizados nos experimentos de recurtimento em tiras de couro	59
Figura 3.3: Representação espacial da cor no sistema CMC	64

Figura 3.4: Esquema de funcionamento do Softometer KWS	68
Figura 3.5: Exemplo de couro com flor firme	69
Figura 3.6: Exemplo de couro com flor solta	70
Figura 4.1: Cromatograma de GPC das amostras de hidrolisado protéico modificado	72
Figura C.1: Distribuição das médias das formulações para o fator rasgo progressivo	145
Figura C.2: Distribuição das médias das formulações para o fator compressibilidade	145
Figura C.3: Distribuição das médias das formulações para o fator rigidez à flexão	146
Figura C.4: Distribuição das médias das formulações para o fator densidade aparente	146
Figura C.5: Distribuição das médias dos materiais para o fator densidade aparente	146
Figura C.6: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (carga de ruptura)	147
Figura C.7: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (carga de ruptura)	147
Figura C.8: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (distensão da flor)	147
Figura C.9: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (distensão da flor)	148
Figura C.10: Distribuição das médias das formulações para o fator exaustão	148
Figura C.11: Distribuição das médias dos materiais para o fator exaustão	148
Figura C.12: Distribuição das médias dos materiais para o fator firmeza de flor	149
Figura D.1: Distribuição das médias dos materiais para o fator densidade aparente	150
Figura D.2: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (carga de ruptura)	150

Figura D.3: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (carga de ruptura)	150
Figura D.4: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (distensão da flor)	151
Figura D.5: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (distensão da flor)	151
Figura D.6: Distribuição das médias das formulações para alongamento percentual	151
Figura D.7: Distribuição das médias dos materiais para o fator firmeza de flor	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Aminoácidos presentes no colagênio	8
Tabela 2.2: Organização estrutural do colagênio	11
Tabela 2.3: Relação entre nível estrutural e campo de aplicação do colagênio	14
Tabela 2.4: Modificações de pó-de-pele com aldeídos	19
Tabela 2.5: Efeito de recurtentes sobre couros <i>wet-blue</i>	30
Tabela 2.6: Caracterização do farelo de rebaixe	34
Tabela 3.1: Características do colagênio hidrolisado	46
Tabela 3.2: Caracterização dos couros wet-blue	47
Tabela 3.3: Caracterização do pó-de-pele de Freiberg	48
Tabela 3.4: Curtentes utilizados nos experimentos de recurtimento com hidrolisado protéico	48
Tabela 3.5: Produtos utilizados nos experimentos de recurtimento em formulações de acabamento molhado	49
Tabela 3.6: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 1	54
Tabela 3.7: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 2	55
Tabela 3.8: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 3	55
Tabela 3.9: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 4	56
Tabela 3.10: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 5	56
Tabela 3.11: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 6	57
Tabela 3.12: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 7	58
Tabela 3.13: Formulação de recurtimento utilizada no experimento A	60
Tabela 3.14: Formulação de recurtimento utilizada no experimento B	61

Tabela 4.1: Resultados dos experimentos com pó-de-pele	73
Tabela 4.2: Dimensões dos tabletes de pó-de-pele recurtidos	75
Tabela 4.3: Rigidez à flexão nos experimentos 1 a 7	76
Tabela 4.4: Determinação da compressibilidade nos experimentos 1 a 7	77
Tabela 4.5: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro nos experimentos 1 a 7	78
Tabela 4.6: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo nos experimentos 1 a 7	79
Tabela 4.7: Determinação da densidade aparente nos experimentos 1 a 7	80
Tabela 4.8: Determinação da firmeza da flor nos experimentos 1 a 7	81
Tabela 4.9: Determinação da exaustão dos banhos residuais nos experimentos 1 a 7	82
Tabela 4.10: Análise da variância dos experimentos de recurtimento em escala piloto	83
Tabela 4.11: Análise da cor dos pedaços de couro recurtidos e tingidos	87
Tabela 4.12: Análise da cor dos pedaços de couro recurtidos, engraxados e tingidos	87
Tabela 4.13: Rigidez à flexão nos experimentos A e B	88
Tabela 4.14: Determinação da compressibilidade nos experimentos A e B	88
Tabela 4.15: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro nos experimentos A e B	89
Tabela 4.16: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo nos experimentos A e B	89
Tabela 4.17: Determinação da tração e do alongamento nos experimentos A e B	90
Tabela 4.18: Determinação da densidade aparente nos experimentos A e B	90
Tabela 4.19: Determinação da firmeza da flor nos experimentos A e B	90

Tabela 4.20: Análise da variância dos experimentos de recurtimento em escala piloto	91
Tabela 4.21: DBO e DQO dos banhos residuais do experimento A	94
Tabela 4.22: DBO e DQO dos banhos residuais do experimento B	94
Tabela 4.23: Análise da cor das tiras de couro do experimento A	95
Tabela 4.24: Análise da cor das tiras de couro do experimento B	95
Tabela 4.25: Análise colorimétrica comparativa das provas em branco do experimento A com o experimento B	96
Tabela A.1: Rigidez à flexão no experimento 1	109
Tabela A.2: Rigidez à flexão no experimento 2	110
Tabela A.3: Rigidez à flexão no experimento 3	110
Tabela A.4: Rigidez à flexão no experimento 4	111
Tabela A.5: Rigidez à flexão no experimento 5	111
Tabela A.6: Rigidez à flexão no experimento 6	112
Tabela A.7: Rigidez à flexão no experimento 7	112
Tabela A.8: Determinação da compressibilidade no experimento 1	113
Tabela A.9: Determinação da compressibilidade no experimento 2	113
Tabela A.10: Determinação da compressibilidade no experimento 3	114
Tabela A.11: Determinação da compressibilidade no experimento 4	114
Tabela A.12: Determinação da compressibilidade no experimento 5	115
Tabela A.13: Determinação da compressibilidade no experimento 6	115
Tabela A.14: Determinação da compressibilidade no experimento 7	116
Tabela A.15: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no	116

experimento 1	
Tabela A.16: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 2	117
Tabela A.17: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 3	118
Tabela A.18: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 4	118
Tabela A.19: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 5	119
Tabela A.20: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 6	120
Tabela A.21: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 7	120
Tabela A.22: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 1	121
Tabela A.23: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 2	122
Tabela A.24: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 3	122
Tabela A.25: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 4	123
Tabela A.26: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 5	124

Tabela A.27: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 6	124
Tabela A.28: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 7	125
Tabela A.29: Determinação da densidade aparente no experimento 1	126
Tabela A.30: Determinação da densidade aparente no experimento 2	126
Tabela A.31: Determinação da densidade aparente no experimento 3	127
Tabela A.32: Determinação da densidade aparente no experimento 4	128
Tabela A.33: Determinação da densidade aparente no experimento 5	128
Tabela A.34: Determinação da densidade aparente no experimento 6	129
Tabela A.35: Determinação da densidade aparente no experimento 7	130
Tabela A.36: Determinação da firmeza da flor no experimento 1	130
Tabela A.37: Determinação da firmeza da flor no experimento 2	131
Tabela A.38: Determinação da firmeza da flor no experimento 3	132
Tabela A.39: Determinação da firmeza da flor no experimento 4	132
Tabela A.40: Determinação da firmeza da flor no experimento 5	133
Tabela A.41: Determinação da firmeza da flor no experimento 6	134
Tabela A.42: Determinação da firmeza da flor no experimento 7	134
Tabela A.43: Exaustão dos banhos residuais no experimento 1	135
Tabela A.44: Exaustão dos banhos residuais no experimento 2	135
Tabela A.45: Exaustão dos banhos residuais no experimento 3	135
Tabela A.46: Exaustão dos banhos residuais no experimento 4	136
Tabela A.47: Exaustão dos banhos residuais no experimento 5	136

Tabela A.48: Exaustão dos banhos residuais no experimento 6	136
Tabela A.49: Exaustão dos banhos residuais no experimento 7	137
Tabela B.1: Rigidez à flexão no experimento A	138
Tabela B.2: Rigidez à flexão no experimento B	139
Tabela B.3: Determinação da compressibilidade no experimento A	139
Tabela B.4: Determinação da compressibilidade no experimento B	140
Tabela B.5: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento A	140
Tabela B.6: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento B	141
Tabela B.7: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento A	141
Tabela B.8: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento B	141
Tabela B.9: Determinação da tração e alongamento no experimento A	142
Tabela B.10: Determinação da tração e alongamento no experimento B	142
Tabela B.11: Determinação da densidade aparente no experimento A	143
Tabela B.12: Determinação da densidade aparente no experimento B	143
Tabela B.13: Determinação da firmeza da flor no experimento A	144
Tabela B.14: Determinação da firmeza da flor no experimento B	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

GPC	<i>Gel permeation chromatography</i>
DQO	Demanda química de oxigênio
DBO	Demanda biológica de oxigênio
Gly	Aminoácido glicina
Ala	Aminoácido alanina
Arg	Aminoácido arginina
Lys	Aminoácido lisina
Hys	Aminoácido hidrolisina
Glu	Aminoácido glutanina
Pro	Aminoácido prolina
Hyp	Aminoácido hidroxiprolina
Ts	Temperatura de retração
HP	Hidrolisado protéico
PB	Prova em branco
HPAL	Hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio
HPGTW	Hidrolisado protéico modificado com Relugan® GTW
HPGT50	Hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50%
De	Diferença total de cor calculada por CMC
DL	Diferença de claridade da cor medida
Dh	Diferença de tonalidade da cor medida
Dc	Diferença de saturação da cor medida
D1, D2	Medidas de diâmetro dos tabletes de pó-de-pele

E1, E2, E3	Medidas de espessura dos tabletes de pó-de-pele
DM	Diâmetro médio calculado dos tabletes de pó-de-pele
EM	Espessura média calculada dos tabletes de pó-de-pele
VM	Volume médio calculado dos tabletes de pó-de-pele

RESUMO

Atividades econômicas primárias, secundárias e terciárias produzem resíduos que devem ser adequadamente gerenciados e tratados. Peles são matérias-primas dos curtumes geradas como subproduto da indústria da carne. Porém, o processo de curtimento gera grandes quantidades de subprodutos e resíduos. Quantidades substanciais de resíduo sólido contendo cromo na forma de farelo são geradas na operação de rebaixamento. Uma tonelada de pele salgada gera no final do processo 200 kg de couro, 250 kg de resíduo sólido curtido, 350 kg de resíduo sólido-não curtido e 100 kg são perdidos como resíduo líquido.

Nos últimos anos, pesquisas em laboratório descrevem processos para recuperação da proteína e do cromo destes materiais. Nesses processos, o farelo de rebaixamento é digerido com um álcali e uma protease alcalina, isolando uma torta de cromo e duas correntes líquidas, uma de gelatina e outra de colágeno hidrolisado. O espectro da distribuição de massa molar das correntes de proteína destes experimentos mostra que a média de massa molar não ultrapassa alguns milhares de Daltons.

Na busca de um processo ecologicamente correto de modificação da proteína, onde se alcancem proteínas modificadas de massa molar mais alto, buscaram-se na literatura processos de modificação combinados de recurtentes. Segundo a literatura especializada, os processos de curtimento onde se alcança maior estabilidade hidrotérmica devido a ligações cruzadas, que forma complexos maiores no interior de cadeias polipeptídicas das peles, são os curtimentos combinados de sulfato de alumínio/extrato de acácia e glutaraldeído/extrato de acácia.

O objetivo deste trabalho é verificar quais modificações podem ser feitas no colágeno hidrolisado, para gerar um produto de maior poder curtente através de experimentos que consistem em modificar quimicamente o hidrolisado protéico através da adição de diferentes produtos curtentes e verificar qual tipo de modificação confere características mais interessantes aos artigos de couro. As variáveis controladas analisadas nesse experimento foram massa molar por *GPC*, tipo de tratamento químico, interações com pó-de-pele, propriedades conferidas ao couro como enchimento proporcionado, firmeza da flor, resistências físico-mecânicas, variações no tingimento e parâmetros do banho residual como percentual de sólidos totais, DQO e DBO.

Os resultados obtidos apontam para a possibilidade de utilização de hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído como recurtente em couros de qualidade, com boa resistência físico-mecânica, com bom enchimento e firmeza de flor. Os resultados da análise dos banhos residuais apontam para um bom esgotamento dos produtos ofertados, indicando que há interação do material com o colagênio do couro.

ABSTRACT

Primary, secondary and tertiary economic activities produce waste that should be properly managed and treated. Skins are byproducts of the meat industry used as raw material in tanneries. The tanning process generates great quantities of byproducts and waste. Several quantities of solid waste containing chromium in powder are generated in the process of tanning. One ton of raw skin generates in the end of the process 200 kg of leather, 250 kg of tanned solid waste, 350 kg of non tanned solid waste and 100 kg are lost in liquid waste.

In the last years, laboratory research describe protein and chromium recovery processes. In these processes, chrome shavings are digested with alkaline protease, producing two liquids fractions, a gelatin and a collagen hydrolysate. The molecular weight spectrum of the recovered protein shows that the average molecular weight is too low.

Researching for a protein modification process environmentally friendly generating high molecular weight protein, combined tanning processes were tested. The combined tanning processes, where bigger complexes are formed into the polipeptidical chain of hides by crosslinks, are aluminium/mimosa tanning and glutaraldehyde/mimosa tanning, where greater hydrothermal stability is achieved.

The aim of this work is to verify potential modifications in hidrolysated protein, generating a product of tanning power by the addition of different tanning agents. The controlled variables are molecular weight by GPC, chemical treatment, hide powder interaction, leather

characteristics like filling, grain, physical-mechanical resistance and dyeing and residual bath parameters like total solids content, COD and BOD.

The obtained results appoint for the possibility to use hidrolysated protein with glutaraldehyde like retanning agent in quality leathers, with good physical-mechanical resistance, good filling and firm grain. The results of the analysis from the residual bath appoint to good exhaustion of the offered chemicals, indicating the existence of interaction between the modified material and the leather collagen.

INTRODUÇÃO

Observa-se, em toda indústria, uma busca constante por processos de transformação ecologicamente corretos, onde a carga poluidora seja reduzida ou eliminada. Essa demanda por tecnologias limpas ocorre devido a uma maior conscientização do setor produtivo, por pressão da sociedade e pela regulamentação de leis cada vez mais rigorosas.

A indústria curtidora tem um papel fundamental na diminuição da carga poluidora da indústria frigorífica, uma vez que utiliza como matéria-prima a pele, um subproduto gerado na industrialização da carne, transformando-a em um produto de alto valor agregado e que gera importante superávit na balança comercial brasileira. Porém, o processo de curtimento gera ainda grandes quantidades de subprodutos e resíduos. Alexander *et al.* (1992) mostram que quantidades substanciais de resíduo sólido contendo cromo na forma de farelo são geradas na operação de rebaixamento. Uma tonelada de pele salgada gera no final do processo 200 kg de couro, 250 kg de resíduo sólido curtido, 350 kg de resíduo sólido não-curtido e 100 kg são perdidos como resíduo líquido.

Sais de cromo continuam sendo utilizados em larga escala pela grande maioria dos curtumes em todo o mundo, apesar da existência de sistemas de curtimento alternativos. O curtimento com cromo continua oferecendo vantagens como simplicidade de aplicação, custo baixo e couro com propriedades desejáveis. Atualmente, no Brasil, o resíduo sólido contendo cromo trivalente gerado na transformação de peles em couros é depositado em aterros industriais.

A literatura é rica em trabalhos que buscam alternativas para o aproveitamento deste resíduo, como fabricação de couro (couro reconstituído), incineração, fabricação de compósitos e processos de separação e recuperação de cromo e proteína. Dentre esses trabalhos destacam-se aqueles que envolvem a hidrólise enzimática do resíduo sólido cromado, gerando um resíduo sólido rico em cromo e uma solução de proteína hidrolisada. A solução de proteína hidrolisada gerada pode ser utilizada em diversos ramos industriais como o de cosméticos, alimentos, fármacos, ração animal e adubos. Porém, a presença de traços de cromo e a baixa massa molar do resíduo protéico utilizado desencorajam sua utilização.

Chen *et al.* (2001) mostram, em recentes pesquisas, que essa proteína hidrolisada originada no tratamento de resíduos de couro pode ser modificada quimicamente para obter um colágeno modificado de maior peso molecular e sugerem que esse material pode ser utilizado como recurtente, proporcionando boa propriedade de enchimento do couro.

Nesse trabalho, foram investigadas algumas modificações em uma proteína hidrolisada, gerando um produto de maior massa molar e conseqüentemente maior poder curtente. Objetivamente, buscou-se nesse trabalho estudar a utilização da proteína hidrolisada modificada com diferentes substâncias em processos de recurtimento convencionais, através da análise das propriedades conferidas aos couros e parâmetros dos banhos residuais gerados.

2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo contém a descrição das características da pele bovina, das interações entre o colágeno e os principais curtentes, da etapa de recurtimento de couros e das alternativas de tratamento e destino para o resíduo gerado na operação de rebaixamento.

2.1 Colagênio da Pele Bovina

A pele possui, além da função de recobrimento do corpo (carcaça) do animal, também as funções de regular a temperatura do corpo, eliminar produtos do metabolismo, armazenar substâncias graxas e evitar a ação de bactérias e demais agentes agressivos do meio em que vive o animal. Ela também responde a mudanças ocorridas no corpo, refletindo características importantes como idade, sexo, dieta alimentar, ambiente e estado de saúde.

Essas funções só podem ser exercidas devido à multiplicidade de tecidos que compõem a estrutura da pele. Logo, o tecido conectivo serve de suporte para os outros tecidos. O tecido muscular é responsável pelos movimentos da pele. O tecido nervoso detecta e responde aos estímulos externos. O tecido glandular atua na eliminação de resíduos do metabolismo e secreção de substâncias importantes na vida do animal. Já o tecido adiposo produz e acumula lipídeos, enquanto o tecido epidérmico protege as camadas subjacentes da pele.

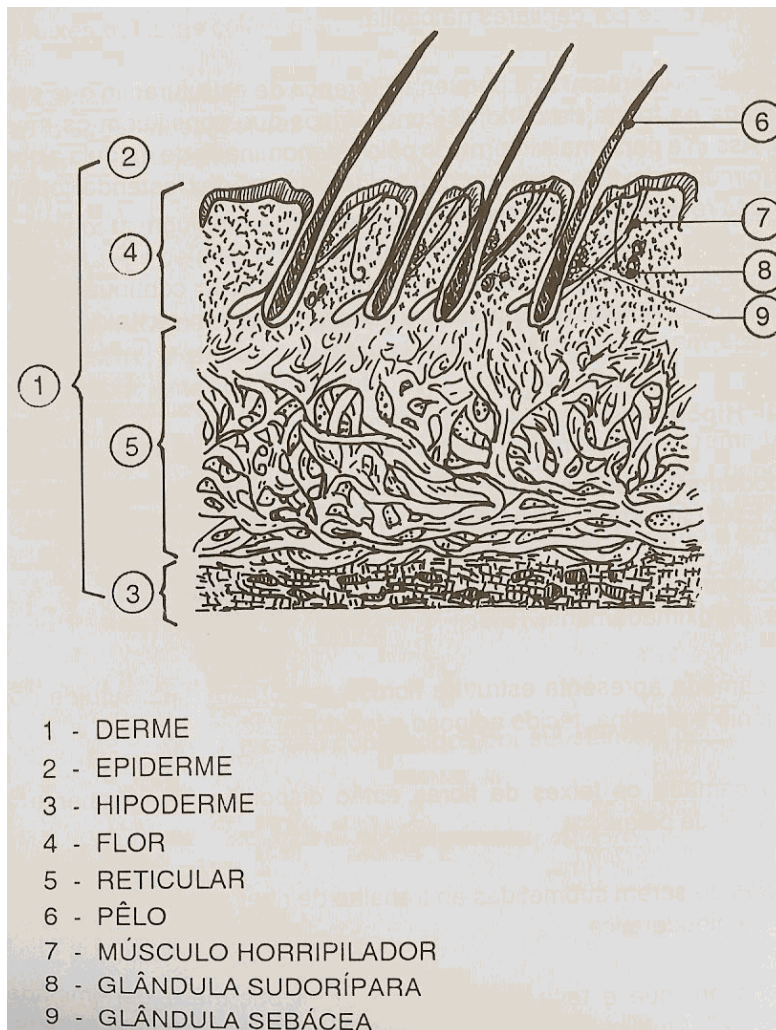
A análise microscópica da pele, mostrada na figura 2.1, permite identificar três camadas distintas:

- Epiderme: camada superior, constituída por pêlos, glândulas sebáceas e sudoríparas.

- Derme: camada intermediária, constituída por duas camadas: a superior, denominada camada termostática (ou camada flor, devido ao seu aspecto próprio de cada espécie animal) constituída de fibras de colagênio finamente entrelaçadas e fibras de elastina bem orientadas, e a inferior, denominada camada reticular (ou raspa) constituída de fibras de colagênio orientadas em todos os sentidos e direções.

- Hipoderme: camada inferior, é o tecido subcutâneo, junto a qual se encontram tecido adiposo, nervos e vasos sangüíneos.

A hipoderme e a epiderme são removidas nas operações de ribeira: a epiderme na etapa de caleiro, e a hipoderme na etapa de descarne. A derme é a parte constituinte da pele que de fato irá constituir o couro. No couro, após sua divisão, a camada superior é composta pela camada flor e parte da camada reticular, e é a mais nobre para a fabricação de artefatos. A camada inferior (reticular) origina o couro raspa, geralmente de valor comercial inferior, e é utilizada para a produção da camurça (HOINACKI, 1994).



Fonte: Hoinacki, 1994

Figura 2.1: Corte histológico esquemático de uma pele vacum

Do ponto de vista químico, a pele bovina é basicamente constituída pelos elementos C, H, O, N e S, formando proteínas, lipídios, glicídios, sais minerais e água. Os aminoácidos são constituídos ao mesmo tempo de um grupo amino (-NH₂) e um grupo carboxila (-COOH), possuindo características ácida e básica. As proteínas, principais constituintes dos organismos vivos, são polímeros resultantes da condensação de aminoácidos, onde uma única molécula pode

conter inúmeras unidades de aminoácidos ligadas através de ligações peptídicas. A figura 2.2 mostra uma reação de condensação entre os aminoácidos glicina e alanina (HOINACKI, 1994).

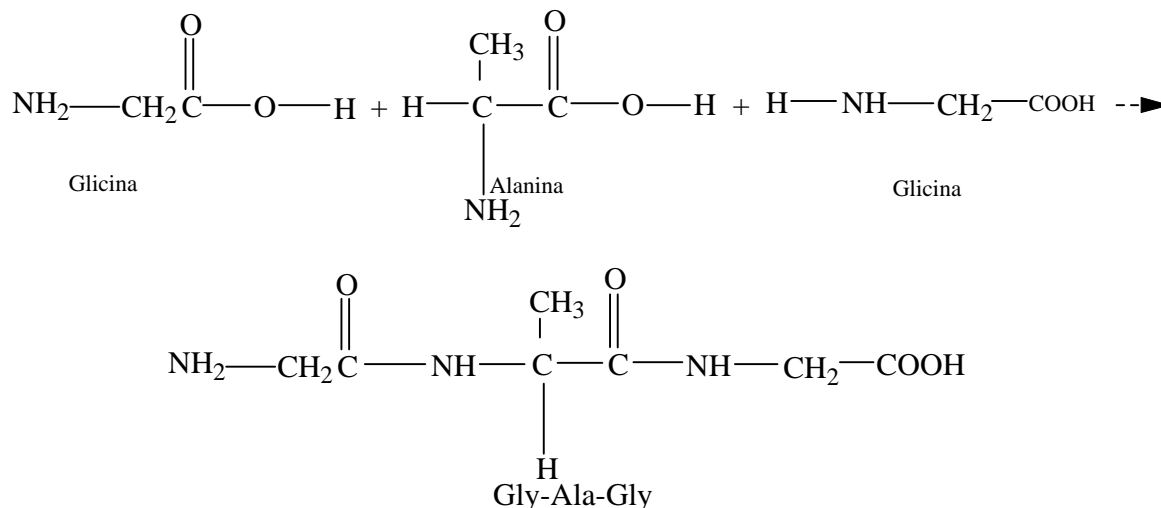


Figura 2.2: Formação de tripeptídeo

Segundo Hoinacki (1994), a seqüência dos aminoácidos e ligações peptídicas na molécula é chamada de estrutura primária da proteína. Esta pode variar em número, seqüência e natureza dos aminoácidos. A estrutura primária de uma proteína pode ser destruída por hidrólise química ou enzimática das ligações peptídicas, com liberação de peptídeos menores e aminoácidos livres.

O arranjo espacial dos aminoácidos próximos entre si, na seqüência primária da proteína, constitui a estrutura secundária. A principal força de estabilização desta estrutura é relativa às ligações de hidrogênio formadas entre os grupamentos amina e carboxila através da rotação das ligações entre os carbonos.

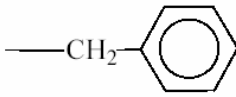
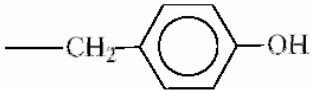
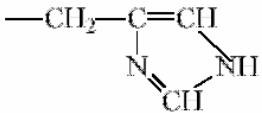
A estrutura terciária das proteínas é dada pelo arranjo espacial de aminoácidos distantes entre si na cadeia polipeptídica levando à forma tridimensional na qual a proteína se

arranja. Esta estrutura pode ser estabilizada por fatores como: impedimento estéreo, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas ou iônicas, etc.

Existe ainda a estrutura quaternária, dada pela distribuição espacial de mais de uma cadeia polipeptídica no espaço, que se mantêm unidas por forças como ligações de hidrogênio, ligações não-covalentes e interações hidrofóbicas.

A tabela 2.1 mostra os aminoácidos presentes no colagênio, bem como sua classificação de acordo com seu radical (R).

Tabela 2.1: Aminoácidos presentes no colágeno

	<i>Aminoácido</i>	<i>Radical -R</i>
Não polar	Glicina	-H
	Alanina	-CH ₃
	Valina	-CH-(CH ₃) ₂
	Leucina	-CH ₂ -CH-(CH ₃) ₂
	Isoleucina	-CH-(CH ₃)-CH ₂ CH ₃
	Prolina	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HN} \quad \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array} $
	Fenilalanina	
	Metionina	-CH ₂ -CH ₂ -S-CH ₃
Com grupo hidroxila	Serina	-CH ₂ -OH
	Tronina	-CH(OH)-CH ₃
	Tirosina	
	Hidroxiprolina	$ \begin{array}{c} \text{CHOH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{HN} \quad \text{CH} \text{---} \text{COOH} \end{array} $
Amidas	Asparagina	-CH ₂ -CO-NH ₂
	Glutamina	-CH ₂ -CH ₂ -CO-NH ₂
Cadeia lateral com grupos ácidos	Ácido aspártico	-CH ₂ -COOH
	Ácido glutâmico	-CH ₂ -CH ₂ -COOH
Cadeia lateral com grupos básicos	Lisina	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH ₂
	Arginina	-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -NH-C(NH ₂)-NH ₂
	Histidina	
	Hidroxilisina	-CH ₂ -CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -NH ₂

Fonte: BASF S.A., 2004.

Algumas proteínas apresentam-se como longas moléculas filamentosas, com tendência a se disporem lado a lado, formando fibras, sendo estas denominadas proteínas fibrosas. São insolúveis, pois suas ligações do tipo ligações de hidrogênio intermoleculares favorecem uma forte coesão, a qual não pode ser superada pelas moléculas de água. As proteínas fibrosas são as principais constituintes da estrutura molecular dos tecidos animais e fazem parte deste grupo a queratina, o colagênio e a miosina.

Outro grupo de proteínas, conhecidas como proteínas globulares, apresenta-se como moléculas dobradas, formando unidades compactas. As ligações de hidrogênio são intramoleculares, o que proporciona uma menor coesão molecular, facilitando sua solubilidade. As proteínas globulares são responsáveis não apenas pela manutenção, mas também pela regularização dos processos vitais. A este grupo de proteínas pertencem a hemoglobina, a insulina e o fibrogênio.

O colagênio é a principal proteína do corpo de animais, representando até 30% do total de proteínas dos mamíferos. Atualmente são conhecidos pelo menos 20 tipos de colagênio, sendo sua caracterização função da combinação de domínios em hélice tríplice com domínios não-helicoidais. Os colagênios de tipo I, II, III, V e XI são fibrosos, sendo o colagênio de tipo I mais abundante em termos de massa do corpo dos animais (NIMMI, 1998).


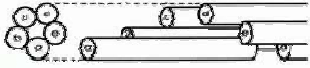

O colagênio típico é uma repetição da seqüência Gly-X-Y, onde Gly é um aminoácido glicina e X e Y variam, mas não são completamente aleatórios. O colagênio é um polipeptídeo com uma glicina a cada terceira posição. Outra característica é o alto teor dos aminoácidos prolina e hidroxiprolina nas posições X e Y (HEIDEMANN, 2003).

O colagênio é sintetizado por um precursor, procolagênio, que é maior que a molécula final. Os procolagênios são sensíveis a enzimas proteolíticas e contêm pouco ou nenhum resíduo de hidroxiprolina e menos prolina e glicina que o colagênio (RAMACHANDRAM, 1976).

As moléculas de colagênio são estabilizadas em fibrilas por ligações cruzadas intramoleculares covalentes. Estas ligações são vitais para a função fisiológica da pele. As ligações covalentes conferem à matriz fibrilar as resistências tensional e viscoelástica necessárias para desempenhar as suas funções estruturais (NIMMI, 1998).

O empacotamento dessas fibrilas colagênicas dará origem a uma estrutura conhecida como fibra elementar, que por sua vez formará com outras fibras elementares uma estrutura conhecida como feixe de fibras, que se organizarão numa estrutura conhecida como rede de fibras. A tabela 2.2 mostra esta organização estrutural do colagênio.

Tabela 2.2: Organização estrutural do colagênio

<i>Elemento Estrutural</i>	<i>Dimensões</i>	<i>Unidades formadoras</i>
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 colagênio (Tropocolagênio ou hélice tríplice)	Comprimento = 280 nm $\phi = 1,4\text{nm}$	3 cadeias polipeptídicas formando hélice: 2 cadeias α_1 e 1 cadeia α_2 
Microfibrila	$\phi = 4\text{ nm}$	5 moléculas de colagênio alinhadas com deslocamentos longitudinais de 67nm 
Fibrila	$\phi = 100\text{-}200\text{nm}$	≈ 7000 moléculas de colagênio Estriação visível em microscópio eletrônico 
Fibra elementar	$\phi = 2000\text{nm}$	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

Fonte: Gutterres, 2004

A glicina forma quase 1/3 do total de resíduos na cadeia polipeptídica, enquanto que a soma de prolina e hidroxiprolina forma aproximadamente 25% do total de resíduos da cadeia polipeptídica. Os resíduos prolina e hidroxiprolina são importantes na formação e estabilização da estrutura colagênica. Os outros resíduos aminoácidos, alanina 10% e as cadeias polares (Arg, Lys, Asp, Glu) que formam 20%, não têm importância na formação e estrutura da tríplice hélice,

mas são importantes nas ligações entre as tríplexes hélices levando à formação de fibrilas (RAMACHANDRAM, 1976).

Pequenos resíduos em ambas as terminações das cadeias colagênicas são particularmente importantes na formação das fibrilas. Esses resíduos não assumem a conformação de tríplex-hélice e contém aminoácidos hidroxilisina e lisina. Ligações cruzadas covalentes aldóis formam-se entre duas lisinas ou hidroxilisinas no terminal carboxílico de uma molécula colagênica com dois resíduos similares no terminal amínico de uma molécula adjacente. Essas ligações cruzadas estabilizam o empacotamento lateral das moléculas colagênicas e geram uma fibrila resistente. Antes, porém, os resíduos lisina e hidroxilisina são desaminados pela enzima extracelular lisil oxidase produzindo grupos aldeídicos altamente reativos. Os aldeídos, então, reagem espontaneamente formando ligações covalentes um com os outros ou com os resíduos lisina e hidroxilisina. As interações entre cadeias laterais de hélices colagênicas estabilizadas por uma ligação cruzada aldol entre duas lisinas ou hidroxilisinas (Lys ou Hys), onde a enzima extracelular lisil oxidase catalisa a formação de grupos aldeídicos são mostradas na figura 2.3 (COT, 2004).

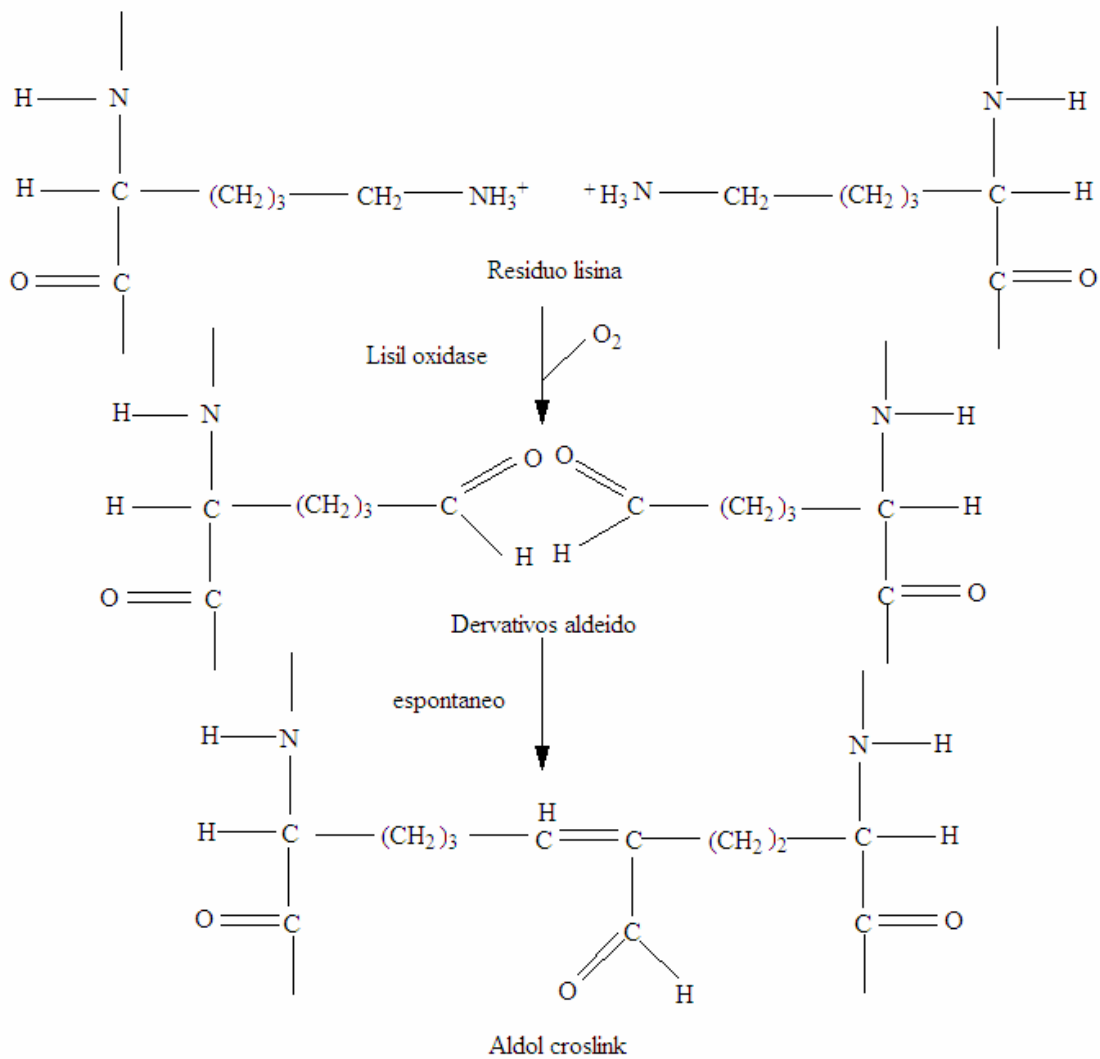


Figura 2.3: Reação entre cadeias laterais de hélices colagênicas estabilizadas por uma ligação cruzada aldol entre duas lisinas

O colagênio aquecido com água forma uma proteína solúvel, a gelatina, que não é passível de regeneração. O aquecimento quebra os cabos da tríplice hélice, rompendo as ligações de hidrogênio intermoleculares, que passam a ser entre a cadeia e as moléculas de água.

O campo de aplicação do colagênio é extremamente versátil e depende do nível de estrutura da matéria-prima em questão. A tabela 2.3 mostra uma relação entre o nível estrutural do colagênio e os mais variados campos de aplicação (REICH, 2003).

Tabela 2.3: Relação entre nível estrutural e campo de aplicação do colagênio

NÍVEL ESTRUTURAL	CAMPO DE APLICAÇÃO
rede de fibras	couro, pergaminho, tratamento de feridos, prótese de vasos, suturas
fibras	pós, filmes, membranas, revestimentos, não-tecidos
fibrilas	substitutos de ossos, pós, esponjas
moléculas	colagênio solúvel, cosméticos, medicina
polipeptídeos	gelatinas (comida, farmácia, fotografia), cola, hidrolisado (cosméticos), curtimento, recurtimento, acabamento, ração,
aminoácidos	hidroxiprolina, ácido glutamínico
elementos	C (carvão), CO ₂ , N(X), H ₂ O, CH ₄ (energia)

2.2 Interações entre o colagênio e curtentes

Durante os processos de ribeira, etapa de limpeza e abertura das fibras da pele, ocorre o inchamento da pele, modificando a forma e o tamanho da fibra colagênica, interferindo na qualidade do couro. Os grupos amino e carboxila são responsáveis pelas forças de atração, ponte salina entre os radicais, que mantêm unidas as fibras protéicas. Esta atração é rompida, separando-se internamente as fibras do colagênio por meio da difusão de íons através da pele, em

especial íons de cálcio e íons hidroxila, originados da dissociação de cal na presença de sulfeto de sódio. Existe também um inchamento relacionado a um fenômeno osmótico, ou seja, da passagem de água para o interior da pele que contém uma maior concentração de íons em relação ao banho.

De uma maneira geral, os grupos funcionais presentes na estrutura da pele são os responsáveis pelas diferentes reações no processamento de couros. Os grupos carboxila, por exemplo, ligam-se aos átomos de cromo durante o processo de curtimento.

O processamento de peles é geralmente dividido em 4 etapas principais:

- ribeira: preparação da pele por processos químicos e mecânicos para o curtimento;
- curtimento: etapa de estabilização do colagênio tornando o couro imputrescível, geralmente se utiliza um sal de cromo como curtente dando origem ao couro *wet-blue*;
- acabamento molhado: processos químicos que conferem ao couro características típicas para artigo como maciez e elasticidade;
- pré-acabamento: etapa onde o couro é mecanicamente preparado para receber o acabamento;
- acabamento: etapa de deposição de um filme polimérico sobre a superfície do couro conferindo suas características como aspecto final, toque, cor e brilho.

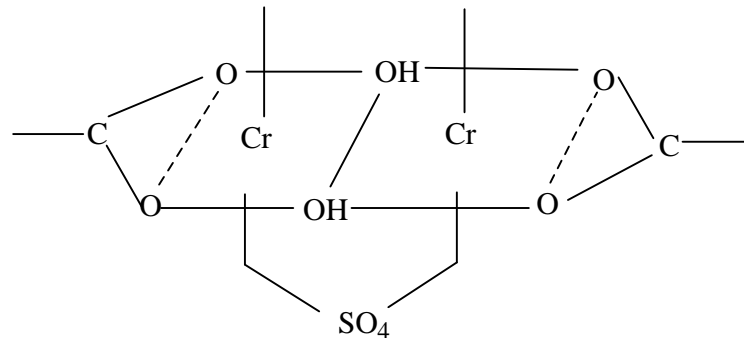
Na etapa de acabamento molhado, é realizada a operação de rebaxe, cujo objetivo é ajustar a espessura do couro, onde é gerado o farelo de rebaxe que pode ser posteriormente hidrolisado gerando um hidrolisado protéico.

O mecanismo de reação entre o colágeno e os produtos curtentes varia com a característica química dos mesmos. O estudo dessas interações é relevante para este trabalho já que o objetivo é utilizar um tratamento químico para transformar o hidrolisado protéico em um produto de recurtimento.

O curtimento é um processo que se passa nas cadeias individuais da proteína, a nível molecular. Em outras palavras, a estrutura da proteína reage com os agentes curtentes através de:

- grupos amínicos: pontos de ligação para moléculas orgânicas como aldeídos, ou ligação salina com funções ácido-sulfônicas dos sintanos;
- grupos carboxílicos: pontos de ligação com curtentes minerais;
- grupos peptídicos: oxigênio da ligação C=O como ponto de ligação de H de taninos vegetais.

O curtimento é entendido como uma ligação cruzada adicional da rede colagênica da pele, resultando num material capaz de manter sua flexibilidade mesmo após a secagem. O cromo é particularmente eficaz para obter essas propriedades desejadas. No mundo, 70-80% dos couros são curtidos com Cr(III), levando a um consumo aproximado de 400.000 ton/ano. Com um teor de 2,5% de Cr ofertado sobre a massa seca da pele é possível atingir temperaturas de retração (Ts) superiores a 110 °C. A figura 2.4 mostra um esquema da formação do complexo de cromo com o colagênio (GERMANN, 1985).

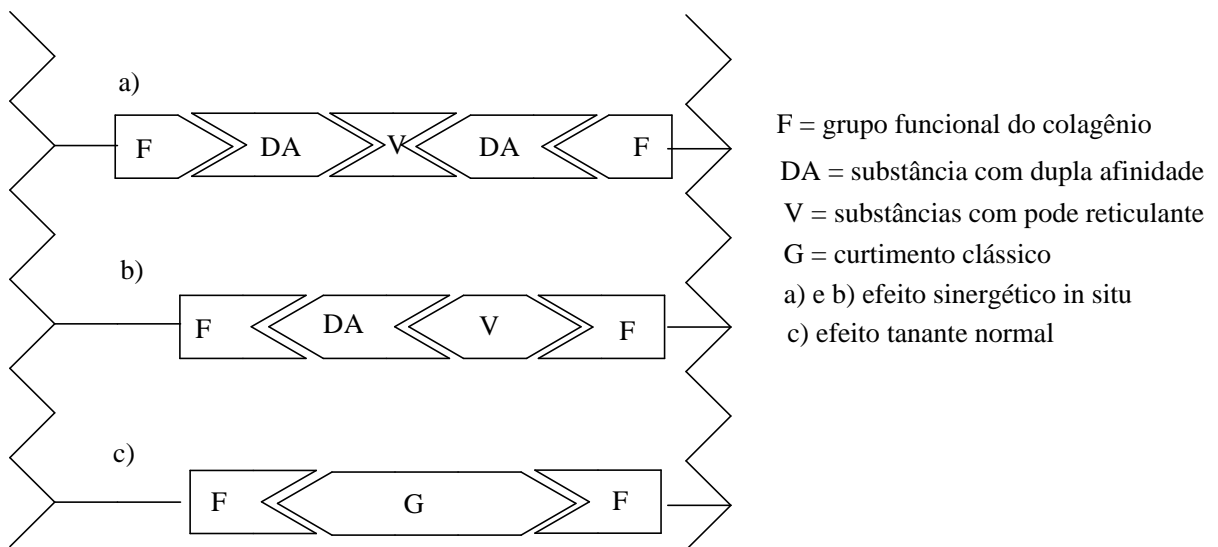


Fonte: Germann, 1985

Figura 2.4: Formação do complexo de cromo com o colágeno

Para promover uma estabilização da matéria-prima é necessário ao curtente penetrar no interior das fibrilas e fazer a ligação cruzada com as cadeias polipeptídicas. Os interstícios entre as moléculas colagênicas são da ordem de 10 Å, isso leva a dificuldades na penetração de substâncias curtentes com moléculas grandes. Assim, a tendência de protólise, levando a um aumento do tamanho de partícula, e a rápida floculação levam à dificuldade na penetração de curtentes a base de Al, Zr, Ti e Fe (GERMANN, 1985).

A teoria clássica do curtimento diz que um curtente deve ser bifuncional e de tamanho ótimo para ter propriedade de realizar ligações cruzadas. Sabe-se que o efeito sinérgico pode melhorar a habilidade insuficiente de certas substâncias através da combinação com outras. A figura 2.5 mostra um esquema dos tipos de curtimento através de substâncias com afinidade dupla e/ou propriedades de fazer ligações cruzadas (REICH, 2003).



Fonte: Reich, 2003

Figura 2.5: Teoria do curtimento clássico e curtimentos combinados

No caso de curtimento com aldeídos ou substâncias similares é formada uma ligação covalente estável com o grupo amino do colagênio, mas as ligações cruzadas são poliméricas e não-rígidas. As reações de curtimento ocorrem somente com aldeídos de cadeias curtas, sendo essa reação baseada no rearranjo de Amadori. O aldeído mais simples e de grande poder curtente é o formaldeído, porém com hidroxialdeídos o efeito tanante obtido é comparável ao obtido com formaldeído. A figura 2.6 mostra um esquema da formação da ligação de aldeídos, no caso o glicolaldeído (hidroxialdeído de estrutura mais simples) com o colagênio (HEIDEMANN, 1993).

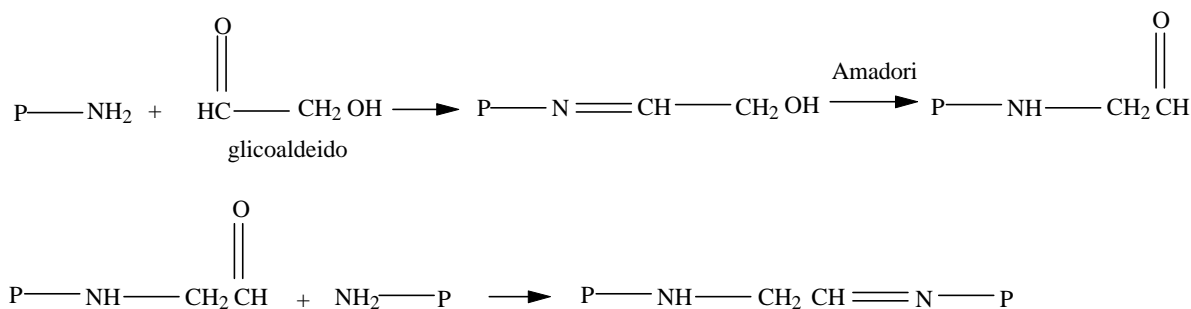


Figura 2.6: Formação da ligação de aldeídos com o colagênio

Alguns dos hidroxialdeídos conhecidos são, além do glicocaldeído, o 3-hidroxi-propionaldeído e o glutaraldeído. A efetividade da ligação destes aldeídos no curtimento, quando comparadas aos demais aldeídos, é bastante superior e as temperaturas de retração obtidas são também mais elevadas. A tabela 2.4 mostra os valores obtidos em tratamentos de pó-de-pele para temperatura de retração (Ts), o total de grupos aminos livres e o percentual de rendimento com alguns dos principais aldeídos (HEIDEMANN, 1993).

Tabela 2.4: Modificações de pó-de-pele com aldeídos

pó-de-pele	Ts (°C)	Grupos aminos livres	% de rendimento
nativo	53	0,325	-
formaldeído (pH 4)	63	0,258	21
formaldeído (pH 8)	84	0,165	49
acetaldeído	67	0,270	17
propionaldeído	56	0,320	0
butiraldeído	55	0,330	0
glicocaldeído	79	0,185	43
3-hidroxi-propionaldeído	80	0,163	50
glutaraldeído	70	0,063	81

O glutaraldeído é hoje um dos aldeídos comercialmente mais importantes na indústria curtidora, seu efeito curtente é muito mais efetivo que o do formaldeído e pode ser empregado tanto em meio ácido quanto alcalino, sendo que seu pico de desempenho em termos de fixação ocorre em pH próximo a sete. A figura 2.7 mostra a reação entre glutaraldeídos cíclicos com os grupos aminos do colagênio (HEIDEMANN, 1993).

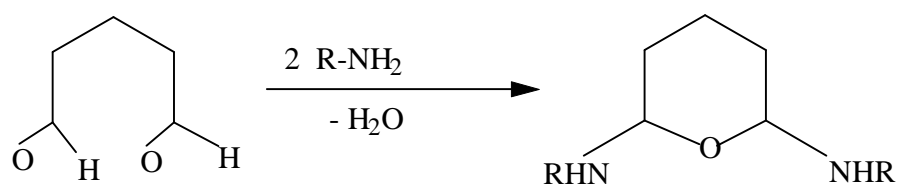


Figura 2.7: Reação de glutaraldeídos cíclicos com o colagênio

A reação de substâncias fenólicas com o colagênio é baseada principalmente na formação de ligações de hidrogênio. Portanto, taninos vegetais, resinas e sintanos podem ter geometria tal para interagir com o colagênio de uma maneira irreversível, mas se a interação é somente ligação de hidrogênio em ambos terminais da ligação cruzada, essa é uma ligação reversível. A figura 2.8 mostra um esquema da formação da ligação de taninos sintéticos com o colagênio e a figura 2.9 mostra um esquema de reação de taninos vegetais com o colagênio.

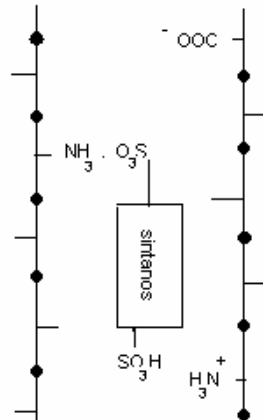


Figura 2.8: Formação da ligação de taninos sintéticos com o colagênio

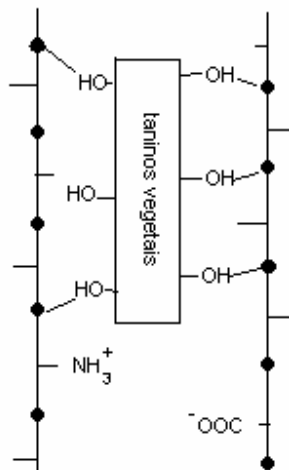


Figura 2.9: Formação da ligação de taninos vegetais com o colagênio

Somente quando essas espécies realizam ligação cruzada entre cadeias de colagênio, sua ligação torna-se efetiva. Taninos recorrentes hidrolisáveis combinados com Al(III) produzem um complexo múltiplo poderoso, devido à alta afinidade do Al(III) por grupos fenólicos. A formação deste complexo e sua interação com o colagênio são mostradas na figura 2.10.

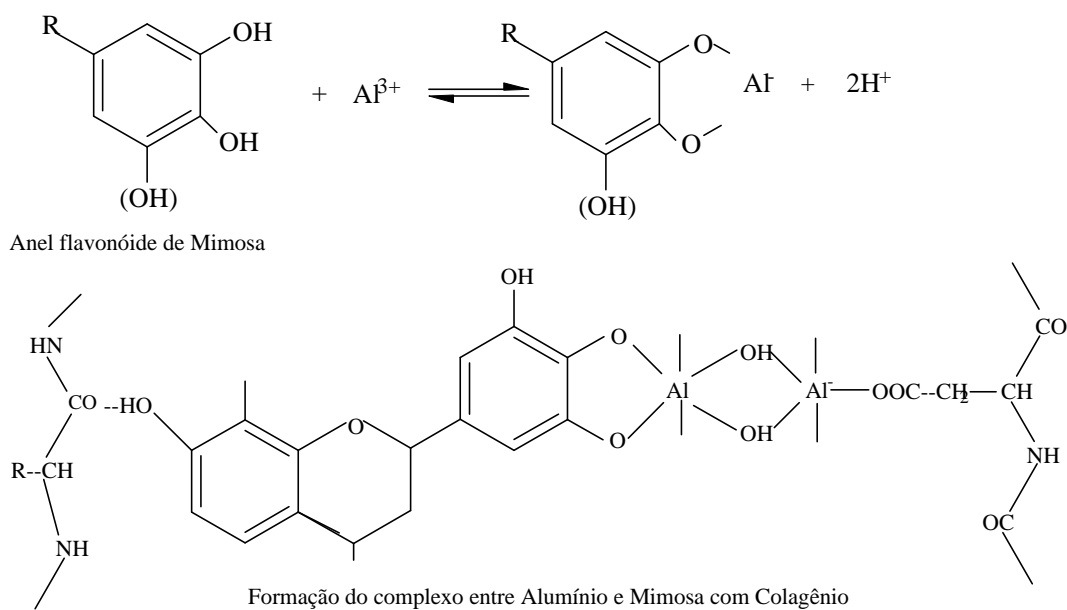


Figura 2.10 Formação do complexo entre Alumínio e tanino vegetal com o colagênio

Ocorrem também ligações cruzadas entre curtentes aldeídicos e taninos vegetais. Estas dependem dos curtentes individualmente, determinando a interação primária com o colágeno. A afinidade do aldeído (agente de reticulação) com o polifenol determina a rigidez da ligação cruzada. O mecanismo de reação entre o colágeno e os polifenóis condensados é uma mistura de ligações de hidrogênio via hidroxilas fenólicas e ligações covalentes.

A teoria propõe que para obter curtimentos de alta estabilidade hidrotérmica é necessário observar algumas regras:

- alta energia de interação entre o colágeno e o composto orgânico primário;
- maximizar a magnitude da interação primária, consistente na minimização do tamanho das espécies moleculares;

- aumentar o grau da estrutura pela fixação do composto orgânico com ligações cruzadas covalentes imobilizantes;
- compostos na ligação cruzada devem ter afinidade mais alta por compostos orgânicos do que por eles mesmos (reação com espécies monoméricas mais rápida do que a formação de cadeias poliméricas) (COVINGTON, 2001).

2.3 Processamento de peles em couros

A transformação de peles, material orgânico putrescível, em couros é feita pelo homem há milhares de anos. Nesse capítulo serão descritas sucintamente, as etapas do processo realizado hoje na indústria curtidora.

2.3.1 Ribeira

São processos mecânicos e químicos de limpeza da pele e de eliminação de substâncias na pele sem interesse no produto final e que podem interferir negativamente nos demais processos de transformação da pele. Além disso, na ribeira mais grupos carboxílicos da pele se tornam ativos de forma a facilitar o curtimento com sais de cromo. Os processos de ribeira são: remolho, depilação, caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel.

2.3.1.1 Remolho

Processo onde, através da ação da água, tensoativos e outros produtos aniônicos, a pele é submetida a uma limpeza. Além disso, no caso da pele ter sido submetida a uma

conservação por salga ou desidratação, o remolho também é muito importante para devolver às peles sua umidade natural.

2.3.1.2 Depilação e Caleiro

Na depilação são empregados sulfetos, aminas e/ou enzimas para remover a camada epidérmica da pele, juntamente com o pêlo e demais materiais queratinosos. Já no processo de caleiro é empregada a cal que possibilita o inchamento osmótico das peles facilitando a limpeza de sua estrutura e os processos mecânicos posteriores.

2.3.1.3 Descarne e Divisão

O descarne é uma operação mecânica realizada com um rolo de facas onde é removida a camada hipodérmica da pele, rica em gordura. Após o descarne, as peles são submetidas a outra operação mecânica chamada de divisão, onde passam através de uma lâmina que corta a pele transversalmente ajustando sua espessura e dando origem a duas camadas de pele conhecidas como flor e raspa.

2.3.1.4 Desencalagem

Na desencalagem empregam-se sais amoniacais, sais ácidos e/ou ácidos orgânicos fracos com a finalidade de solubilizar e remover a cal anteriormente empregada, permitindo que a pele reverta seu estado de inchamento osmótico.

2.3.1.5 Purga

Na purga é realizada uma limpeza enzimática, através da ação de enzima proteolítica que ataca restos de epiderme e outras proteínas globulares.

2.3.1.6 Píquel

Processo onde as peles são preparadas para receber o curtimento. No píquel são empregados ácidos orgânicos e inorgânicos que ionizam ou mascaram os grupos carboxílicos das peles permitindo a penetração dos agentes curtentes minerais. É importante a adição de sal no píquel para evitar o inchamento osmótico das peles.

2.3.2 Curtimento

No curtimento as peles se tornam imputrescíveis através da ação de curtentes minerais, vegetais ou sintéticos. Além disso, após o curtimento as peles já transformadas em couros têm sua estabilidade hidrotérmica profundamente aumentada. A maioria das peles produzidas no Brasil e no mundo são curtidas com sais de cromo, dando origem a um couro curtido de tom azul, mais conhecido como *wet-blue*.

2.3.3 Rebaixamento

É a operação mecânica onde os couros passam por um rolo de navalhas que raspam o couro pelo lado do carnal até que a espessura ideal do couro é atingida. Nessa operação é

originado um resíduo sólido conhecido como farelo de rebaixamento, tal resíduo é classificado como resíduo perigoso classe I segundo ABNT, e a destinação final desse resíduo é um dos problemas mais graves enfrentados pela indústria curtidora.

2.3.4 Acabamento Molhado

São as etapas de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, de processamento dos couros onde os couros são tratados com diversos tipos de produtos químicos a fim de proporcionar-lhes as características desejadas de enchimento, toque, maciez, cor e outras. Ao final do acabamento molhado o couro é chamado de semi-acabado ou *crust*.

2.3.4.1 Neutralização

É a primeira etapa do acabamento molhado, tem por finalidade eliminar o excesso de acidez dos couros curtidos com sais de cromo para facilitar a distribuição dos produtos utilizados posteriormente, já que se tratam de produtos de caráter aniônico. Para tanto, são geralmente empregados sais de ácidos fracos (bicarbonato de sódio, bicarbonato de amônio) e agentes complexantes (polifosfatos ou formiatos).

2.3.4.2 Recurtimento

O recurtimento de couros é uma etapa do processamento cujo principal objetivo é conferir enchimento e deixar o mais uniforme possível as características desejadas de aparência e toque do couro. O recurtimento provê uma base para as operações de tingimento e engraxe, de

uma maneira geral pode ser visto como uma incorporação de massa no interior dos couros (HEIDEMANN, 2003).

Os produtos empregados como recurtentes vão desde aldeídos, passando por *fillers*, taninos sintéticos, taninos vegetais e produtos auxiliares.

O recurtimento devido à sua grande importância nesse trabalho será tratado mais detalhadamente no item 2.4.

2.3.4.3 Tingimento

Processo onde são empregados auxiliares de dispersão e corantes a fim de conferir ao couro sua cor final. No tingimento, além da cor estar correta, é importante que o couro apresente equalização em toda sua extensão e que todas as camadas da pele estejam tingidas.

2.3.4.4 Engraxe

Processo onde são incorporados agentes engraxantes às fibras colagênicas. O engraxe proporciona a maciez e o toque final do semi-acabado, além de aumentar, através da lubrificação das fibras, as resistências físico-mecânicas dos mesmos. No final do processo de engraxe o couro é submetido a um processo de fixação, geralmente com ácido fórmico. Neste processo os sítios catiônicos dos couros são novamente ativados, permitindo a reação dos recurtentes, corantes e engraxantes com o couro.

2.3.5 Secagem

Etapa do processamento de couros onde a umidade é reduzida para aproximadamente 14%. Essa secagem pode ser feita em diversos tipos de equipamentos (secador aéreo, toggling, secador a vácuo, estufa) de forma unitária ou combinada. Na secagem, devido à aproximação das fibras com a saída da água existente entre elas, as reações finais dos recurtentes, óleos e corantes empregados são concluídas.

2.3.6 Pré-Acabamento

Etapa onde o couro é submetido a operações de recondicionamento, amaciamento e lixamento que visam sua preparação para o acabamento.

2.3.6.1 Recondicionamento e Amaciamento

Após a secagem os couros são reconicionados para equalizar e levar a umidade para níveis de 18 a 24% para poderem sofrer a ação mecânica de amaciamento sem que sua estrutura sofra danos. Essa operação mecânica é realizada para que o couro atinja a maciez desejada. De acordo com o grau de amaciamento requerido, escolhe-se o sistema, geralmente por meio de pinos, em máquina conhecida como molissa, ou por meio fulões de batimento a seco.

2.3.6.2 Lixamento

Operação mecânica realizada em rolo com papel de lixa com a granulometria desejada que remove a parte superficial da flor do couro, visando equalizar sua superfície e melhorar a classificação do couro.

2.3.7 Acabamento

O acabamento de couros consiste na etapa onde através da aplicação sucessiva de camadas de preparações líquidas confere-se ao couro características superficiais finais como cor, brilho, lisura, efeitos desejados e resistências. As preparações utilizadas no acabamento são constituídas basicamente de ligantes poliméricos e pigmentos. Durante o acabamento, podem ser realizadas várias operações mecânicas como prensagem, lixamento e polimento.

2.4 A Etapa de Recurtimento de Couros

Devido à impossibilidade de atingir as características desejadas para os mais diversos artigos de couro através do emprego de um curtente único, é necessário utilizar uma gama de recurtentes para alcançar essas características e preparar o couro para ser tingido e acabado. O recurtimento ideal é aquele em que se obtém um couro que se deixe lixar, cheio, de flor firme e fina, mantendo-se assim tanto na região da culatra quanto nos flancos de estrutura mais vazia (GORDON, 2003).

As formulações de recurtimento são baseadas na combinação de taninos sintéticos, taninos vegetais, aldeídos e polímeros. Os taninos sintéticos são baseados em compostos sulfonados aromáticos ou sistemas como acrilatos ou resinas formadas pela polimerização de aminas com aldeídos. Esses recuritentes baseados em acrilatos e resinas poliméricas são os que mais crescem no mercado devido ao seu grande poder de penetração e dispersão, porém seu poder curtente é mínimo, enquanto o glutaraldeído é um agente curtente efetivo que produz couros com boas propriedades de maciez. A tabela 2.5 mostra o efeito de alguns dos principais produtos recuritentes sobre couros curtidos com cromo.

Tabela 2.5: Efeito de recuritentes sobre couros *wet-blue*

Recurtimento com:	Características obtidas
tanino vegetal e sintanos	plenitude, firmeza da flor, toque
curtentes brancos	alvejamento, flor fina, toque
curtentes de cromo	bom tingimento, flor firme, estabilidade ao calor
curtentes poliméricos	maciez, toque, plenitude, fixação do cromo
alumínio/zircônio	estrutura da fibra, flor fina, brilho
curtentes a base de resinas	enchimento seletivo, resistência da flor
dialdeído glutárico	flor fina, estabilidade ao suor

fonte: John, 1998

O controle da quebra da flor é um ponto chave no processo de recurtimento. A produção de couros macios que, ao mesmo tempo mantenham uma quebra fina da flor, requer um enchimento controlado da camada flor para minimizar a diferença entre diferentes regiões dos couros como flancos e culatra aumentando a área de corte do produto final. Pensando em atingir estas propriedades, no início dos anos 60, foram desenvolvidas resinas conhecidas como resinas aminoplásticas (figura 2.11), produto da condensação de formol com produtos aminados de excelente poder de enchimento e firmeza de flor, mas que liberavam formol durante a

secagem do couro no ambiente de trabalho. Para resolver esse problema foram desenvolvidos novos tipos de recurtentes resinosos isentos de formol livre ou combinado, mantendo, ou melhorando as propriedades das referidas resinas aminoplásticas. Assim, foram desenvolvidos produtos conhecidos como resinas acrílicas (figura 2.12), produtos resultantes da polimerização de monômeros acrílicos, e resinas estireno-maleicas (GRAFFUNDER, 2002).

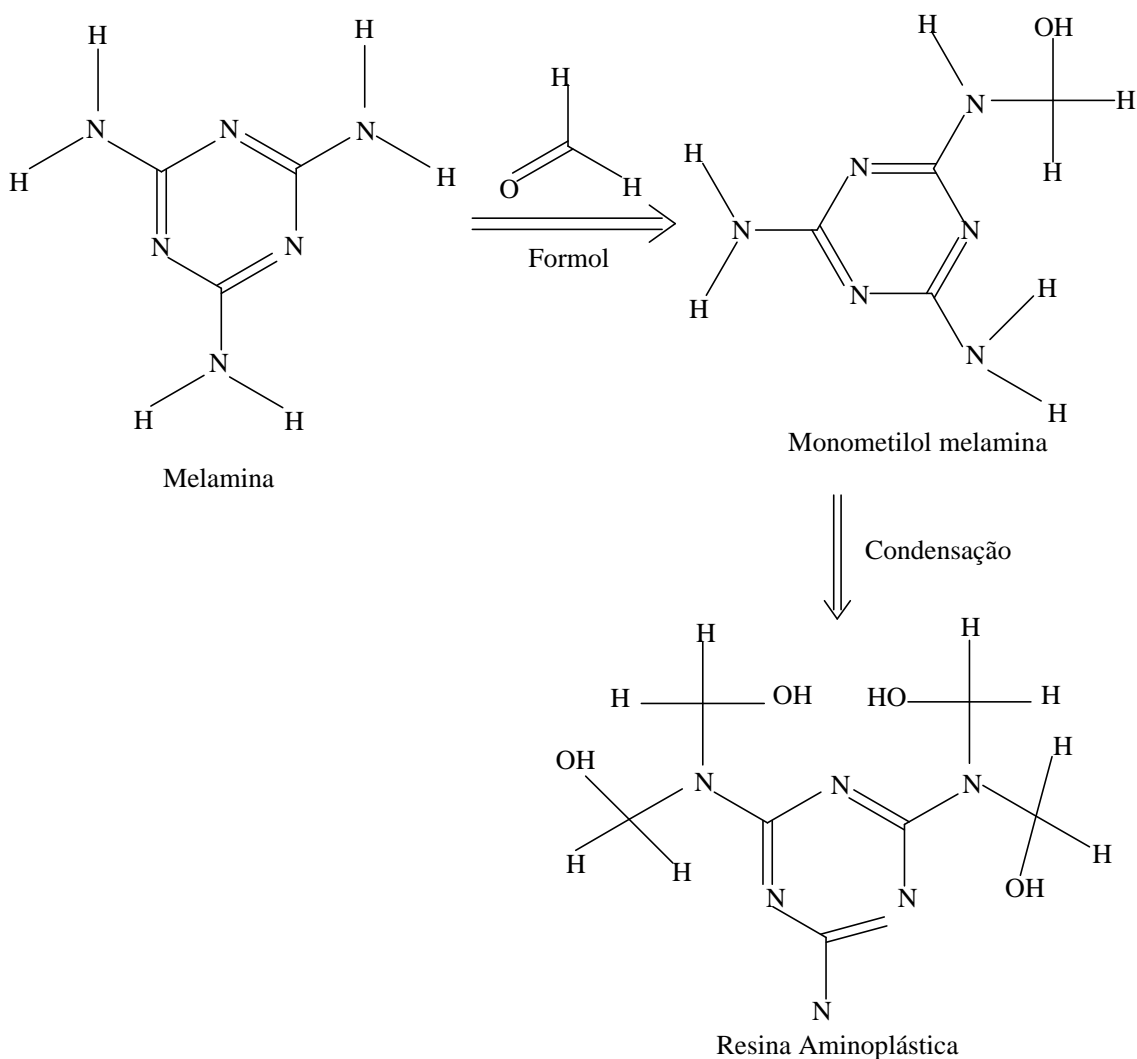
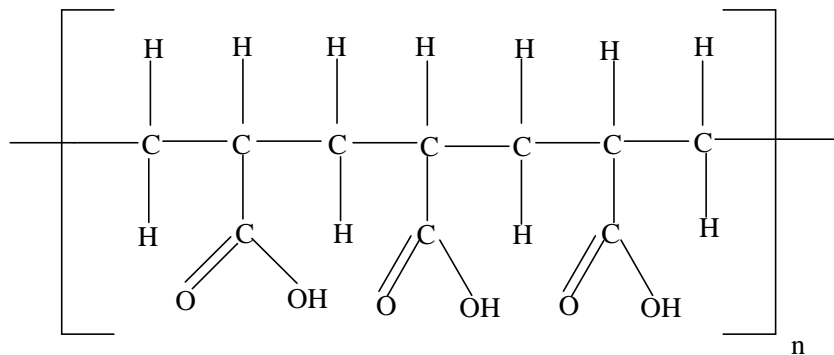


Figura 2.11: Formação de resina aminoplástica



Resina de Ácido Acrílico

Figura 2.12: Resina acrílica a base de ácido acrílico

Outro importante grupo são os recurtentes fenólicos, em sua maioria baseados no ácido fenol-sulfônico com formol ou dihidroxidifenilsulfona (figura 2.13). As principais características dos recurtentes fenólicos são excelente poder de dispersão, solidez à luz e bom enchimento.

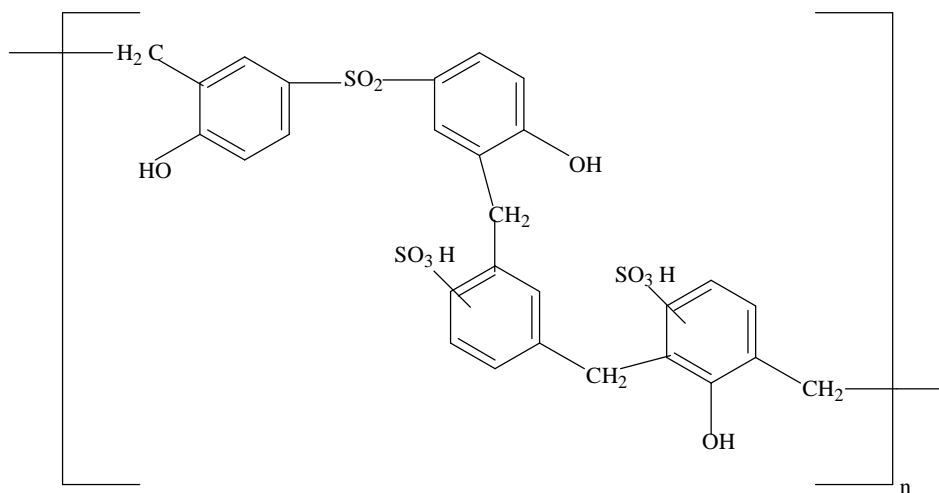


Figura 2.13: Recurtente fenólico

Os compostos derivados fenólicos-uréia-formol são conhecidos como recorrentes resinosos (figura 2.14), possuem grupos sulfônicos e carboxílicos. Esses compostos conferem ao couro compactação da flor, enchimento seletivo, cor clara e bom lixamento.

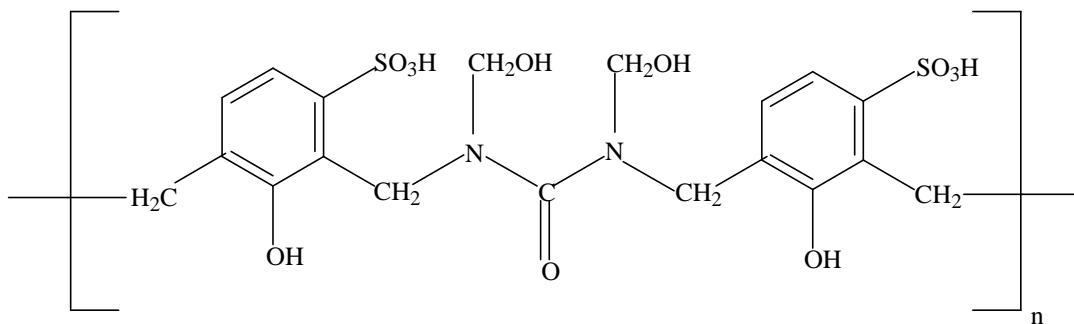


Figura 2.14: Recorrente fenólico-uréia-formol

Compostos naftaleno-sulfônicos são importantes por sua versatilidade, podem ser utilizados como agentes dispersantes de outros recorrentes ou na neutralização e como recorrente quando condensados com outros compostos fenólicos (figura 2.15). Sua principal característica é um efeito mascarante, que provoca um leve descurtimento da flor resultando numa maior fixação de compostos fenólicos e maiores resistências físicas dos couros.

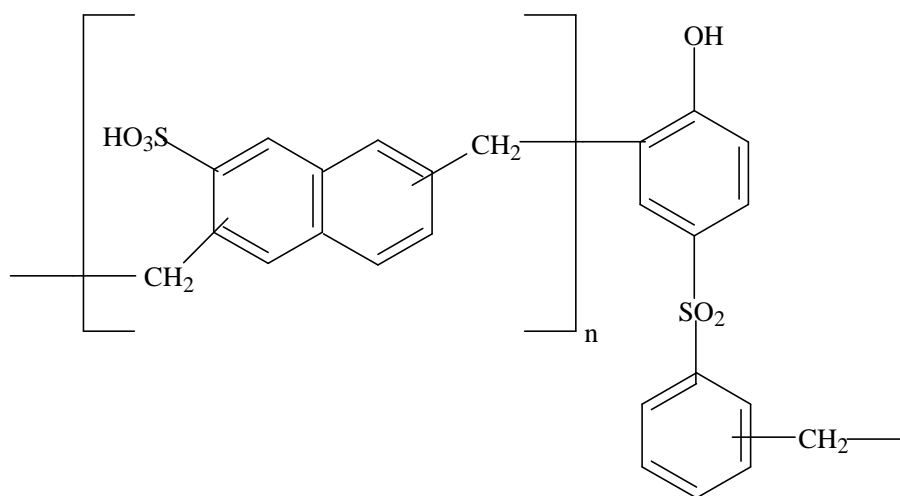


Figura 2.15: Recorrente naftalênico-sulfônico

2.5 Alternativas para destinação do farelo de rebaixamento

O farelo de rebaixamento é um dos maiores problemas dentre os resíduos sólidos provenientes do processamento de couros devido, principalmente, à quantidade gerada. Segundo Teixeira (2001), para cada couro curtido ao cromo são gerados de 3 a 4 kg de farelo de rebaixe com cerca de 50% de umidade e aproximadamente 3,5% de óxido de cromo. O resíduo sólido curtido ao cromo é classificado como resíduos de classe I, ou seja, resíduos considerados perigosos por apresentarem risco à saúde ou ao meio-ambiente conforme a norma ABNT-NBR 10.004, incluindo o farelo de rebaixamento.

A tabela 2.6 apresenta resultados da caracterização do farelo de rebaixe segundo algumas bibliografias.

Tabela 2.6: Caracterização do farelo de rebaixe

Teor (%)	Bibliografia				
	Viero (2000)	Godolphim (2000)	Mahler (1999)	Oliveira (1997)	Soares (1996)
Cr ₂ O ₃	-	2,5	3,89	4,53 - 4,96	4,5
Cr total	-	-	2,66	3,10 - 3,40	-
umidade	56	53,4	51,53	18,7*	36,00**
pH	-	-	3,98	-	3,5
cifra diferencial	-	-	0,65	-	0,5
cinzas	9,66	-	13,14	-	-
C	19,76	45,32	-	45,5	-
H	2,47	5,95	-	6,03	-
N	7,22	16,15	-	16,59	-

* A amostra foi compactada por adição de água e secagem ao ar por 5 dias.

** Amostra seca até peso constante.

As alternativas para tratamento e destino do farelo de rebaixamento são descritas na seqüência.

2.5.1 Deposição em aterros industriais

Atualmente, no Rio Grande do Sul, estes resíduos são depositados em aterros de resíduos industriais perigosos. A maior empresa deste tipo no estado formada por um pool de empresas do setor coureiro-calçadista é a UTRESA – Usina de Tratamento de Resíduos SA, fundada em 1989, com uma área de 30 ha. Apesar do confinamento do material residual em células de uma usina de tratamento, a responsabilidade sobre o passivo ambiental é da empresa geradora.

Conforme dados da UTRESA (1999), os custos para depositar os resíduos nas células do aterro são elevados, variando de R\$15,00 a R\$18,00 por metro cúbico de acordo com o grau de toxicidade do material. Além disso, apesar do uso de soldas especiais das mantas sintéticas de impermeabilização e treinamento da equipe, não há como garantir o eventual aparecimento de rupturas.

2.5.2 Incineração

Segundo Gutterres (1996), o *wet-blue* tem como características um elevado poder calorífico (4.500 kcal/kg), baixo teor de enxofre (menos de 2%) e de cinzas, compostas basicamente por óxidos de cromo. O estudo do *wet-blue* como um potencial material combustível a ser utilizado num processo de incineração deve levar em consideração as condições do processo, as características das cinzas, a recuperação do calor e o impacto ambiental.

Ainda segundo Gutterres (1996), a incineração de cromo trivalente, geralmente, cria condições oxidativas que podem levar à formação de cromo hexavalente. É necessário avaliar a eficiência do processo de incineração do ponto de vista da geração de compostos voláteis perigosos, além de encontrar um aproveitamento do cromo resultante na cinza, evitando seu descarte e contaminação de solos e lençóis freáticos.

Orgilés (1994), em um estudo de recuperação de cromo e energia a partir dos resíduos de couro em incinerador de leito fluidizado, utilizando uma temperatura de 705° C, conseguiu uma redução de volume de 96 a 98%. Conforme Dalla Zen (2001), nesse processo são atendidos quase todos os parâmetros de emissão de gases exigidos pelas normas ambientais, com exceção de dióxido de enxofre.

Oliveira (1997) apresentou um trabalho de caracterização do farelo de couro curtido ao cromo antes e após a queima nas temperaturas de 700, 800, 850 e 900°C com ênfase na concentração de cromo trivalente e hexavalente, visando à combustão completa e a maior redução de massa.

Atualmente, a inexistência de controle para as emissões atmosféricas e uma flexibilização da legislação impede o licenciamento de incineradores de resíduos industriais no RS, o que não significa que vários trabalhos buscando a otimização do processo de incineração para uso de resíduos de curtumes não sejam realizados.

Godinho et al. (2003) descrevem uma unidade piloto para incineração dos resíduos das empresas do setor coureiro-calçadista caracterizada por conduzir a destruição dos resíduos orgânicos em etapas de gaseificação e combustão combinadas, com o aproveitamento do calor gerado em contracorrente. A etapa de gaseificação ocorre em um reator operando em quantidades estequiométricas de ar, com a secagem do resíduo, a quebra das moléculas maiores, a formação dos agentes gaseificantes e a gaseificação de parte do carbono fixo. A etapa seguinte, de oxidação, ocorre em um reator com injeção de ar secundário e terciário para a completa oxidação dos hidrocarbonetos e gases combustíveis, gerados na gaseificação, com ar em excesso.

2.5.3 Processos de descromagem

Brown et al. (1986) realizaram um estudo de descromagem dos resíduos de couro com ácidos hidroxâmicos, conhecidos pela característica de formar complexos coloridos com metais de transição, sendo alguns solúveis e outros insolúveis. No processo de descromagem, o resíduo foi tratado com uma solução a 2% de ácido por 36h, sendo ao final filtrado. O filtrado contém o cromo complexado e o complexante não consumido. O colágeno resultante foi dissolvido em uma mistura de ácidos e depois analisado quanto ao teor de cromo. Quando se utilizou ácido benzohidroxâmico obteve-se extração de 67% de cromo e recuperação de 90% de complexante, com um teor de cromo remanescente no colágeno de 1700 ppm.

Cot et al. (1999) estudaram o isolamento das proteínas contidas no resíduo de couros *wet-blue* pela ação de peroxocromatos, baseados na oxidação de Cr(III) a Cr(VI) em condições alcalinas. Esse processo produz gelatinas com bom rendimento e qualidade e o conteúdo residual

de cromo pode ser eliminado por técnicas de ultrafiltração, osmose reversa ou por resinas trocadoras de íons.

Mahler (1999) realizou experimentos de descromagem oxidativa da serragem de rebaixadeira em bateladas em um reator de aço inoxidável. No estudo, o resíduo passou por prévia basificação através da adição de carbonato de sódio para, a seguir, ser descromado pela adição do produto lixiviante oxidativo, peróxido de hidrogênio ou perborato de sódio. No experimento foram estudadas as concentrações de basificante e lixiviante, os tempos de basificação e descromagem, a temperatura de descromagem, a pressão e a granulometria do resíduo. A análise dos resultados do experimento levou a concluir que ambos agentes lixiviantes têm propriedades descromantes. A concentração residual de cromo na proteína resultante da descromagem com peróxido de hidrogênio é influenciada, na ordem, pela granulometria do resíduo, pela concentração de lixiviante, pelo tempo de basificação, pela pressão e pela concentração de basificante. Já para o perborato de sódio a concentração residual de cromo na proteína é influenciada, na ordem, pela concentração de lixiviante, pela pressão, pela granulometria do resíduo, pelo tempo de descromagem, pela temperatura, pelo tempo de basificação e pela concentração de basificante. Nesse processo as reações envolvidas estão representadas na figura 2.17. O experimento revelou que entre os tipos de lixiviantes utilizados, o perborato de sódio apresentou melhor desempenho. A remoção de cromo do farelo de rebaixamento alcançou níveis de 99%, resultando em uma proteína de boa consistência e coloração branca, com teor de cromo residual de 237 ppm.



Figura 2.17: Reações envolvidas no processo de descromagem

2.5.4 Hidrólise do farelo de rebaixamento

Segundo Gutterres (1996), a separação e recuperação de cromo e proteínas através da hidrólise tem se mostrado uma importante alternativa para o tratamento do farelo de rebaixamento. Heidemann (1992) afirmou que com a hidrólise alcalina, que consiste da adição de um hidróxido ao resíduo sob aquecimento, pode-se extrair gelatina somente até uma quantidade limitada. Porém, esse processo pode ser otimizado com a utilização de enzimas proteolíticas.

As enzimas proteolíticas catalisam a quebra das ligações peptídicas e aceleram a velocidade da reação. Estas enzimas consistem da classe das hidrolases, sub-classe das peptidases, constituindo uma grande família dividida em grupos conforme a posição onde a ligação peptídica é rompida (BEYNOM, 1989).

Taylor (1990) estudou o processo de hidrólise enzimática do farelo de rebaixamento utilizando uma protease comercial ativa em pH alcalino. Devido à insolubilidade do cromo em pH elevado, a enzima pode solubilizar a proteína sem solubilizar o cromo. No experimento, foi utilizada cal para corrigir o pH e foi obtida uma decomposição de aproximadamente 75% do farelo com um teor de cromo inferior a 4,5%, sugerindo que o hidrolisado pode ser utilizado em fertilizantes e na indústria de cosméticos. Em estudo posterior, Taylor (1991) avaliou o uso de

outros agentes alcalinizantes. Os agentes alcalinizantes testados foram óxido de magnésio isolado ou em combinação com hidróxido de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio. A conclusão do trabalho mostra que o óxido de magnésio, isolado ou em combinação, aumenta a eficiência da solubilização das proteínas e reduz a quantidade de enzima necessária, tornando o tratamento mais barato.

Taylor et al. (1992) caracterizaram os produtos de hidrólise enzimática obtidos pelo farelo de três diferentes curtumes. Foram analisados o teor de matéria volátil, cinzas, cálcio, magnésio, cromo, nitrogênio total e gordura das amostras de farelo e o hidrolisado foi analisado pelos parâmetros nitrogênio, sólidos totais e cinzas. Para alcançar uma ótima solubilidade do farelo, foi desenvolvido um pré-tratamento para cada farelo. Após liofilização, o hidrolisado foi analisado quanto ao teor de nitrogênio, cinzas e aminoácidos. Num experimento onde foi utilizado 3% de enzima em três alimentações durante 3h a uma temperatura de 67-69°C e separação do hidrolisado da torta de cromo, obteve-se um hidrolisado protéico com teor de cromo inferior a 1 ppm. Os resultados obtidos sugerem não haver modificação dos aminoácidos durante o processo.

Taylor et al. (1993) estudaram o efeito das variáveis de processo no conteúdo de cinzas da proteína gelatinizável extraída e no produto hidrolisado em um processo de tratamento em duas etapas. Na primeira etapa foi recuperada a proteína gelatinizável, utilizando óxido de magnésio sozinho ou combinado com hidróxido de sódio a 70°C sob agitação por 6h. Após filtração para separação da proteína gelatinizável, de massa molar mais alta, foram novamente adicionados água e um surfactante não-iônico ao resíduo remanescente e a mistura foi agitada

por 1,5h a 70-72°C. Então, o pH foi corrigido com óxido de magnésio e a enzima foi adicionada, permanecendo sob agitação por 3,5h e após foi separado o hidrolisado protéico e a torta de cromo. O hidrolisado protéico resultante apresentou uma distribuição de massa molar entre 10.000-20.000 Da. Verificou-se que um aumento na concentração de hidróxido de sódio leva a um aumento no teor de cinzas e sólidos totais da proteína gelatinizável e do hidrolisado.

Segundo Brown et al. (1994), o valor de mercado dos resíduos protéicos depende do tamanho molecular dos fragmentos obtidos, da conformação e da estabilidade térmica, fatores importantes na determinação do uso potencial deste material. Em seus experimentos, os fragmentos de proteína foram extraídos com óxido de magnésio sozinho ou em combinação com hidróxido de sódio, hidróxido de potássio, carbonato de sódio ou carbonato de potássio. Os resultados indicam uma larga dispersão de massa molar em todas as amostras.

Taylor et al. (1995) estudaram o efeito da deionização nas propriedades da proteína recuperada de resíduos sólidos de curtume, as quais são submetidas a um tratamento em uma coluna trocadora de íons para reduzir o teor de cinzas. O teor de cinzas do produto final é função do tratamento alcalino empregado e da composição original do resíduo que está sendo tratado, segundo Taylor em trabalhos anteriores. Neste trabalho, foi verificado que a deionização da proteína reduz o teor de cinzas e que as propriedades físicas medidas apresentam resultados superiores na proteína deionizada, devido ao seu maior grau de purificação.

Taylor et al. (1998) realizaram um estudo das propriedades funcionais dos produtos de hidrólise. A gelatina de grau técnico tem muitos usos comerciais, como preparação de

adesivos, cosméticos, agentes encapsulantes e flocculantes, de acordo com suas propriedades. Taylor avaliou a capacidade de gelificação, adesividade, capacidade de formar emulsão, espuma e de absorver água e óleo da proteína. Na comparação dos resultados obtidos com uma gelatina comercial, os resultados obtidos foram bons na maior parte dos resultados. Observou-se que a adesividade foi comparável com a gelatina comercial, a capacidade de formar emulsão da proteína foi menor do que a gelatina comercial, enquanto a absorção de óleo e a capacidade de formar espuma foram maiores.

Taylor et al. (1999) realizaram modificações químicas nos produtos protéicos isolados dos resíduos de couro curtidos e avaliaram a influência em suas propriedades funcionais. As amostras foram modificadas com glutaraldeído, glioxal e carboimida e comparadas com gelatina comercial modificada similarmente. O glutaraldeído demonstrou ser um eficiente *crosslinker*, com 2% obteve-se um gel que não funde a 70°C e que aumenta a capacidade de formar espuma e a estabilidade da proteína. A modificação com glioxal não aumentou a capacidade de formação de espuma e não produziu o mesmo efeito na formação de gel e no ponto de fusão, porém aumentou a sua estabilidade, proporcionou melhores propriedades adesivas e aumentou a capacidade de emulsificação. A carboimida produziu um efeito similar ao glioxal na formação de gel, aumentou o ponto de fusão da gelatina comercial e não produziu nenhum efeito no ponto de fusão da proteína extraída de resíduos. Além disso, a carboimida diminuiu a formação de espuma e a propriedade adesiva, mas aumentou a capacidade de emulsificação da proteína.

Taylor et al. (2000) demonstraram uma preparação comercial de tripsina que provou ser efetiva na decomposição dos resíduos de couro e satisfatória em termos de custos. Em seus experimentos conduzindo a reação a 70°C, onde a atividade enzimática é quase mínima, poderia ser obtida uma gelatina de melhor qualidade usando-se uma concentração de enzima em torno de 0,25%. De acordo com a concentração de enzima podem ser obtidos produtos diferentes em termos de massa molar, maiores concentrações de enzima rendem produtos com menor massa molar.

Cabeza et al. (1999 a) estudaram o uso da gelatina isolada dos resíduos de couro curtido como um produto encapsulante. Na comparação de um experimento de encapsulamento com a gelatina isolada dos resíduos curtidos e com a gelatina comercial, observou-se repetibilidade entre ambos. A análise granulométrica mostrou que as partículas das diferentes amostras têm tamanho similar e a análise microscópica mostrou uma tendência de agregação das partículas da gelatina isolada.

Nogami et al. (2000) avaliaram o uso da proteína recuperada dos resíduos de couro como suplemento alimentar para tilápias *Oreochromis niloticus*. A proteína recuperada apresentou cromo na concentração de 300mg/kg. O tamanho médio, massa e bioconcentração de cromo foram comparados com tilápias de controle durante um período de 2 anos e 2 meses. A cada período de 60 dias, o tamanho e a massa eram medidos e a concentração de cromo nas fezes, água, tecido muscular e vísceras foi determinada por espectrofotômetro de absorção atômica. A concentração média inicial de cromo na alimentação foi de 4 mg/kg, aumentando

para 6,4 mg/kg após sete meses e para 300 mg/kg após 16 meses. Uma diferença entre os dois grupos de tilápias só foi observada após o décimo sexto mês quando a dosagem foi máxima.

Taylor et al. (1998, parte I e parte II) realizaram estudos de hidrólise em planta piloto utilizando o processo em duas etapas. Na primeira etapa, após tratamento com 500% de água, 0,1% de surfactante e 6% de óxido de magnésio sobre a massa da serragem a 72°C por seis horas, foram geradas duas correntes, sendo a primeira chamada de proteína gelatinizável e outra corrente residual. Na segunda etapa, a corrente residual foi tratada com 200% de água, 0,1% de surfactante, 0,0125% de protease alcalina e 2% de óxido de magnésio a 72°C por noventa minutos, gerando uma corrente denominada proteína hidrolisada e uma torta de cromo. Essa torta de cromo foi dissolvida com ácido sulfúrico e depois o cromo foi precipitado com hidróxido de sódio.

Cabeza et al. (1999 b) trabalharam na recuperação de resíduos de pele de ovinos, isolando a proteína, e no reciclo do cromo. Ficou demonstrada a possibilidade de reutilizar esse cromo no processo de curtimento, através de experimentos onde peles de ovelhas foram curtidas com sulfato de cromo comercial e com o resíduo recuperado. As análises químicas do *wet-blue* e testes físicos realizados no couro na etapa de *crust* mostraram não haver diferenças significativas entre os mesmos.

Ribeiro (1995) realizou experimentos de hidrólise enzimática do farelo de rebaixamento utilizando uma protease. Os fatores granulometria, concentração de basificante, tempo de basificação, concentração de enzima, tempo de incubação e temperatura foram analisados através de um projeto de experimentos fatorial fracionado buscando uma solução

protéica de baixo teor de cromo. O resultado do experimento foi uma solução protéica com teor de cromo inferior a 0,56 ppm quando foi utilizado farelo de rebaixamento cominuído, 8% de hidróxido de cálcio como basificante por 60 minutos e 5 horas incubação a 60°C.

Chen et al. (2001) propuseram modificações da proteína hidrolisada para obter um produto de maior distribuição de massa molar e que pudesse ser utilizado na etapa de recurtimento de couros. Nesses experimentos mostrou que um tratamento com 12% de glutaraldeído a 50°C por uma hora gerou uma proteína modificada com distribuição de massa molar maior. Além disso, experimentos de recurtimento sobre wet-blue utilizando 12% de proteína modificada com glutaraldeído mostraram um acréscimo de espessura no couro de 4,7% em comparação com a proteína não-modificada e que, enquanto a proteína não-modificada foi removida na lavagem, 52% da proteína modificada ficou retida ou absorvida pelo couro.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos os materiais, produtos químicos e equipamentos utilizados nos experimentos, bem como os métodos utilizados e determinações analíticas.

3.1 Materiais e Equipamentos

3.1.1 Colagênio Hidrolisado

Nos experimentos de recurtimento de couro com proteína hidrolisada foi utilizado colágeno hidrolisado fornecido pela empresa alemã Protein Trading. O colágeno hidrolisado foi obtido por hidrólise enzimática a partir de resíduos de couro e suas características encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1: Características do colagênio hidrolisado

Aparência	pó branco ou bege
Odor	neutro
cinzas	< 2,0%
matéria seca	94 - 98%
pH (5% em água)	5,0 - 6,0
proteína (Kjedahl)	92 - 96%
solubilidade	solúvel em água fria

3.1.2 *Wet-Blue*

Nos experimentos de recurtimento foi utilizado couro *wet-blue* do grupo Bertin, sendo que os couros foram processados na unidade de Lins – SP. Foram utilizados dois couros inteiros da raça zebu. A caracterização dos couros *wet-blue* utilizados está na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Caracterização dos couros *wet-blue*

Espessura	1,0 - 1,2 mm
teor de óxido de cromo	4,3%
pH do extrato aquoso	3,3
cifra diferencial	0,45
teor de cálcio	0,08%
substâncias extraíveis em diclorometano	0,40%

3.1.3 Pó-de-pele

Pó-de-pele é produzido há mais de cem anos para analisar a capacidade tanante de extratos vegetais. Nestas determinações uma solução de tanino é filtrada enquanto passa por um leito de pó-de-pele ou a solução tanante com pó-de-pele é agitada e depois filtrada, sendo a substância tanante determinada pela diferença de massa de sólidos da solução. O pó-de-pele é obtido a partir de peles verdes que são intensamente lavadas, cortadas em pedaços de meio metro quadrado, descarnadas e divididas a menos de 1,5 mm de espessura. Depois são lavadas novamente com água destilada, levemente curtidas com cromo por algumas horas a temperaturas amenas ou não-curtidas, secas, cortadas em pequenos pedaços e finalmente moídas em um pó fino e volumoso. O pó-de-pele é *standard*, principalmente quanto às suas características de absorção (HEIDEMANN, 2003).

Nos experimentos realizados para determinar a capacidade de interação da proteína hidrolisada modificada foi utilizado pó-de-pele fornecido pelo FILK (*Forschungsinstitut*

für Leder und Kunststoffbahnen gGmbH Freiberg). As características do pó-de-pele de Freiberg são mostradas na tabela 3.3

Tabela 3.3: Caracterização do pó-de-pele de Freiberg

pH	5,2 - 5,6
teor de óxido de cromo	< 0,5%
teor de cinzas	< 0,9%

3.1.4 Curtentes Utilizados para Modificar o Colagênio Hidrolisado

Para estudar e avaliar as modificações da proteína hidrolisada, bem como para avaliar os processos de recurtimento com a proteína hidrolisada, foram utilizados alguns curtentes comerciais. A descrição destes produtos é mostrada na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Curtentes utilizados nos experimentos de recurtimento com hidrolisado protéico

Produto	Descrição
Relugan® GT-50% (BASF)	solução curtente de glutaraldeído a 50%
Relugan® GTW (BASF)	curtente a base de glutaraldeído modificado a 43%
Weibull® (Tanac)	curtente vegetal de extrato de mimosa a 72%
Sulfato de Alumínio (Quimisa)	curtente mineral de alumínio a 53%

3.1.5 Outros Produtos Utilizados no Recurtimento

Para verificar o comportamento dos couros recurtidos com formulações de acabamento molhado com proteína hidrolisada modificada foram utilizados outros produtos nos

experimentos de recurtimento, como óleo de engraxe, corante e neutralizantes. A descrição destes produtos é mostrada na tabela 3.5.

Tabela 3.5: Produtos utilizados nos experimentos de recurtimento em formulações de acabamento molhado

Produto	Descrição
Ácido Fórmico (BASF)	ácido orgânico utilizado para fixar os produtos utilizado no recurtimento
Formiato de Sódio	sal solúvel em água empregado como neutralizante
Bicarbonato de Sódio	sal solúvel em água empregado como neutralizante
Lipoderm® Licker LA-GP (BASF)	engraxante a base de óleo de peixe sulfitado desodorizado, óleos naturais sulfatados e fosfolipídeos
Lurazol® Preto MFK (BASF)	corante em pó preto aniônico

3.1.6 Equipamentos Utilizados

Os principais equipamentos utilizados nos experimentos foram:

Cromatógrafo de Permeação em Gel LDC Analytical, modelo Constametric 3200 com duas colunas empacotadas de PEO reticulado e detector de índice de refração

Espectrofotômetro Gretag Macbeth CE2180

Fulões de vidro de bancada com controlador de velocidade de rotação e temperatura

Sistema de filtração para tratamento do pó-de-pele

Aparelho para medir força da flexão Softometer KWS basic 2000 Wolf-Messtechnik GmbH

Medidor de Espessura e Compressibilidade PL60 Wolf-Messtechnik GmbH

Dinamômetro EMIC modelo DL

3.2 Métodos de Preparação das Amostras

Para possibilitar a realização dos experimentos de recurtimento foram preparadas amostras de couro e agentes de recurtimento como descritos a seguir.

3.2.1 Preparação e Caracterização de Colágeno Hidrolisado Modificado

Foram preparadas as seguintes soluções para testes de recurtimento:

- Solução aquosa de colágeno hidrolisado a 10% em massa;
- Solução aquosa de colágeno hidrolisado a 10% em massa modificada com 12% de glutaraldeído (Relugan® GT-50% e Relugan® GTW);
- Solução aquosa de colágeno hidrolisado a 10% em massa modificada com 10% de sulfato de alumínio;
- Solução aquosa de colágeno hidrolisado a 10% em massa modificada com 20% de extrato vegetal de acácia.

As soluções foram preparadas por agitação a 50° C por 1h. A quantidade de glutaraldeído foi baseada em pesquisa anterior de Chen et al. (2001) descrita no capítulo 2. As modificações com os demais curtentes foram submetidas às mesmas condições de tempo e temperatura. As quantidades de sulfato de alumínio e de tanino de acácia foram baseadas no que se utiliza, geralmente, nos processos convencionais de recurtimento.

O objetivo da modificação do colágeno hidrolisado com estes curtentes é, primeiramente, aumentar a massa molar do colágeno hidrolisado para que o mesmo possua poder curtente e de enchimento. Outro objetivo dessas modificações é criar pontos de ligação entre o colágeno hidrolisado e o colágeno do pó-de-pele ou do couro wet-blue, já que os produtos utilizados são capazes de estabelecer ligações cruzadas.

Para avaliar o resultado dos diferentes tratamentos químicos foi verificada a distribuição da massa molar dos produtos obtidos nas soluções por cromatografia aquosa de permeação em gel ou GPC aquoso (*aqueous gel permeation chromatography*) em equipamento do Instituto de Química da UFRGS. Cromatografia de permeação em gel é uma técnica de separação muito utilizada na análise de massa molar de polímeros. O gel apresenta porosidade variável e sítios ativos que promovem a distribuição das moléculas entre a fase móvel e estacionária, este processo ocorre devido a interações físico-químicas e massa molar. Segundo Guardachone *et al.* (2005), as moléculas com tamanho superior são primeiramente excluídas por apresentarem menor envolvimento com o gel, enquanto moléculas de tamanho inferior são retidas permanecendo por período maior em contato com a superfície do gel. As amostras de hidrolisado protéico modificado foram dissolvidas na proporção de 1 mL em 100 mL de água destilada previamente fervida, então 1 μ L de cada amostra em duplicata foi injetada no equipamento de GPC numa vazão de 1 mL/min.

3.2.2 Recurtimento de Pó-de-pele com Colágeno Hidrolisado Modificado

A fim de verificar a capacidade de interação do colágeno hidrolisado com a proteína de couro no estado mais natural e padrão possíveis, foram conduzidos experimentos com pó-de-

pele. Nesses experimentos aproximadamente 1,1 g de pó-de-pele foram submetidos a um tratamento com 200 mL de solução aquosa de colágeno hidrolisado (modificado) a 50°C por 10 min sob agitação. Num segundo momento, essa dispersão de pó-de-pele com colágeno hidrolisado modificado foi submetida a um processo de filtração a vácuo, dando origem a tortas circulares de pó-de-pele recurtido. Esses tabletes foram secos sob um peso de 500g, primeiramente ao ambiente e posteriormente em dessecador até massa constante, pesados e foram medidos, quanto ao seu diâmetro e espessura, em 3 pontos diferentes com um paquímetro.

3.2.3 Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

Pedaços de couro bovino *wet-blue* (10,0 cm x 10,0 cm) rebaixado para 1,0 a 1,2 mm, foram cortados de dois meios couros (I e II) de uma mesma pele animal e foram marcados de acordo com a região de onde foram cortados. Os experimentos foram conduzidos em fulões de vidro de bancada com 4 pedaços de couro em cada experimento, sendo que em todos os experimentos 2 pedaços foram tirados do meio I e outros 2 pedaços do meio II com o cuidado para que não ficassem em regiões muito próximas. A figura 3.1 mostra como foram cortados e marcados os meios couros.

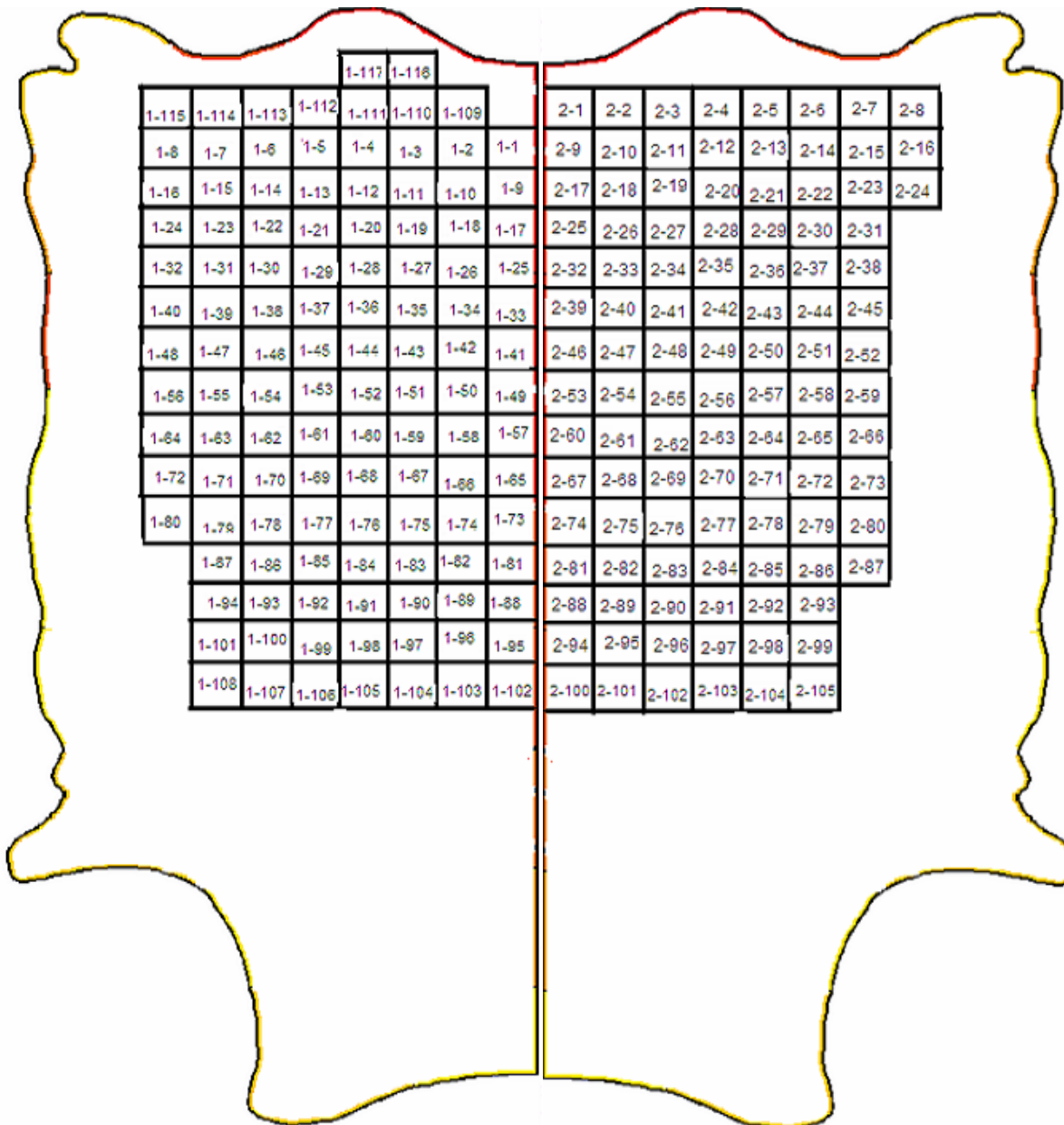


Figura 3.1: Amostragem dos meios couros I e II utilizados nos experimentos de recurtimento em pedaços de couro

A quantidade de produtos químicos utilizados foi baseada na massa dos couros. Na experiência 1, os pedaços de couro foram lavados com 600% de água por 1h e o pH do banho foi determinado. Depois as amostras foram neutralizadas com pH final de 5.5 em 400% de banho com 1,5% de formiato de sódio e 1% de bicarbonato de sódio. As amostras foram novamente lavadas com 600% de água por 5 min. Na etapa de recurtimento, foi utilizada a quantidade de 16% em massa da solução de colágeno hidrolisado modificado em 400% de água por 2h. O pH final do processo foi ajustado para 3,8 com 1,5% de ácido fórmico por 1h. A formulação empregada no experimento 1 é mostrada na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 1

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água			
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio	60	35	5,5
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água		35	
	16	Produto em teste	120		
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60	com aquecimento	3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

Outros experimentos foram conduzidos introduzindo outras variáveis no processo a seguir: tingimento, engraxe e extrato de acácia no recurtimento.

A etapa de engraxe foi introduzida na formulação do experimento 2 entre as etapas de recurtimento e fixação, com o aquecimento progressivo do banho até 50°C, adição de 6% de óleo de engraxe e 1 hora adicional de processamento. A formulação do experimento 2 é mostrada na tabela 3.7.

Tabela 3.7: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 2

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água	60	35	5,5
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio			
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água	120	35	
	16	Produto em teste			
Engraxe	6,0	Lipoderm Licker LA-GP	60	aquecimento 50	
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60		3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

No experimento 3, além da introdução da etapa de engraxe, foi adicionado 10% de tanino de acácia no recurtimento por 1 hora para verificar a interação entre o complexo colágeno-aldeído com curtentes vegetais. A adição de tanino de acácia ocorreu após a adição de hidrolisado protéico modificado. A formulação de recurtimento do experimento 3 é mostrada na tabela 3.8. Já no experimento 4, os couros *wet-blue* foram submetidos ao processo de recurtimento com hidrolisado protéico modificado seguido da adição de 10% de tanino de acácia, porém sem a etapa de engraxe, conforme tabela 3.9.

Tabela 3.8: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 3

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água	60	35	5,5
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio			
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água	120	35	
	16	Produto em teste			
	10	Weibull			
Engraxe	6,0	Lipoderm Licker LA-GP	60	aquecimento 50	
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60		3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

Tabela 3.9: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 4

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água			
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio	60	35	5,5
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água		35	
	16	Produto em teste	120		
	10	Weibull	60		
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60		3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

No experimento 5 foi introduzida uma etapa de tingimento que consistiu da adição de 3% de corante preto e 1 hora adicional de processo antes da fixação do recurtimento com ácido fórmico para verificar a influência dos hidrolisados protéicos modificados na cor do couro. A formulação de recurtimento do experimento 5 é mostrada na tabela 3.10.

Tabela 3.10: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 5

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água			
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio	60	35	5,5
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água		35	
	16	Produto em teste	120		
Tingimento	3,0	Lurazol Preto MFK	60		
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60	com aquecimento	3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

A tabela 3.11 mostra a formulação de recurtimento do experimento 6 onde, além do recurtimento com a solução de hidrolisado protéico em teste, os couros *wet-blue* foram submetidos a uma etapa de engraxe e uma etapa de tingimento.

Tabela 3.11: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 6

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água			
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio	60	35	5,5
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água		35	
	16	Produto em teste	120		
Tingimento	3,0	Lurazol Preto MFK	60		
Engraxe	6,0	Lipoderm Licker LA-GP	60	aquecimento 50	
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60		3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

No experimento 7 os couros *wet-blue* foram submetidos a todas as variáveis de processo introduzidas anteriormente. Além do recurtimento com a solução de hidrolisado protéico em teste, os couros *wet-blue* foram submetidos a uma etapa de engraxe, uma etapa de tingimento e a adição de tanino de acácia no recurtimento, conforme é mostrado na tabela 3.12.

Tabela 3.12: Formulação de recurtimento utilizada no experimento 7

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	600	Água	60	35	
		ESGOTAR			
Neutralização	400	Água			
	1,5	Formiato de Sódio			
	1,0	Bicarbonato de Sódio	60	35	5,5
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	400	Água		35	
	16	Produto em teste	120		
	10	Weibull	60		
Tingimento	3,0	Lurazol Preto MFK	60		
	6,0	Lipoderm Licker LA-GP	60	aquecimento 50	
Fixação	1,5	Ácido Fórmico (1:10)	60		3,8
		ESGOTAR/LAVAR			

Cada experimento foi composto por um conjunto de testes: (1) prova em branco (sem a etapa de recurtimento); (2) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico; (3) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico modificado com aldeído Relugan® GT-50%; (4) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico modificado com aldeído Relugan® GTW; (5) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio.

As amostras de couro recurtidas foram secas em secador de couros industrial a vácuo a 50°C por 2 min e penduradas no secador aéreo e, então, avaliadas.

3.2.4 Recurtimento em Escala Piloto de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

Tiras de couro bovino *wet-blue* (aproximadamente 90,0 cm x 25,0 cm) rebaixado para 1,0 a 1,2 mm, foram cortadas de dois meios couros (I e II) de uma mesma pele animal e foram

marcadas de acordo com a região de onde foram cortadas. Os experimentos foram conduzidos em fulões de inox com duas tiras de couro em cada experimento, sendo que em todos os experimentos uma tira foi cortada do meio I e outra foi cortada do meio II com o cuidado para que não ficassem em regiões muito próximas. A figura 3.2 mostra como foram cortados e marcados os meios couros.

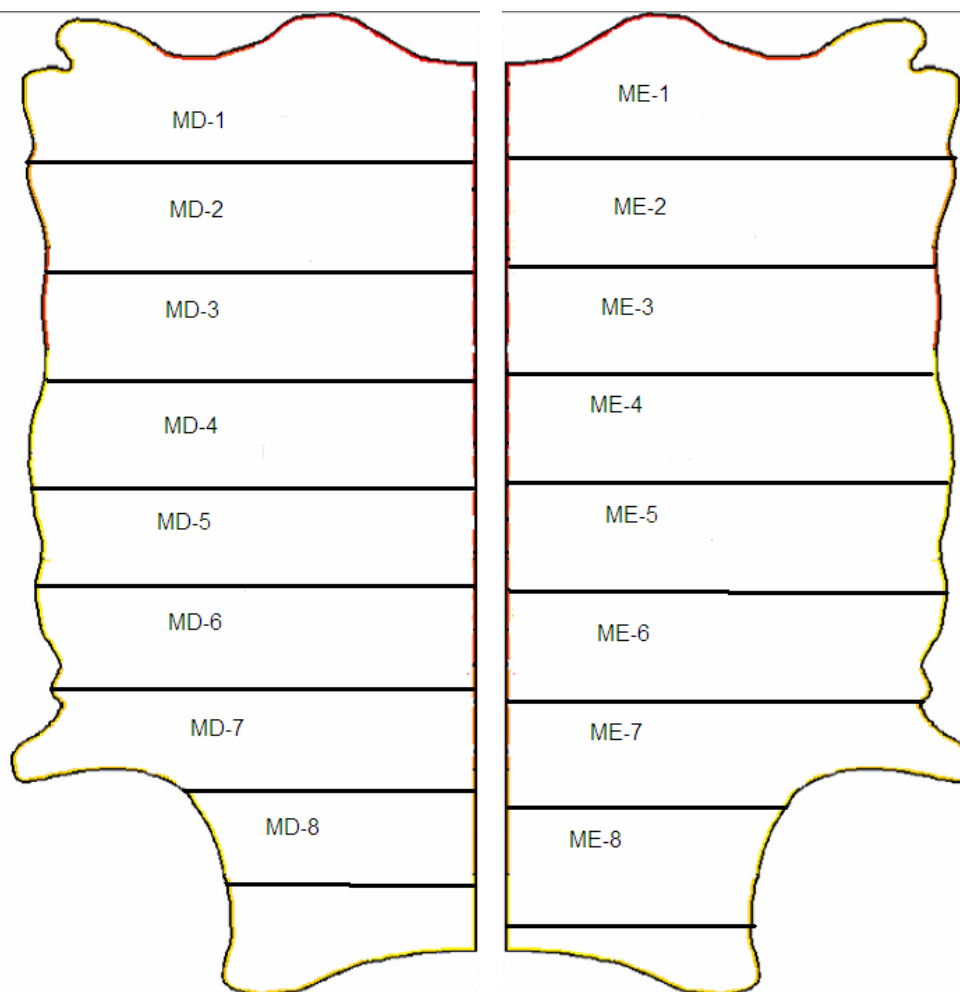


Figura 3.2: Amostragem dos meios couros direito e esquerdo utilizados nos experimentos de recurtimento em tiras de couro

Nessa etapa foi utilizada uma formulação padrão de recurtimento para testes de novos produtos utilizada na empresa BASF S.A. no experimento A e a mesma formulação com adição de extrato de acácia no experimento B. Enquanto nos experimentos anteriores as formulações, na prática, não poderiam ser utilizadas para produzir couros de qualidade, somente têm valor experimental. As formulações utilizadas no recurtimento em escala piloto são completas e podem ser utilizadas para produzir couros. Além disso, no experimento com tiras de couro, as condições de ação mecânica e temperatura de banho são muito mais favoráveis e semelhantes às condições ideais. A quantidade de produtos químicos utilizados foi baseada na massa dos couros. A formulação empregada no experimento A é mostrada na tabela 3.13.

Tabela 3.13: Formulação de recurtimento utilizada no experimento A

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	300	Água	15	amb.	
		ESGOTAR			
Neutralização	50	Água	60	amb.	5,5
	1	Formiato de Sódio			
	0,5	Bicarbonato de Sódio			
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	50	Água	45	amb.	
	25	Produto em teste			
Tingimento	3	Lurazol® Preto MFK	60		
Engraxe	200	Água	2x15	60	
	1	Ácido Fórmico (1:10)			
	5	Lipoderm®Licker LA-GP			
Fixação	1	Ácido Fórmico (1:10)	2x15		3,8
		recolher amostra banho			
		ESGOTAR/LAVAR			

Na experiência B, foi adicionado 5% de tanino de acácia na etapa de recurtimento com tempo adicional de processo de 15 min. A formulação utilizada no experimento B é mostrada na tabela 3.14.

Tabela 3.14: Formulação de recurtimento utilizada no experimento B

Etapa	%	Produtos	Tempo (min)	Temperatura (°C)	pH
Lavagem	300	Água	15	amb.	
		ESGOTAR			
Neutralização	50	Água	60	amb.	5,5
	1	Formiato de Sódio			
	0,5	Bicarbonato de Sódio			
		ESGOTAR/LAVAR			
Recurtimento	50	Água	30	amb.	
	25	Produto em teste			
	5	Weibull			
Tingimento	3	Lurazol® Preto MFK	60		
Engraxe	200	Água	2x15	60	
	1	Ácido Fórmico (1:10)			
	5	Lipoderm®Licker LA-GP			
Fixação	1	Ácido Fórmico (1:10)	2x15		3,8
		recolher amostra banho			
		ESGOTAR/LAVAR			

Cada experimento foi composto por um conjunto de testes: (1) prova em branco (sem a etapa de recurtimento); (2) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico; (3) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico modificado com aldeído Relugan® GT-50%; (4) recurtimento com produto em teste: hidrolisado protéico modificado com aldeído Relugan® GTW. Devido às características indesejadas demonstradas na primeira bateria de experimentos, o recurtimento com hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio foi eliminado. O objetivo desses experimentos foi verificar as características obtidas nos couros e no resíduo gerado em condições mais próximas das condições encontradas no processo produtivo de couros.

As amostras de couro recurtidas foram secas em secador de couros industrial a vácuo a 50°C por 2 min e penduradas no secador aéreo e, então, avaliadas.

3.3 Métodos de Análise do Recurtimento

Nos experimentos de recurtimento em pó-de-pele foram feitas análises sobre a massa, espessura e diâmetro das tortas de pó-de-pele geradas.

Nos experimentos de bancada de recurtimento de pedaços de *wet-blue* foram avaliados:

- banhos: análise de sólidos totais.
- amostras de couro: tingimento, firmeza de flor e análises físico-mecânicas como rasgamento progressivo, lastômetro e rigidez à flexão.

Nos experimentos de recurtimento em escala piloto com tiras de couro de *wet-blue* foram avaliados:

- banhos: análise de DBO e DQO.
- amostras de couro: tingimento, firmeza de flor e análises físico-mecânicas como rasgamento progressivo, lastômetro, tração, alongamento e rigidez à flexão.

3.3.1 Análise dos Banhos de Recurtimento

Devido à escassez de banho gerado nos experimentos de bancada, de apenas alguns mililitros, os banhos gerados foram submetidos somente à análise do teor de não-voláteis.

Através da análise comparativa do teor de não-voláteis dos banhos finais e iniciais é possível ter idéia do aproveitamento dos produtos utilizados.

O teor de não-voláteis de banhos residuais segundo a norma ABNT – NBR14550 é utilizado para indicar a exaustão ou esgotamento dos produtos químicos ofertados. É expresso pela diferença percentual de massa final e inicial do banho que é colocado em estufa a 105°C até que a massa da amostra seja constante.

Já nos experimentos em escala piloto, os banhos residuais gerados foram submetidos a análise de DBO e DQO. Uma vez que a proteína hidrolisada é basicamente composta de matéria orgânica e volume de banho gerado nesses experimentos é maior, as análises de DBO e DQO são melhores indicadores da exaustão dos banhos de recurtimento com esse material do que a análise de teor de não-voláteis.

DBO é uma sigla que significa ‘demanda biológica de oxigênio’, expressa a quantidade de oxigênio necessária para oxidar a matéria orgânica por decomposição microbiana aeróbia. Já a DQO cuja sigla significa ‘demanda química de oxigênio’ indica o teor de matéria orgânica e inorgânica oxidável quimicamente por um oxidante forte ($K_2Cr_2O_7$). Um volume de amostra é oxidado com um excesso de solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico concentrado (que acentua o poder oxidante do dicromato), sulfato de prata (atua como catalisador) e sulfato de mercúrio (inibe a oxidação de íons cloro que possam estar presentes na amostra).

3.3.2 Análise do Tingimento

A avaliação do tingimento das amostras de couro recurtidas, nos experimentos onde o processo de tingimento foi adicionado, foi feita no Espectrofotômetro Gretag Macbeth CE2180, equipamento que emite uma onda luminosa na direção da amostra e faz uma leitura de quais comprimentos de onda são refletidos. Essa leitura de cor é transformada por um software em um sistema de coordenadas tridimensionais num sistema de cálculo conhecido como CMC. O luminescente utilizado no experimento foi a lâmpada D65, que imita a luminosidade da luz do sol. A representação espacial do sistema CMC é demonstrada na figura 3.3, onde o eixo L representa a claridade, o eixo h representa a tonalidade e o ângulo c representa a saturação da cor.

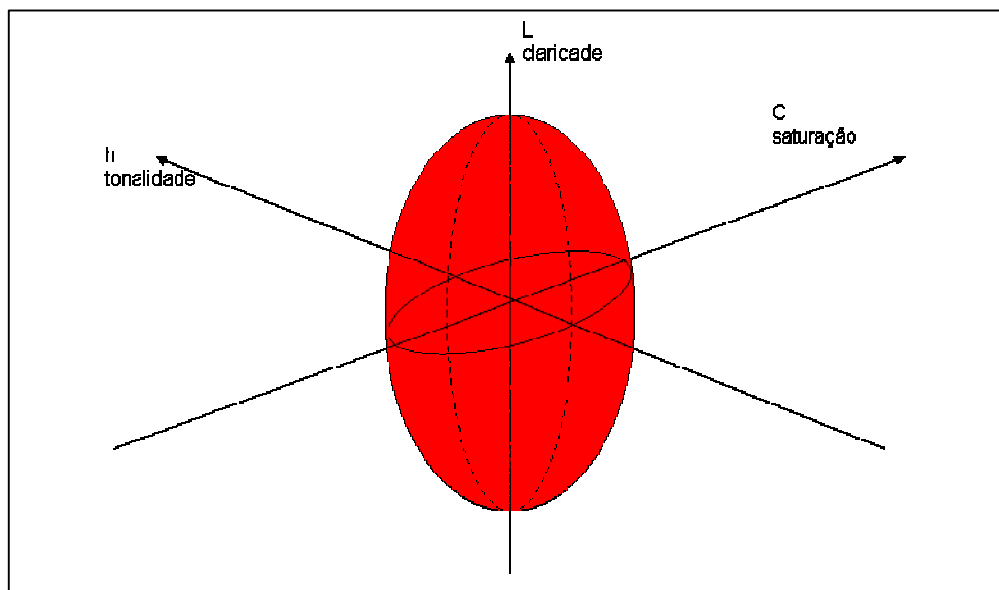


Figura 3.3: Representação espacial da cor no sistema CMC

O sistema permite a comparação da cor de um substrato padrão com amostras, transformando as diferenças entre o padrão e as amostras em números expressos como DI

(diferença de claridade), Dh (diferença de tonalidade) e Dc (diferença de saturação). A média ponderada dessas diferenças é transformada numa diferença de cor total De, cuja equação é mostrada abaixo.

$$De = \sqrt{\left(\frac{Dl}{l \times S_l}\right)^2 + \left(\frac{Dc}{c \times S_c}\right)^2 + \left(\frac{Dh}{S_h}\right)^2}$$

Onde Sl, Sc e Sh são constantes obtidas empiricamente que aproximam a equação da diferença de cor das diferenças percebidas pelo olho humano.

Foram feitas 3 leituras de cada um dos 4 pedaços totalizando 12 leituras para estabelecer uma média de cada amostra. Os padrões utilizados para comparação foram os couros dos experimentos denominados de prova em branco (PB) de cada experimento.

3.3.3 Análises Físico-mecânicas dos Couros

As amostras de couros recurtidas com colágeno hidrolisado em experimentos de bancada foram submetidas ao teste de lastômetro, rasgamento progressivo, compressibilidade e densidade aparente.

O ensaio de lastômetro ou ruptura da flor segue a norma DIN 53325:1974 e é utilizado para avaliar a distensão da flor do couro com solicitação em forma de abaulamento até o rompimento da flor. A capacidade de distensão da flor é expressa pelo deslocamento do

pressionador, devido à dificuldade de calcular a distensão da superfície. É medida a força de ruptura que é a força medida durante o rompimento da flor.

O ensaio de resistência ao rasgamento progressivo segue a norma DIN EN ISO 3377-1 e é utilizado para avaliar a capacidade do couro em suportar as tensões multidirecionais a que é submetido no uso. No ensaio, a força aplicada se distribui pelo emaranhado fibroso do couro e pelas zonas adjacentes. Assim, esse ensaio é mais representativo das condições normais de uso do couro, já que este se encontra submetido a esforços múltiplos em todas as direções (FONT, 2002).

O ensaio de resistência à tração e alongamento percentual segue a norma DIN EN ISO 3376 e seu objetivo é verificar a elasticidade e o comportamento visco-elástico dos couros. Para couros tipo cabedal, são considerados adequados, valores de tração superiores a 12 N/mm² e de alongamento superiores a 40%.

O teste de compressibilidade mede a capacidade do couro de manter sua espessura mesmo quando submetido a uma força sobre sua superfície. É uma forma de medir o enchimento conferido ao couro pelos produtos utilizados no recurtimento. Quanto menor sua compressibilidade, menos espaços vazios encontram-se na estrutura fibrosa do couro. A compressibilidade é dada pela diferença da espessura do couro com e sem um peso padrão e é expressa em percentual.

A densidade aparente é determinada a partir do quociente das medidas de massa e volume de uma dada amostra de couro, sendo que o volume é determinado pelo produto da área

da amostra (Πr^2) cortada em navalha padrão e da espessura da amostra. Segundo Lange (1982), a densidade aparente pode variar desde 0,780 g/cm³ para couros flexíveis até 1,150 g/cm³ para couros tipo soletas.

3.3.4 Determinação da Rigidez à Flexão

As medidas de rigidez à flexão foram realizadas com o equipamento Softometer KWS basic 2000 da empresa Wolf-Messtechnik GmbH. O aparelho mede a força necessária para flexionar o couro até um determinado ângulo. O aparelho possui uma escala de medida de 0-2000 mN, com uma resolução de 1 mN, próprio para medidas de couros com elevada maciez. A Figura 3.4 mostra como é feita a medição. Uma amostra de 5,0 cm x 7,5 cm é presa no aparelho e levada à posição vertical, ficando em contato com a célula de medição. A amostra é inclinada em um ângulo de 30°, sendo medida a força na célula (KELLERT e WOLF, 1990). A rigidez à flexão é expressa como o quociente entre a força de flexão e a espessura das amostras.

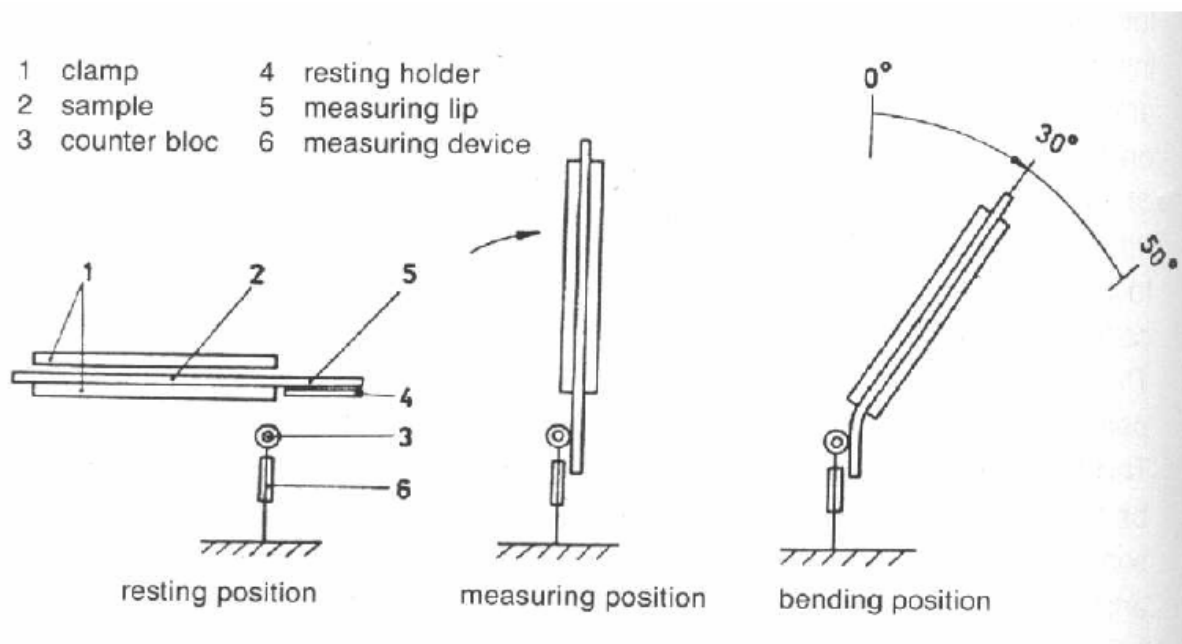


Figura 3.4: Esquema de funcionamento do Softometer KWS

Fonte: Heidemann, 2003

Medidas de rigidez à flexão para determinação de maciez no couro foram utilizadas por Gutterres (2003). A autora utilizou o modelo Softometer KWS basic 20.000, com escala de 1000-20.000 mN e resolução de 10 mN. As medidas foram efetuadas para couros engraxados com 10% (sobre massa *wet-blue*) de sulfosuccinatos de diferentes tamanho de cadeia, as amostras foram comparadas com o couro sem engraxe. Os valores encontrados foram de 5,27 N/mm para o couro sem engraxe e variaram entre 3,11 e 2,36 N/mm nos couros engraxados.

O procedimento para medir a maciez ou rigidez à flexão dos couros consiste em:

- Cortar tiras de amostra de tamanho 5,0 x 7,5 cm;
- Medir a espessura das amostras em um espessímetro;
- Colocar a amostra no aparelho, levando-o à posição vertical, e após, procedendo a inclinação em ângulo de 30°;

- Fazer a leitura da força (N).

3.3.5 Determinação da Firmeza da Flor

A determinação da firmeza da flor de couros tipo cabedal é um dos parâmetros de qualidade mais importantes na produção de couros. É dito que um couro tem flor firme quando ele é dobrado e em sua camada superficial não aparece uma espécie de quebra ou flor dupla, que nada mais é a separação da camada flor da camada reticular. A figura 3.5 mostra um exemplo de couro com flor firme, enquanto a figura 3.6 mostra um exemplo de couro com flor solta.



Figura 3.5: Exemplo de couro com flor firme



Figura 3.6: Exemplo de couro com flor solta

Geralmente o defeito de couros conhecido como flor solta é encontrado em couros vazios e pode ser gerado por problemas de conservação dos couros, por problemas operacionais ou por formulações mal elaboradas. Todo profissional da área de couros sabe identificar perfeitamente um couro com flor firme de um couro de flor solta. Infelizmente este teste é extremamente empírico e não é conhecido nenhum método capaz de expressar a firmeza da flor em números. Na determinação da firmeza da flor dos couros nos experimentos de recurtimento a avaliação foi feita por diversos profissionais da área de couros que classificaram os couros da seguinte maneira:

- 1 - couros com flor solta
- 2 - couros com flor em estado regular
- 3 – couros com flor firme

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados para os experimentos de caracterização do hidrolisado protéico modificado, dos experimentos de recurtimento de pó-de-pele, bem como os resultados dos experimentos de recurtimento de couro *wet-blue* em escala de bancada e piloto.

4.1 Resultados da Caracterização de Colágeno Hidrolisado Modificado

Conforme mostra a figura 4.1, os cromatogramas de GPC mostram a distribuição de massa molar do hidrolisado protéico (HP), bem como das amostras de hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio (HPAL), com glutaraldeído ácido (HPGT50) e com glutaraldeído básico (HPGTW). Uma vez que nesse tipo de coluna cromatográfica as moléculas de maior massa molar aparecem primeiro, percebe-se que as modificações feitas com produtos a base de glutaraldeído deslocam boa parte das bandas de menor massa molar do hidrolisado protéico para a região de maior massa molar. Por outro lado, a modificação com sulfato de alumínio mostrou-se pouco promissora, já que o cromatograma mostra que praticamente não há de massa molar. Essa falta de reatividade entre o sulfato de alumínio e o colágeno, permite especular que durante a hidrólise da proteína curtida com cromo os grupos carboxílicos que permitem a ligação da proteína com curtentes inorgânicos tenham sido afetados. As tentativas de modificar o hidrolisado protéico com taninos vegetais falharam, já que mesmo que o hidrolisado já tivesse sido tratado com outro curtente anteriormente, o produto da reação sempre foi um precipitado. A formação desse precipitado impede sua análise e desencoraja sua utilização nessa etapa do projeto, porém não descarta sua utilização nos experimentos de recurtimento com hidrolisado protéico.

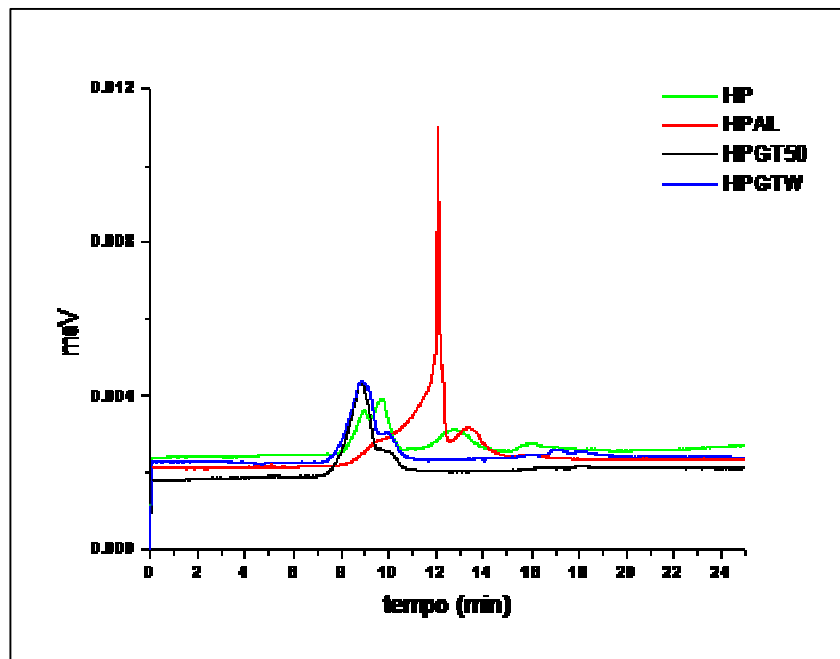


Figura 4.1: Cromatograma de GPC das amostras de hidrolisado protéico modificado

4.2 Resultados do Recurtimento de Pó-de-pele com Colágeno Hidrolisado Modificado

A tabela 4.1 mostra os resultados obtidos nos experimentos de recurtimento realizados em triplicata com pó-de-pele na forma da massa de pó-de-pele inicial; da massa de pó-de-pele no final processo de recurtimento, filtração e secagem; da variação percentual de massa; e da variação média percentual de massa. Além dos experimentos com hidrolisado protéico e suas modificações, foram conduzidos experimentos onde o pó-de-pele não foi submetido a nenhum produto, prova em branco (PB), e onde o pó-de-pele foi submetido a tratamento com os reagentes utilizados nas modificações, glutaraldeído ácido (GT50), glutaraldeído básico (GTW) e sulfato de alumínio (AL).

Tabela 4.1: Resultados dos experimentos com pó-de-pele

	massa de po de pele (g)	massa de po de pele modificado (g)	variacao (%)
PB1	1.161	0.968	-16.62
PB2	1.100	0.891	-19.00
PB3	1.081	0.869	-19.61
		media	-18.41
HP1	1.114	0.975	-12.48
HP2	1.105	0.990	-10.41
HP3	1.116	1.010	-9.50
		media	-10.79
HPGT50-1	1.192	1.301	9.14
HPGT50-2	1.105	1.252	13.30
HPGT50-3	1.104	1.154	4.53
		media	8.99
HPGTW-1	1.100	0.987	-10.27
HPGTW-2	1.113	1.083	-2.70
HPGTW-3	1.116	1.101	-1.34
		media	-4.77
HPAI-1	1.091	0.920	-15.67
HPAI-2	1.118	1.118	0.00
HPAI-3	1.105	1.053	-4.71
		media	-6.79
GT50-1	1.137	1.032	-9.23
GT50-2	1.152	1.072	-6.94
GT50-3	1.115	1.025	-8.07
		media	-8.08
GTW-1	1.135	0.995	-12.33
GTW-2	1.106	0.911	-17.63
GTW-3	1.103	0.893	-19.04
		media	-16.33
AL-1	1.104	0.927	-16.03
AL-2	1.127	0.957	-15.08
AL-3	1.153	0.975	-15.44
		media	-15.52

A variação média de massa foi negativa para todos os experimentos, exceto para o experimento onde o pó-de-pele foi submetido a tratamento com hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido (HPGT50), indicando uma maior interação do colágeno de couro com este produto. Essa variação negativa de massa indica grandes perdas de massa de pó-de-pele no processo onde são feitos os tabletes de pó-de-pele, parte dessas perdas ocorre nas etapas de filtração e secagem dos tabletes. A perda de massa nos experimentos com hidrolisado protéico puro e no experimento com glutaraldeído ácido puro separadamente, comparado ao experimento onde se utiliza hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido, mostra que onde houve

um ganho de massa médio de aproximadamente 9%, o que indica que realmente o glutaraldeído é capaz de atuar como uma ponte de ligação entre o colágeno do hidrolisado protéico e o colágeno do pó-de-pele. Observa-se, ainda, que a perda de massa nos demais experimentos com hidrolisado protéico foi consideravelmente menor que a prova em branco, mostrando que há ganho de massa.

A tabela 4.2 mostra os valores obtidos através de medidas de diâmetro (D1 e D2) em mm e espessura dos tabletes de pó-de-pele (E1, E2 e E3) em mm obtidos nos experimentos, bem como mostra os valores do diâmetro médio (DM) em mm, da espessura média (EM) em mm e do volume médio (VM) em mm³ calculados. Novamente, os resultados obtidos apontam para um maior ganho de espessura e volume para os experimentos em que foi empregado o hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído ácido, onde foram obtidos maiores valores para volume e espessura. O ganho de espessura é particularmente importante, principalmente se parte desse ganho for observado nos experimentos de recurtimento com couro *wet-blue*. As dimensões dos tabletes obtidos com hidrolisado protéico puro, ou nos experimentos onde foi empregado sulfato de alumínio foram bem menores, indicando que a proteína colagênica não interage com proteína hidrolisada sem modificação e que o sulfato de alumínio tem pouco poder curtente.

Tabela 4.2: Dimensões dos tabletes de pó-de-pele recurtidos

amostra	D1 (mm)	D2 (mm)	DM (mm)	E1 (mm)	E2 (mm)	E3 (mm)	EM (mm)	VM (mm ³)
GT50-1	3,67	3,80	3,74	0,33	0,30	0,32	0,32	3,47
GT50-2	3,62	3,63	3,63	0,35	0,27	0,28	0,30	3,10
GT50-3	3,66	3,70	3,68	0,26	0,36	0,34	0,32	3,40
	média		3,68	médias			0,31	3,32
GTW-1	3,60	3,54	3,57	0,34	0,32	0,31	0,32	3,24
GTW-2	3,53	3,55	3,54	0,22	0,22	0,25	0,23	2,26
GTW-3	3,62	3,59	3,61	0,20	0,18	0,20	0,19	1,97
	média		3,57	médias			0,25	2,49
AL-1	3,30	3,47	3,39	0,17	0,23	0,18	0,19	1,74
AL-2	3,54	3,18	3,36	0,15	0,20	0,19	0,18	1,60
AL-3	3,14	3,38	3,26	0,18	0,20	0,19	0,19	1,59
	média		3,34	médias			0,19	1,64
PB-1	3,24	3,28	3,26	0,20	0,23	0,17	0,20	1,67
PB-2	3,60	3,56	3,58	0,20	0,18	0,21	0,20	1,98
PB-3	3,69	3,60	3,65	0,17	0,14	0,20	0,17	1,77
	média		3,50	médias			0,19	1,81
HP-1	3,35	3,20	3,28	0,17	0,15	0,19	0,17	1,43
HP-2	3,53	3,66	3,60	0,16	0,15	0,16	0,16	1,59
HP-3	3,52	3,53	3,53	0,20	0,19	0,17	0,19	1,82
	média		3,47	médias			0,17	1,61
HPGT50-1	3,76	3,83	3,80	0,33	0,36	0,34	0,34	3,88
HPGT50-2	3,67	3,80	3,74	0,32	0,35	0,33	0,33	3,65
HPGT50-3	3,50	3,64	3,57	0,32	0,33	0,35	0,33	3,34
	média		3,70	médias			0,34	3,62
HPGTW-1	3,43	3,56	3,50	0,20	0,20	0,25	0,22	2,08
HPGTW-2	3,59	3,60	3,60	0,23	0,23	0,22	0,23	2,30
HPGTW-3	3,70	3,55	3,63	0,29	0,31	0,32	0,31	3,16
	média		3,57	médias			0,25	2,51
HPAL-1	3,03	3,22	3,13	0,15	0,15	0,18	0,16	1,23
HPAL-2	3,29	3,33	3,31	0,19	0,14	0,23	0,19	1,61
HPAL-3	3,41	3,57	3,49	0,17	0,20	0,17	0,18	1,72
	média		3,31	médias			0,18	1,52

4.3 Resultados do Recurtimento de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

Os resultados de todos os testes realizados nos couros recurtidos com hidrolisado protéico chamados de experimentos 1 a 7 são mostrados no apêndice A. A seguir são apresentados os valores médios obtidos em cada experimento.

Os resultados obtidos na média da determinação da rigidez à flexão e seu desvio padrão nos experimento 1 a 7, são mostrados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Rigidez à flexão nos experimentos 1 a 7

		Rigidez à flexão (mN/mm)	Desvio Padrão
EXP 1	PB	535,1	152,6
	HP	638,9	287,7
	HPGT50	612,4	259,1
	HPGTW	831,5	226,2
	HPAL	812,9	200,1
EXP 2	PB	530,5	343,6
	HP	505,2	129,8
	HPGT50	598,4	101,7
	HPGTW	652,6	248,6
	HPAL	655,6	49,4
EXP 3	PB	343,1	126,2
	HP	220,1	105,0
	HPGT50	246,3	88,4
	HPGTW	305,8	175,3
	HPAL	650,8	426,5
EXP 4	PB	1078,0	311,2
	HP	817,2	211,9
	HPGT50	507,7	61,7
	HPGTW	742,2	220,3
	HPAL	666,1	252,7
EXP 5	PB	530,9	152,7
	HP	684,8	318,3
	HPGT50	475,7	151,8
	HPGTW	518,8	339,2
	HPAL	430,9	90,1
EXP 6	PB	276,5	55,4
	HP	300,3	120,2
	HPGT50	257,0	168,6
	HPGTW	203,4	68,2
	HPAL	241,7	54,3
EXP 7	PB	311,7	50,9
	HP	276,2	48,0
	HPGT50	300,0	77,9
	HPGTW	372,0	144,3
	HPAL	662,3	325,9

Os resultados obtidos na média da determinação da compressibilidade e seu desvio padrão nos experimento 1 a 7, são mostrados na tabela 4.4.

Tabela 4.4: Determinação da compressibilidade nos experimentos 1 a 7

		Compressibilidade (%)	Desvio Padrão
EXP 1	PB	2,82	1,27
	HP	1,34	0,50
	HPGT50	2,37	0,67
	HPGTW	1,98	0,62
	HPAL	2,82	0,38
EXP 2	PB	2,68	0,52
	HP	2,97	0,92
	HPGT50	2,77	0,17
	HPGTW	2,97	0,76
	HPAL	2,02	0,46
EXP 3	PB	3,15	0,83
	HP	4,15	1,05
	HPGT50	3,13	0,43
	HPGTW	3,31	0,55
	HPAL	2,83	0,68
EXP 4	PB	2,45	0,64
	HP	2,85	0,75
	HPGT50	2,80	1,34
	HPGTW	3,45	1,07
	HPAL	3,97	0,85
EXP 5	PB	2,64	0,68
	HP	2,89	0,74
	HPGT50	1,92	0,12
	HPGTW	2,85	1,15
	HPAL	2,78	1,70
EXP 6	PB	4,40	1,67
	HP	4,41	1,78
	HPGT50	2,85	0,09
	HPGTW	3,41	1,61
	HPAL	2,75	1,08
EXP 7	PB	4,33	2,29
	HP	3,91	0,76
	HPGT50	4,01	0,82
	HPGTW	3,34	0,64
	HPAL	3,70	0,99

Os resultados médios obtidos na determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro e seus desvios padrões nos experimentos 1 a 7 são mostrados na tabela 4.5.

Tabela 4.5: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro nos experimentos 1 a 7

		Distensão da flor (mm)	Desvio Padrão	Carga (kgf)	Desvio Padrão
EXP 1	PB	8,28	0,83	18	6
	HP	8,17	0,82	20	3
	HPGT50	7,49	0,25	16	5
	HPGTW	8,05	0,74	22	4
	HPAL	8,53	0,56	21	3
EXP 2	PB	8,97	1,60	24	10
	HP	7,63	0,54	14	3
	HPGT50	7,08	0,49	12	1
	HPGTW	8,42	0,33	19	1
	HPAL	7,94	0,42	18	3
EXP 3	PB	9,01	0,72	18	1
	HP	9,06	0,85	16	5
	HPGT50	8,43	0,74	17	4
	HPGTW	8,35	0,58	16	3
	HPAL	9,11	0,65	16	3
EXP 4	PB	8,00	0,41	21	3
	HP	8,76	0,35	22	1
	HPGT50	7,12	0,80	14	3
	HPGTW	7,45	0,56	15	3
	HPAL	8,75	0,67	23	8
EXP 5	PB	6,95	0,39	13	2
	HP	6,70	0,24	13	1
	HPGT50	6,65	1,03	13	6
	HPGTW	6,94	0,64	13	4
	HPAL	6,66	0,44	12	2
EXP 6	PB	10,24	0,75	23	1
	HP	9,79	1,03	22	7
	HPGT50	8,34	0,67	17	3
	HPGTW	8,72	0,19	16	3
	HPAL	9,34	0,33	22	7
EXP 7	PB	8,27	0,40	18	2
	HP	7,43	0,71	13	1
	HPGT50	7,83	0,56	15	3
	HPGTW	7,79	0,42	17	1
	HPAL	8,22	1,09	17	3

Os resultados médios obtidos na determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo e seu desvio padrão nos experimentos 1 a 7 são mostrados na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo nos experimentos 1 a 7

		Tensão de Ruptura (kgf)	Desvio Padrão
EXP 1	PB	63,6	5,1
	HP	58,0	5,4
	HPGT50	50,4	15,8
	HPGTW	50,9	6,8
	HPAL	53,7	3,3
EXP 2	PB	64,1	4,6
	HP	59,7	6,0
	HPGT50	59,7	12,6
	HPGTW	54,8	10,5
	HPAL	68,8	4,0
EXP 3	PB	73,5	16,8
	HP	84,6	24,8
	HPGT50	74,3	10,5
	HPGTW	69,2	10,0
	HPAL	63,4	17,4
EXP 4	PB	55,4	8,9
	HP	59,5	2,5
	HPGT50	46,3	2,5
	HPGTW	55,8	13,7
	HPAL	57,2	12,0
EXP 5	PB	39,7	10,5
	HP	43,1	3,5
	HPGT50	46,1	7,6
	HPGTW	48,0	6,3
	HPAL	45,8	5,0
EXP 6	PB	57,5	13,4
	HP	66,5	19,0
	HPGT50	66,8	5,8
	HPGTW	59,6	10,5
	HPAL	59,6	4,1
EXP 7	PB	62,0	10,7
	HP	73,1	16,3
	HPGT50	60,8	13,1
	HPGTW	62,1	6,1
	HPAL	55,2	8,3

Os resultados médios obtidos na determinação da densidade aparente e seu desvio padrão nos experimentos 1 a 7 são mostrados na tabela 4.7.

Tabela 4.7: Determinação da densidade aparente nos experimentos 1 a 7

		Densidade Aparente (g/cm ³)	Desvio Padrão
EXP 1	PB	0,644	0,017
	HP	0,666	0,023
	HPGT50	0,652	0,012
	HPGTW	0,665	0,033
	HPAL	0,669	0,024
EXP 2	PB	0,616	0,027
	HP	0,613	0,016
	HPGT50	0,614	0,029
	HPGTW	0,606	0,042
	HPAL	0,609	0,031
EXP 3	PB	0,634	0,019
	HP	0,612	0,018
	HPGT50	0,593	0,022
	HPGTW	0,608	0,008
	HPAL	0,641	0,024
EXP 4	PB	0,687	0,013
	HP	0,646	0,027
	HPGT50	0,651	0,034
	HPGTW	0,654	0,026
	HPAL	0,672	0,032
EXP 5	PB	0,652	0,018
	HP	0,643	0,047
	HPGT50	0,621	0,020
	HPGTW	0,604	0,016
	HPAL	0,653	0,032
EXP 6	PB	0,663	0,022
	HP	0,666	0,039
	HPGT50	0,643	0,020
	HPGTW	0,638	0,047
	HPAL	0,658	0,042
EXP 7	PB	0,603	0,063
	HP	0,612	0,041
	HPGT50	0,588	0,035
	HPGTW	0,647	0,031
	HPAL	0,631	0,041

Os resultados médios obtidos na determinação da firmeza da flor nos experimentos 1 a 7 são mostrados na tabela 4.8.

Tabela 4.8: Determinação da firmeza da flor nos experimentos 1 a 7

		Análise da flor
EXP 1	PB	1,5
	HP	1,5
	HPGT50	2,8
	HPGTW	2,5
	HPAL	1,3
EXP 2	PB	2,0
	HP	1,8
	HPGT50	2,3
	HPGTW	2,3
	HPAL	1,3
EXP 3	PB	1,8
	HP	1,3
	HPGT50	2,5
	HPGTW	2,8
	HPAL	1,3
EXP 4	PB	1,3
	HP	1,8
	HPGT50	2,3
	HPGTW	2,0
	HPAL	1,3
EXP 5	PB	1,5
	HP	1,3
	HPGT50	2,8
	HPGTW	2,8
	HPAL	1,3
EXP 6	PB	1,5
	HP	1,8
	HPGT50	2,3
	HPGTW	2,3
	HPAL	1,3
EXP 7	PB	1,5
	HP	1,8
	HPGT50	2,5
	HPGTW	2,3
	HPAL	1,3

Os resultados obtidos na determinação da exaustão dos banhos residuais de recurtimento via percentual de sólidos totais inicial e final nos experimentos 1 a 7 são mostrados na tabela 4.9.

Tabela 4.9: Determinação da exaustão dos banhos residuais nos experimentos 1 a 7

		Exaustão (%)
EXP 1	PB	0,00
	HP	33,78
	HPGT50	52,73
	HPGTW	44,86
	HPAL	34,59
EXP 2	PB	73,25
	HP	79,20
	HPGT50	82,06
	HPGTW	81,07
	HPAL	64,15
EXP 3	PB	75,84
	HP	79,07
	HPGT50	82,34
	HPGTW	81,14
	HPAL	76,35
EXP 4	PB	69,89
	HP	66,89
	HPGT50	76,43
	HPGTW	76,71
	HPAL	64,12
EXP 5	PB	52,69
	HP	50,65
	HPGT50	56,58
	HPGTW	54,84
	HPAL	37,70
EXP 6	PB	58,74
	HP	66,71
	HPGT50	60,25
	HPGTW	63,72
	HPAL	64,04
EXP 7	PB	74,69
	HP	77,20
	HPGT50	77,96
	HPGTW	78,65
	HPAL	85,44

A fim de determinar o efeito das formulações e materiais utilizados nesses experimentos nos resultados analíticos obtidos, empregou-se o método de análise de variância com uso do software estatístico MINITAB Statistical Software da empresa Minitab Inc. Usou-se como parâmetro o nível de confiança de 95%, com 4 graus de liberdade para o fator material e 6

graus de liberdade para o fator receita, portanto se F calculado for menor que 0,05 considera-se o fator significativo. Os resultados de F calculado, obtidos para os fatores formulação utilizada e material utilizado no recurtimento, bem como sua significância são mostrados na tabela 4.10. A distribuição das médias dos fatores significativos é mostrada no apêndice C.

Tabela 4.10: Análise de variância dos experimentos de recurtimento

Variável	Fator	F calculado	Significativo?
rigidez à flexão	formulação	0	Sim
	material	0,102	Não
densidade aparente	formulação	0	Sim
	material	0,036	Sim
rasgo contínuo	formulação	0	Sim
	material	0,178	Não
lastômetro/ de ruptura	carga		
	formulação	0	Sim
lastômetro/ distensão da flor	material	0,002	Sim
	formulação	0	Sim
compressibilidade	material	0	Sim
	formulação	0,571	Não
exaustão	material	0	Sim
	formulação	0,047	Sim
firmeza de flor	material	0,941	Não
	formulação	0	Sim

As determinações da rigidez à flexão, rasgo contínuo e compressibilidade se mostraram significativas somente para o fator formulação. Uma análise das médias das formulações, mostra que no teste de rigidez à flexão (figura C.3), que é inversa à maciez, foram obtidos valores mais baixos nas formulações 3, 6 e 7, nas quais foi utilizado engraxe. No teste de compressibilidade (figura C.2) foram obtidos valores mais altos para as formulações 3, 6 e 7, mostrando que há uma forte relação entre a compressibilidade do couro e sua maciez. A análise das médias no teste de rasgo contínuo (figura C.1) mostrou valores mais altos para as formulações 2, 3, 6 e 7, também formulações em que foi empregado engraxe. Em todas as

variáveis de resposta em que somente o fator formulação foi apontado como significativo ficou bastante claro que a presença do engraxe foi o fator chave. Embora nos testes de rigidez à flexão para o fator material o resultado obtido tenha sido considerado não significativo, observa-se uma tendência clara na média de que para o material HPGT50 foram obtidos valores mais baixos de rigidez à flexão, valores mais altos para o material HPAL e valores intermediários para os demais materiais. Obter couros cheios e com flor firme sem alterar o toque e maciez dos couros é mais interessante do que quando se obtém esse resultado comprometendo a maciez do couro, portanto esse resultado aponta vantagens na utilização do material HPGT50 e desvantagem na utilização do material HPAL.

A variável densidade aparente foi apontada como significativa estatisticamente tanto para o fator formulação, quanto para o fator material utilizado. A análise das médias das formulações (figura C.4) mostrou valores mais altos para as formulações 1 e 4, onde somente foi feito recurtimento com os materiais em teste ou foi feito recurtimento com os materiais em teste com tanino de acácia. Esse resultado indica que somente quando foi feito recurtimento o couro fica com uma estrutura mais compactada e rígida. Já a análise das médias dos materiais (figura C.5) mostrou um valor mais alto quando foi utilizado hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio (HPAL) e mais baixo quando foi utilizado hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50% (HPGT50), indicando uma estrutura mais compacta nas receitas com o material HPAL e menos compacta nas receitas com o material HPGT50.

Estatisticamente, foi apontada como significativa para os fatores formulação e material a variável lastômetro para distensão da flor e carga de ruptura. No caso das médias das

formulações foram obtidos valores mais altos para distensão da flor nas formulações (figura C.8) 3 e 6 e foi obtido um valor mais baixo na formulação 5 para carga de ruptura (figura C.6). Teoricamente todas as formulações em que foi empregado engraxe deveriam apresentar valores mais altos de distensão da flor, isso foi verificado em parte já que nas formulações 3 e 6 foi empregado engraxe. Já na formulação 5 não foi empregado engraxe, nessa formulação o recurtimento é seguido de tingimento. Não teria razão alguma para que nessa formulação o valor obtido fosse mais baixo que na formulação 1, em que somente foi feito recurtimento. Porém, apesar de todos os cuidados na amostragem para minimizar as diferenças de estrutura do couro para suas diferentes regiões, esse tipo de diferença em experimentos com couro pode acontecer. A norma que descreve o teste de lastômetro (DIN 53325) não cita absolutamente nada sobre a carga de ruptura determinada no teste de lastômetro. Alguns aparelhos nem determinam a carga de ruptura, e cita como valor mínimo para distensão da flor 7 mm. Somente a média dos experimentos da receita 5 ficou abaixo de 7,0 mm, o valor obtido foi de 6,78 mm.

A análise das médias de lastômetro para o fator material, apesar de apontadas como significativas, indicou valores muito próximos para distensão da flor (figura C.9). Contudo percebe-se que a utilização do material HPGT50 levou a valores um pouco mais baixos, porém ainda considerado bom de 7,56 mm. Isso ocorre, provavelmente, devido a uma maior reatividade desse material com o couro, deixando-o depositado em sua maior parte na flor do couro. Além da falta de engraxe, outro fator que sabidamente deixa os valores obtidos em lastômetro mais baixos é a deposição de produtos na flor.

Para o parâmetro firmeza de flor, o fator material foi apontado como significativo, sua análise (figura C.12) indica que os materiais HPGTW e HPGT50 produziam resultados satisfatórios de flor (ao redor de 2,40), enquanto para os materiais HP e PB foram obtidos resultados regulares (em torno de 1,60) e para o material HPAL o resultado obtido foi insatisfatório (1,25). Esse resultado, embora obtido de maneira empírica é de suma importância e praticamente elimina a combinação de hidrolisado protéico com sulfato de alumínio como alternativa importante no desenvolvimento de um material para utilização no recurtimento de couros. Além disso, nos couros recurtidos com HPGTW e HPGT50 percebeu-se uma sensação tátil de que o couro está mais cheio.

Analisando as médias calculadas de exaustão para o fator material (figura C.11) nota-se que foram obtidos resultados maiores para os recurtimentos em que foram utilizados glutaraldeído, tanto HPGT50 quanto HPGTW, indicando que esses materiais têm maior interação com o couro. Esse resultado também indica que a modificação de hidrolisado protéico com sulfato de alumínio não produz um material capaz de aumentar a reatividade da proteína hidrolisada com o colagênio do couro. Já a análise de médias de exaustão para o fator formulação (figura C.10) mostrou valores mais baixos de exaustão nas formulações 1 e 5, ou seja naquelas em que o material em teste foi feito só recurtimento ou recurtimento e tingimento.

A tabela 4.11 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos couros obtidos nos processos de recurtimento e tingimento quando comparados ao couro obtido na prova em branco. A análise dos resultados mostra uma

considerável variação de cor de todos os experimentos, todos ficando com a cor mais clara do que a prova em branco, especialmente a amostra de couro recurtido com hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio.

Tabela 4.11: Análise de cor dos pedaços de couro recurtidos e tingidos

	De	DL
HP	1,26	1,12
HPGT50	1,83	1,77
HPGTW	1,84	1,65
HPAL	8,52	8,40

A tabela 4.12 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos couros obtidos nos processos de recurtimento, tingimento e engraxe quando comparados ao couro obtido na prova em branco. A análise dos resultados mostra uma considerável variação de cor de todos os experimentos, dessa vez todos os experimentos ficaram com a cor mais escura, exceto o substrato recurtido com hidrolisado protéico modificado com sulfato de alumínio que novamente ficou com a cor mais clara.

Tabela 4.12: Análise de cor dos pedaços de couro recurtidos, engraxados e tingidos

	De	DL
HP	1,42	-1,36
HPGT50	0,85	-0,81
HPGTW	1,56	-1,38
HPAL	3,24	2,68

4.4 Resultados do Recurtimento em Escala Piloto de Couro com Colágeno Hidrolisado Modificado

Os resultados de todos os testes realizados nos couros recurtidos em escala piloto com hidrolisado protéico chamados de experimentos A e B são mostrados no apêndice B. A seguir são apresentados os valores médios obtidos em cada experimento.

Os resultados obtidos na média e desvio padrão da determinação da rigidez à flexão nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.13.

Tabela 4.13: Rigidez à flexão nos experimentos A e B

		Rigidez à flexão (mN/mm)	Desvio Padrão
EXP A	PB	194,5	216,7
	HP	153,9	122,3
	HPGT50	103,0	42,9
	HPGTW	134,8	73,4
EXP B	PB	90,4	51,8
	HP	100,2	51,7
	HPGT50	156,8	131,2
	HPGTW	131,7	72,4

Os resultados obtidos na média da determinação da compressibilidade e seu desvio padrão nos experimento A e B, são mostrados na tabela 4.14.

Tabela 4.14: Determinação da compressibilidade nos experimentos A e B

		Compressibilidade (%)	Desvio Padrão
EXP A	PB	6,04	1,88
	HP	6,75	2,04
	HPGT50	8,41	0,83
	HPGTW	7,29	0,64
EXP B	PB	8,09	0,72
	HP	7,87	0,19
	HPGT50	6,97	0,34
	HPGTW	8,53	0,63

Os resultados médios obtidos na determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro e seus desvios padrões nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro nos experimentos A e B

		Distensão da flor (mm)	Desvio Padrão	Carga (kgf)	Desvio Padrão
EXP A	PB	9,4	0,5	21	1
	HP	8,0	1,1	17	3
	HPGT50	8,2	0,2	18	0
	HPGTW	7,2	0,0	14	2
EXP B	PB	8,6	1,1	20	4
	HP	7,5	0,4	16	2
	HPGT50	7,2	0,1	14	2
	HPGTW	7,0	0,5	11	0

Os resultados médios obtidos na determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo e seu desvio padrão nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.16.

Tabela 4.16: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo nos experimentos A e B

		Tensão de Ruptura (kgf)	Desvio Padrão
EXP A	PB	65,5	6,6
	HP	64,8	4,2
	HPGT50	67,8	3,4
	HPGTW	63,7	11,5
EXP B	PB	70,1	2,8
	HP	66,1	5,0
	HPGT50	63,9	0,4
	HPGTW	52,4	4,4

Os resultados médios obtidos na determinação da tração e alongamento e seus desvios padrões nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.17.

Tabela 4.17: Determinação da tração e do alongamento nos experimentos A e B

		Tração (N/mm ²)	Desvio Padrão	Alongamento (%)	Desvio Padrão
EXP A	PB	15,4	3,4	66,8	15,1
	HP	13,1	1,3	61,2	14,3
	HPGT50	13,8	0,6	60,8	21,1
	HPGTW	13,1	3,7	51,0	7,6
EXP B	PB	14,6	1,8	53,7	3,5
	HP	11,6	2,0	52,0	5,8
	HPGT50	11,0	2,2	44,9	9,3
	HPGTW	9,9	2,2	44,1	5,9

Os resultados médios obtidos na determinação da densidade aparente e seu desvio padrão nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.18.

Tabela 4.18: Determinação da densidade aparente nos experimentos A e B

		Densidade Aparente (g/cm ³)	Desvio Padrão
EXP A	PB	0,577	0,015
	HP	0,591	0,027
	HPGT50	0,532	0,014
	HPGTW	0,542	0,004
EXP B	PB	0,561	0,011
	HP	0,558	0,015
	HPGT50	0,560	0,016
	HPGTW	0,522	0,015

Os resultados médios obtidos na determinação da firmeza da flor nos experimentos A e B são mostrados na tabela 4.19.

Tabela 4.19: Determinação da firmeza da flor nos experimentos A e B

		Análise da flor
EXP A	PB	2,0
	HP	1,0
	HPGT50	2,0
	HPGTW	2,5
EXP B	PB	2,0
	HP	1,0
	HPGT50	2,5
	HPGTW	3,0

A fim de determinar o efeito das formulações e materiais utilizados nesses experimentos nos resultados analíticos obtidos empregou-se o método de análise de variância com uso do software estatístico MINITAB Statistical Software da empresa Minitab Inc. Usou-se como parâmetro o nível de confiança de 95%, com 1 grau de liberdade para o fator receita e 3 graus de liberdade para o fator material, portanto se F calculado for menor que 0,05 considera-se o fator significativo. Os resultados de F calculado obtidos para os fatores formulação utilizada e material utilizado no recrutimento dos testes em escala piloto, bem como sua significância são mostrados na tabela 4.20. A distribuição das médias dos fatores considerados significativos é mostrada no apêndice D.

Tabela 4.20: Análise de variância dos experimentos de recrutimento em escala piloto

Variável	Fator	F calculado	Significativo?
rigidez à flexão	formulação	0,253	Não
	material	0,848	Não
densidade aparente	formulação	0,143	Não
	material	0	Sim
rasgo contínuo	formulação	0,460	Não
	material	0,171	Não
lastômetro/ carga de ruptura	formulação	0,025	Sim
	material	0,002	Sim
lastômetro/ distensão da flor	formulação	0,05	Sim
	material	0,005	Sim
compressibilidade	formulação	0,492	Não
	material	0,993	Não
tração	formulação	0,068	Não
	material	0,154	Não
alongamento	formulação	0,05	Sim
	material	0,377	Não
firmeza da flor	formulação	0,166	Não
	material	0	Sim

As determinações da rigidez à flexão, rasgo contínuo, tração e compressibilidade não se mostraram significativas para nenhum dos fatores. Essa dificuldade de encontrar diferenças significativas entre as formulações A e B se deve à semelhança entre as duas formulações e à influência da matéria-prima couro que é bastante heterogênea. No caso da rigidez à flexão, ainda há uma variância muito grande nos resultados obtidos, porque a diferença entre dois pedaços do mesmo couro cortados em sentidos opostos levam a resultados totalmente diferentes. Apesar disso, observando as médias para o fator formulação percebe-se uma tendência de valores mais altos de rigidez à flexão, rasgo e tração e mais baixo de compressibilidade na formulação A. Esse resultado de rigidez à flexão, que é inverso à maciez, e de compressibilidade confirma a relação encontrada nos resultados dos testes de recurtimento em pedaços de couro. A determinação do alongamento mostrou-se significativa estatisticamente para o fator formulação (figura C.18) e foram encontrados valores médios mais altos para a formulação A. Na formulação A não foi utilizado recurtente vegetal, portanto fica claro que esse tipo de recurtente, embora importante para obter couros mais cheios e com flor mais firme, diminui a flexibilidade do couro, diminuindo sua performance física.

A variável densidade aparente foi apontada como significativa estatisticamente para o fator material utilizado. A análise das médias (figura C.13) dos materiais mostrou um valor mais alto quando foi utilizado hidrolisado protéico puro e na prova em branco, indicando uma estrutura mais compacta e rígida nas formulações com esses materiais.

Estatisticamente, foi apontada como significativa para os fatores formulação e material a variável lastômetro para distensão da flor e carga de ruptura. No caso das médias das

formulações (figura C.16) foram obtidos valores mais altos para distensão da flor na formulação A, confirmando melhor performance física nas formulações sem recurtente vegetal. A análise das médias de lastômetro para o fator material (figura C.17) levou a resultados mais altos na média da prova em branco e valores bastante semelhantes para os demais materiais.

Para o parâmetro firmeza de flor, o fator material foi apontado como significativo, sua análise (figura C.19) indica que com o material HPGT50 foram obtidos bons resultados de flor, na média 2,75, enquanto que para os materiais HPGTW e PB foram obtidos resultados regulares de 2,25 e 2,0, respectivamente, e para o material HP o resultado obtido foi ruim de 1,00. Esse resultado indica que a combinação de hidrolisado protéico com aldeído glutárico é realmente capaz de produzir couros de flor firme. Ainda, embora para o fator formulação a variável firmeza de flor tenha se mostrado estatisticamente não-significativa, há fortes indícios que na média da formulação B são obtidos couros de flor mais firme, característica obtida tipicamente em couros recurtidos com taninos vegetais. A confirmação desse resultado vai ao encontro com a teoria de curtimento que diz que o aldeído pode ser um agente de reticulação entre moléculas de colagênio e taninos vegetais, formando um complexo de maior tamanho de cadeia no interior das fibras de couro e levando a couros mais cheios e de flor mais firme.

Os resultados de DQO e DBO obtidos nos banhos residuais do experimento A são mostrados na tabela 4.21. Os resultados de DBO obtidos no recurtimento com todos os materiais ficaram abaixo do limite de detecção que é de 40 mg/L, enquanto percebeu-se que a adição de hidrolisado protéico no recurtimento aumentou o valor de DQO do banho residual. Por outro lado, a modificação do hidrolisado protéico com aldeído glutárico levou a valores de DQO no banho residual inferiores inclusive à prova em branco. Nesse caso destacou-se, sobretudo, o

hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50% com valor de DQO do banho residual mais baixo.

Tabela 4.21: DBO e DQO dos banhos residuais do experimento A

material	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)
PB	<40	3624
HP	<40	3750
HPGTW	<40	3014
HPGT50	<40	2405

No experimento B, a oferta de produtos químicos foi bem mais alta devido à adição de tanino vegetal no recurtimento. No entanto, os resultados de DQO dos banhos residuais obtidos foram consideravelmente mais baixos. Os resultados de DQO e DBO obtidos nos banhos residuais do experimento B são mostrados na tabela 4.22. Novamente, os resultados de DBO obtidos ficaram abaixo do limite de detecção para todos os materiais, enquanto os valores de DQO obtidos no experimento B seguiram a mesma relação obtida no experimento A. O hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50% apresentou também um valor de DQO do banho residual mais baixo.

Tabela 4.22: DBO e DQO dos banhos residuais do experimento B

material	DBO (mg/L)	DQO (mg/L)
PB	<40	1828
HP	<40	2012
HPGTW	<40	1458
HPGT50	<40	1085

A tabela 4.23 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos couros obtidos nos processos de recurtimento com os materiais em teste do experimento A quando comparados ao couro obtido na prova em branco do experimento A. A

análise dos resultados mostra uma considerável variação de cor de todos os couros, todos ficando com a tonalidade mais clara do que a prova em branco, especialmente a amostra de couro recurtida com hidrolisado protéico modificado com Relugan GT-50%.

Tabela 4.23: Análise de cor das tiras de couro do experimento A

	DE	DL
HP	1,46	1,45
HPGT50	2,49	2,23
HPGTW	1,45	1,2

A tabela 4.24 mostra os resultados obtidos para a análise de cor total (De) e de claridade (DL) dos couros obtidos nos processos de recurtimento com os materiais em teste e tanino vegetal do experimento B quando comparados ao couro obtido na prova em branco do experimento B. A análise dos resultados mostra uma considerável variação de cor de todos os experimentos, dessa vez todos os couros ficaram com a tonalidade mais escura do que a prova em branco.

Tabela 4.24: Análise de cor das tiras de couro do experimento B

	DE	DL
HP	2,21	-2,13
HPGT50	2,14	-1,83
HPGTW	1,61	-1,18

Na tabela 4.25 é apresentado o resultado da análise colorimétrica da comparação entre as provas em branco do experimento A com o experimento B. A análise do resultado mostra uma

grande diferença de cor e indica que couros recurtidos com tanino vegetal apresentam tonalidade bem mais clara.

Tabela 4.25: Análise colorimétrica comparativa das provas em branco do experimento A com o experimento B

	DE	DL
PB EXP-B	6,11	5,83

5. CONCLUSÕES

A análise por GPC das amostras de hidrolisado protéico modificados mostra que há aumento de massa molar média nas amostras modificadas com os glutaraldeídos Relugan® GTW e Relugan® GT-50%.

Nos experimentos de recurtimento de pó-de-pele obteve-se aumento de massa e volume dos tabletes de pó-de-pele quando foi utilizado hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído, especialmente com Relugan® GT-50%. Portanto, há um indício de interação do hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído com o colagênio do pó-de-pele.

A variável compressibilidade dos couros *wet-blue* recurtidos foi estudada porque se pensava que havia uma relação entre a compressibilidade dos couros e seu grau de enchimento. Os experimentos de recurtimento com pedaços de couro *wet-blue* e com tiras de couro *wet-blue*, no entanto, mostraram que há uma relação entre a compressibilidade dos couros com sua maciez.

A presença da etapa de engraxe no recurtimento dos pedaços de couro *wet-blue* mostrou-se fundamental nas resistências físico-mecânicas dos pedaços de couro, enquanto, no recurtimento das tiras de couro *wet-blue*, não se percebeu diferenças significativas entre formulações uma vez que em todos os processos havia uma etapa de engraxe. Além disso, a presença de engraxe também levou a couros com tonalidades mais intensas.

A mudança do material utilizado no recurtimento, tanto no experimento com pedaços de couro *wet-blue* quanto no experimento com tiras de couro *wet-blue*, não causou variação

significativa na tonalidade do tingimento nem nas resistências físico-mecânicas dos couros. Somente no experimento em pedaços de couro recurtidos com hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50% no teste de lastômetro foi obtido um valor um pouco mais baixo, provavelmente devido à deposição de recurtente na flor causada pela falta de efeito mecânico e pela maior reatividade desse recurtente.

Os resultados da análise de rigidez à flexão mostraram uma variância muito alta devido à grande diferença de rigidez à flexão medida do mesmo couro no sentido paralelo e transversal ao fio do lombo.

A análise dos experimentos de recurtimento indica que a adição de recurtente vegetal no recurtimento deixou a tonalidade dos couros mais clara e prejudicou as resistências físico-mecânica dos couros.

Nos experimentos de recurtimento em pedaços e em tiras de couro *wet-blue*, a grande diferença percebida quando se mudou o material utilizado foi nos parâmetros flor firme e sensação táctil de enchimento. Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou como recurtente o hidrolisado protéico modificado com Relugan® GT-50%. Ainda, no experimento de recurtimento com tiras de couro *wet-blue*, houve indícios de que a combinação de hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído e adição de recurtente vegetal leva a couros com firmeza de flor ainda maior.

A análise de exaustão dos banhos de recurtimento, em pedaços de couro *wet-blue* pelo teor de não voláteis e em tiras de couro pela DQO, revelou melhores índices de exaustão

nos processos em que foram utilizados hidrolisados protéicos modificados com glutaraldeído, especialmente com Relugan GT-50%. A análise de DBO ficou abaixo do limite de detecção da técnica.

Objetivamente, percebe-se que a modificação com glutaraldeído, principalmente com Relugan® GT-50%, mostrou-se viável tanto pelas características conferidas aos couros quanto pelos índices de exaustão dos banhos residuais obtidos. Além disso, os resultados indicam que a combinação desse material com curtente vegetal leva a couros com características de firmeza de flor e enchimento ainda mais interessantes.

Assim, a utilização de hidrolisado protéico modificado com glutaraldeído no recurtimento de couros pode se tornar mais uma alternativa na destinação dos resíduos de couro curtidos ao cromo, diminuindo sua disposição em aterros sanitários.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

São citadas abaixo algumas sugestões para trabalhos futuros nesta área de aproveitamento de resíduos colagênicos de couro.

- 1- desenvolvimento de tecnologias de descromagem e recuperação de proteínas de resíduos;
- 2- estudo estrutural do couro por microscopia eletrônica;
- 3- teste de outros recurtentes sintéticos na modificação do hidrolisado protéico;
- 4- estudo da viabilidade econômica do uso deste tipo de material no recurtimento;
- 5- testes de emprego de hidrolisado proteico em escala semi-industrial

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, K.T.W. et al. Environmental and safety issue: clear technology and environmental auditing. **Journal of Society Leather Technician Chemists**, 1992, v.76, p. 17-23.

BASF S.A. **Vade-mécum do Curtidor**. 4ª edição, 1994.

BEYNOM, R.J.; Bond, J.S. **Proteolytic enzymes: A practical approach**. Oxford, Academic Press, 1989.

BROWN, D.A. et al. Investigation of hidroxamic acids for the extraction of chromium(III) from leather waste and the possible re-use of the extracted chromium in the tanning industry. **Environmental Technology Letters**, 1986, v.7,p.283-288.

BROWN, E.M. et al. Molecular-size and conformation of protein recovered from the chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1994, v.89, n°7, p.215-220.

CABEZA, L.F. et al. Potencial applications for gelatin isolated from chromium-containing solid tannery waste: Microencapsulation. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v.94, , n°5, p.182-189. (a)

CABEZA, L.F. et al. Treatment of sheepskin chrome shavings: Isolation of high value protein product and reuse of chromium in the tanning process. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v.94, n°7, p.268-287. (b)

CHEN, W. et al. Modified collagen hydrolysate, potential for use as a filler. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2001, v.96, n°7, p.262-267.

COT, J. et al. Processing of collagenic residues. Isolation of gelatin by the action of peroxochromates. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v.94, n°4, p.115-127.

COT, J. An Imaginary Journey to the collagen molecule for a better understanding of leather waste treatments. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2004, v.99, p.322-350.

COVINGTON, A.D. **Chrome Management**. The British School of Leather Technology, Northampton, 2001.

DALLA ZEN, L. Couro pode ser fonte de energia alternativa. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2001, n°150, p.38.

FONT, J. Análisis y ensaios en la industria del curtido. Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, Igualada, 2002.

GERMANN, H.P. Chrome tannage from the viewpoint of ecology. **Journal of Society Leather Technician Chemists**, 1985, v.79, n°15, p.82-85.

GODINHO, M. et al. Avaliação das emissões atmosféricas de um incinerador de leito fixo para resíduos sólidos da indústria coureiro-calçadista. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2003, n°164, p.17.

GODOLPHIM, R.R. **Incineração em leito fixo de couro “wet-blue” (projeto do incinerador, emissões de NO e Cr IV)**. PortoAlegre, 200. 91p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Curso de pós-graduação em Química da UFRGS.

GORDON, P.G., Tanning. Congresso IULTCS, Cancún, 2003.

GRAFFUNDER, V.; KOLLIN C.A. Resinas Recurtes. Evolução e tecnologia. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2002, n°154, p.34-38.

GUARDACHONE, G. et al. Uso da coluna de sílica gel em análise de resíduos de pesticidas. **Arq. Inst. Biol.**, São Paulo, v.72, (supl. 1), p.1-63, 2005.

GUTTERRES, M. Absorción de los agentes de curtición y engrase y modificación de la matriz de colágeno. **Boletín Técnico Asociación Química Española de la Industria del Cuero**, Barcelona, 2003, v.54, n°4, p.207-215.

GUTTERRES, M. Estrutura de Colagênio da Pele. **Revista do Couro**, Estância Velha, 2004, nº170.

HEIDEMANN, E. Depósito e reciclagem de materiais curtidos ao cromo. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1992, nº86, p.48.

HEIDEMANN, E. *Fundamentals of Leather Manufacturing*. Darmstadt, 1993.

HEIDEMANN, E. *Tanning Theory: Structure Location*. Darmstadt, 2003.

HOINACKI, E.; MOREIRA, M.V. e KIEFER, C.G. **Manual Básico de Processamento do Couro**. Porto Alegre: SENAI, 1994.

JOHN, G. **Posibles Fallas em el Cuero y en su Producción**. Lampertheim, 1998.

KELLERT, H.J.; WOLF, H. Neues Biegesteifheitsprüfgerät 'Softometer KWS'. **Das Leder**, vol. 41, p.138-142, 1990.

LANGE, J. Qualitätsbeurteilung von Leder, Lederfehler, Lederlagerung und Lederpflege. **Bibliothek das Leders**, Band 10, p. 334-337, 1982.

MAHLER, A.P.D. **Descromagem hidrometalúrgica de resíduos sólidos (serragem) de couro**. Porto Alegre, 1999. 140p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

NIMMI, M.E. **Collagen. Vol I: Biochemistry**. 1998.

NOGAMI, E.M. et al. Recovery of protein from chrome shavings and application as a food supplement for tilapia *Oreochromis niloticus*. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2000, v.95, n°4, p.119-124.

OLIVEIRA, N.M. **Caracterização da serragem de couro ao cromo antes e após a queima com ênfase nas concentrações de cromo (III, VI e total)**. Porto Alegre, 1997. p.59. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

ORGILÉS, A.C. et al. Recuperação de cromo e energia a partir de resíduos de couro. **I Congresso Latino-Americano de Tecnologia do Calçado**, Novo Hamburgo, 1994.

RAMACHANDRAN, G.N.; REDDI, A.H. **Biochemistry of Collagen**. Nova Iorque, 1976.

REICH, G. **Gesammelte Abhandlungen. Von Kollagen zum Leder**, Frankfurt, 2003.

RIBEIRO, J.L.D.; ELSAYED, E.A. A case study on process optimization using the gradient loss function. **International Journal of Production Research**, v.33, n°12, p.3233-3248, 1995.

SOARES, M.G. **Aproveitamento de serragem de couro curtido ao cromo para obtenção de compósitos utilizados em chapas**. Porto Alegre, 1996. 99p. Dissertação (Mestrado em

Engenharia) – Escola de Engenharia, Curso de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS.

TAYLOR, M.M.; DIEFENDORE, E.J.; NA, G.C. Enzymatic treatment of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1990, v.85, n°8, p.264-275.

TAYLOR, M.M.; DIEFENDORE, E.J.; MARMER, W.N. Efficiency of enzymatic solubilization of chrome shavings as influenced by choice of alkalinity-inducing agents. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1991, v.86, n°6, p.199-208.

TAYLOR, M.M. et al. Characterization of products isolated by enzyme treatment of chromium-containing leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1992, v.87, n°10, p.380-388.

TAYLOR, M.M. et al. Effect of processing variables on ash content of gelable and hydrolysed protein products isolated from treatment of chromium leather waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1993, v.88, n°7, p.358-367.

TAYLOR, M.M. et al. Effect of deionization on physical properties of gelable protein products recovered from solid tannery waste. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1995, v.90, n°12, p.365-374.

TAYLOR, M.M. et al. Functional properties of hydrolysis products from collagen. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v.93, n°3, p.40-50.

TAYLOR, M.M. et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part I. Isolation and characterization of protein products and preparation of chrome cake. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v.93, n°3, p.61-82.

TAYLOR, M.M. et al. Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part II. Purification of chrome cake and tanning trials. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1998, v.93, n°3, p.83-98.

TAYLOR, M.M. et al. Chemical modification of protein products isolated from chromium-containing solid tannery waste and resultant influence of physical and functional properties. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 1999, v.94, n°5, p.171-181.

TAYLOR, M.M. et al. Use of tryptec enzyme preparations in treatment of chrome shavings. **Journal of the American Leather Chemists Association**, 2000, v.95, n°7, p.243-252.

TEIXEIRA, R.C. Acabamento de couros: aspectos técnicos relevantes. **Tecnicouro**, Estância Velha, 2001, v.2, n°2, p.6.

UTRESA. Dez anos trabalhando com resíduos. **Revista do Couro**, Estância Velha, 1999, n°135, p.30.

VIERO, A.F. **Pré-testes de uma unidade de incineração de farelo de couro em escala de bancada e estudos teóricos da operação do reator de leito fluidizado à 600°C**. Porto Alegre,

2000. 103p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Departamento de Engenharia Química, Curso de pós-graduação em Química da UFRGS.

APÊNDICE A

Neste apêndice são apresentados todos os resultados experimentais obtidos no experimentos 1 a 7. Na identificação das amostras nas tabelas apresentadas, as letras referem-se ao material utilizado no recurtimento, enquanto o número se refere ao local onde o pedaço de couro foi cortado. Por exemplo, onde se lê PB 1-100 se identifica que o experimento se refere ao recurtimento com prova em branco com pedaço de couro cortado do meio 1 na posição 100.

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 1, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.1.

Tabela A.1: Rigidez à flexão no experimento 1

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-100	0,336	0,98	342,9		
PB 1-60	0,510	0,92	554,3		
PB 2-5	0,751	1,05	715,2	Média	Desvio Padrão
PB 2-91	0,491	0,93	528,0	535,1	152,6
HP 1-98	0,833	0,96	867,7		
HP 1-55	0,231	1	231,0		
HP 2-92	0,689	0,85	810,6	Média	Desvio Padrão
HP 2-28	0,601	0,93	646,2	638,9	287,7
HPGT50 1-50	0,398	0,95	418,9		
HPGT50 1-99	0,878	0,99	886,9		
HPGT50 2-4	0,794	1,02	778,4	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-41	0,325	0,89	365,2	612,4	259,1
HPGTW 1-22	0,946	0,93	1017,2		
HPGTW 1-73	0,467	0,93	502,2		
HPGTW 2-38	0,723	0,79	915,2	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-8	0,829	0,93	891,4	831,5	226,2
HPAL 1-59	0,573	0,94	609,6		
HPAL 1-97	1,057	0,99	1067,7		
HPAL 2-22	0,779	1,1	708,2	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-82	0,745	0,86	866,3	812,9	200,1

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 2, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.2.

Tabela A.2: Rigidez à flexão no experimento 2

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-96		1,015	1,05	966,7	
PB 1-79		0,179	1,02	175,5	
PB 2-98		0,362	1,01	358,4	Média
PB 2-96		0,640	1,03	621,4	Desvio Padrão
HP 1-4		0,641	1,07	599,1	530,5
HP 1-81		0,728	1,16	627,6	343,6
HP 2-6		0,504	1,15	438,3	
HP 2-39		0,363	1,02	355,9	Média
HPGT50 1-109		0,739	1,17	631,6	Desvio Padrão
HPGT50 1-78		0,722	1,07	674,8	505,2
HPGT50 2-1		0,453	1,01	448,5	129,8
HPGT50 2-42		0,696	1,09	638,5	
HPGTW 1-95		0,545	1,03	529,1	Média
HPGTW 1-108		0,846	1,04	813,5	Desvio Padrão
HPGTW 2-103		0,992	1,10	901,8	598,4
HPGTW 2-19		0,428	1,17	365,8	101,7
HPAL 1-2		0,690	1,10	627,3	
HPAL 1-77		0,677	1,10	615,5	Média
HPAL 2-36		0,726	1,11	654,1	Desvio Padrão
HPAL 2-97		0,791	1,09	725,7	655,6
					49,4

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 3, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.3.

Tabela A.3: Rigidez à flexão no experimento 3

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-83		0,485	1,10	440,91	
PB 1-105		0,401	0,99	405,05	
PB 2-34		0,164	1,03	159,22	Média
PB 2-66		0,360	0,98	367,35	Desvio Padrão
HP 1-53		0,205	1,14	179,82	343,13
HP 1-104		0,396	1,05	377,14	126,23
HP 2-43		0,175	1,07	163,55	
HP 2-77		0,168	1,05	160,00	Média
HPGT50 1-68		0,296	1,12	264,29	Desvio Padrão
HPGT50 1-106		0,400	1,13	353,98	220,13
HPGT50 2-30		0,262	1,16	225,86	105,03
HPGT50 2-46		0,148	1,05	140,95	
HPGTW 1-48		0,587	1,07	548,60	Média
HPGTW 1-65		0,167	1,11	150,45	Desvio Padrão
HPGTW 2-65		0,329	1,05	313,33	246,27
HPGTW 2-40		0,213	1,01	210,89	88,38
HPAL 1-64		1,160	0,96	1208,33	
HPAL 1-36		0,556	1,14	487,72	Média
HPAL 2-23		0,716	1,01	708,91	Desvio Padrão
HPAL 2-60		0,222	1,12	198,21	305,82
					175,26
					Média
					Desvio Padrão
					650,79
					426,48

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 4, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.4.

Tabela A.4: Rigidez à flexão no experimento 4

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-15	1,309	0,94	1392,6		
PB 1-91	0,825	0,97	850,5		
PB 2-71	0,704	0,91	773,6	Média	Desvio Padrão
PB 2-17	1,140	0,88	1295,5	1078,0	311,2
HP 1-14	1,221	1,09	1120,2		
HP 1-75	0,727	1,10	660,9		
HP 2-57	0,838	1,04	805,8	Média	Desvio Padrão
HP 2-90	0,675	0,99	681,8	817,2	211,9
HPGT50 1-13	0,568	1,11	511,7		
HPGT50 1-74	0,496	1,04	476,9		
HPGT50 2-16	0,387	0,86	450,0	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-89	0,533	0,90	592,2	507,7	61,7
HPGTW 1-11	0,845	0,93	908,6		
HPGTW 1-92	0,603	1,13	533,6		
HPGTW 2-15	0,955	1,00	955,0	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-72	0,526	0,92	571,7	742,2	220,3
HPAL 1-90	1,081	1,04	1039,4		
HPAL 1-33	0,594	1,02	582,4		
HPAL 2-3	0,556	0,99	561,6	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-54	0,481	1,00	481,0	666,1	252,7

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 5, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.5.

Tabela A.5: Rigidez à flexão no experimento 5

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-63	0,744	0,98	759,2		
PB 1-117	0,433	0,93	465,6		
PB 2-14	0,459	1,05	437,1	Média	Desvio Padrão
PB 2-73	0,397	0,86	461,6	530,9	152,7
HP 1-34	0,433	1,05	412,4		
HP 1-72	0,962	0,84	1145,2		
HP 2-51	0,532	0,91	584,6	Média	Desvio Padrão
HP 2-35	0,567	0,95	596,8	684,8	318,3
HPGT50 1-10	0,545	1,12	486,6		
HPGT50 1-62	0,705	1,07	658,9		
HPGT50 2-33	0,299	1,04	287,5	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-105	0,451	0,96	469,8	475,7	151,8
HPGTW 1-23	1,034	1,02	1013,7		
HPGTW 1-44	0,517	1,14	453,5		
HPGTW 2-48	0,266	1,02	260,8	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-104	0,368	1,06	347,2	518,8	339,2
HPAL 1-1	0,498	1,12	444,6		
HPAL 1-43	0,458	0,97	472,2		
HPAL 2-56	0,286	0,95	301,1	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-88	0,435	0,86	505,8	430,9	90,1

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 6, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.6.

Tabela A.6: Rigidez à flexão no experimento 6

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-57		0,330	1,03	320,4	
PB 1-94		0,298	0,91	327,5	
PB 2-10		0,232	0,97	239,2	Média Desvio Padrão
PB 2-47		0,206	0,94	219,1	
HP 1-103		0,298	1,01	295,0	
HP 1-7		0,495	1,05	471,4	
HP 2-37		0,216	1,05	205,7	Média Desvio Padrão
HP 2-67		0,229	1,00	229,0	
HPGT50 1-80		0,122	1,04	117,3	
HPGT50 1-107		0,500	1,02	490,2	
HPGT50 2-68		0,283	1,05	269,5	Média Desvio Padrão
HPGT50 2-20		0,166	1,10	150,9	
HPGTW 1-9		0,327	1,20	272,5	
HPGTW 1-58		0,202	0,98	206,1	
HPGTW 2-45		0,099	0,90	110,0	Média Desvio Padrão
HPGTW 2-84		0,243	1,08	225,0	
HPAL 1-80		0,189	0,97	194,8	
HPAL 1-82		0,348	1,09	319,3	
HPAL 2-21		0,224	1,03	217,5	Média Desvio Padrão
HPAL 2-44		0,228	0,97	235,1	

Os resultados obtidos na determinação da rigidez à flexão no experimento 7, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.7.

Tabela A.7: Rigidez à flexão no experimento 7

material/amostra	Força (N)	Espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB 1-50		0,277	1,03	268,9	
PB 1-19		0,332	0,99	335,4	
PB 2-63		0,346	1,28	270,3	Média Desvio Padrão
PB 2-2		0,417	1,12	372,3	
HP 1-17		0,234	1,02	229,4	
HP 1-85		0,377	1,12	336,6	
HP 2-29		0,353	1,21	291,7	Média Desvio Padrão
HP 2-102		0,267	1,08	247,2	
HPGT50 1-32		0,222	0,92	241,3	
HPGT50 1-69		0,277	1,04	266,3	
HPGT50 2-76		0,481	1,16	414,7	Média Desvio Padrão
HPGT50 2-7		0,297	1,07	277,6	
HPGTW 1-49		0,224	1,10	203,6	
HPGTW 1-114		0,388	1,09	356,0	
HPGTW 2-50		0,545	0,98	556,1	Média Desvio Padrão
HPGTW 2-9		0,387	1,04	372,1	
HPAL 1-54		0,318	1,12	283,9	
HPAL 2-53		0,890	0,83	1072,3	
HPAL 2-58		0,570	0,97	587,6	Média Desvio Padrão
HPAL 1-3		0,670	0,95	705,3	

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 1, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.8.

Tabela A.8: Determinação da compressibilidade no experimento 1

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-100	0,98	0,94	4,08		
PB 1-60	0,92	0,89	3,26		
PB 2-5	1,05	1,02	2,86	Média	Desvio Padrão
PB 2-91	0,93	0,92	1,08	2,82	1,27
HP 1-98	0,96	0,94	2,08		
HP 1-55	1,00	0,99	1,00		
HP 2-92	0,85	0,84	1,18	Média	Desvio Padrão
HP 2-28	0,93	0,92	1,08	1,34	0,50
HPGT50 1-50	0,95	0,93	2,11		
HPGT50 1-99	0,99	0,97	2,02		
HPGT50 2-4	1,02	1,00	1,96	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-41	0,89	0,86	3,37	2,37	0,67
HPGTW 1-22	0,93	0,92	1,08		
HPGTW 1-73	0,93	0,91	2,15		
HPGTW 2-38	0,79	0,77	2,53	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-8	0,93	0,91	2,15	1,98	0,62
HPAL 1-59	0,94	0,91	3,19		
HPAL 1-97	0,99	0,96	3,03		
HPAL 2-22	1,10	1,07	2,73	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-82	0,86	0,84	2,33	2,82	0,38

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 2, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.9.

Tabela A.9: Determinação da compressibilidade no experimento 2

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-96	1,05	1,03	1,90		
PB 1-79	1,02	0,99	2,94		
PB 2-98	1,01	0,98	2,97	Média	Desvio Padrão
PB 2-96	1,03	1,00	2,91	2,68	0,52
HP 1-4	1,07	1,05	1,87		
HP 1-81	1,16	1,13	2,59		
HP 2-6	1,15	1,11	3,48	Média	Desvio Padrão
HP 2-39	1,02	0,98	3,92	2,97	0,92
HPGT50 1-109	1,17	1,14	2,56		
HPGT50 1-78	1,07	1,04	2,80		
HPGT50 2-1	1,01	0,98	2,97	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-42	1,09	1,06	2,75	2,77	0,17
HPGTW 1-95	1,03	1,01	1,94		
HPGTW 1-108	1,04	1,01	2,88		
HPGTW 2-103	1,10	1,06	3,64	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-19	1,17	1,13	3,42	2,97	0,76
HPAL 1-2	1,10	1,08	1,82		
HPAL 1-77	1,10	1,07	1,73		
HPAL 2-36	1,11	1,08	2,70	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-97	1,09	1,07	1,83	2,02	0,46

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 3, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.10.

Tabela A.10: Determinação da compressibilidade no experimento 3

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-83	1,10	1,06	3,64		
PB 1-105	0,99	0,97	2,02		
PB 2-34	1,03	0,99	3,88	Média	Desvio Padrão
PB 2-66	0,98	0,95	3,06	3,15	0,83
HP 1-53	1,14	1,08	5,26		
HP 1-104	1,05	1,02	2,86		
HP 2-43	1,07	1,02	4,67	Média	Desvio Padrão
HP 2-77	1,05	1,01	3,81	4,15	1,05
HPGT50 1-68	1,12	1,09	2,68		
HPGT50 1-106	1,13	1,09	3,54		
HPGT50 2-30	1,16	1,12	3,45	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-46	1,05	1,02	2,86	3,13	0,43
HPGTW 1-48	1,07	1,03	3,74		
HPGTW 1-65	1,11	1,08	2,70		
HPGTW 2-65	1,05	1,01	3,81	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-40	1,01	0,98	2,97	3,31	0,55
HPAL 1-64	0,96	0,93	3,12		
HPAL 1-36	1,14	1,11	2,63		
HPAL 2-23	1,01	0,99	1,98	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-60	1,12	1,08	3,57	2,83	0,68

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 4, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.11.

Tabela A.11: Determinação da compressibilidade no experimento 4

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-15	0,94	0,92	2,13		
PB 1-91	0,97	0,95	2,06		
PB 2-71	0,91	0,89	2,20	Média	Desvio Padrão
PB 2-17	0,88	0,85	3,41	2,45	0,64
HP 1-14	1,09	1,07	1,83		
HP 1-75	1,10	1,06	3,64		
HP 2-57	1,04	1,01	2,88	Média	Desvio Padrão
HP 2-90	0,99	0,96	3,03	2,85	0,75
HPGT50 1-13	1,11	1,08	2,70		
HPGT50 1-74	1,04	1,01	2,88		
HPGT50 2-16	0,86	0,85	1,16	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-89	0,90	0,86	4,44	2,80	1,34
HPGTW 1-11	0,93	0,91	2,15		
HPGTW 1-92	1,13	1,09	3,54		
HPGTW 2-15	1,00	0,97	3,00	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-72	0,92	0,91	1,09	2,45	1,07
HPAL 1-90	1,04	1,02	1,92		
HPAL 1-33	1,02	0,99	2,94		
HPAL 2-3	0,99	0,96	3,03	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-54	1,00	0,96	4,00	2,97	0,85

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 5, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.12.

Tabela A.12: Determinação da compressibilidade no experimento 5

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-63	0,98	0,96	2,04		
PB 1-117	0,93	0,91	2,15		
PB 2-14	1,05	1,02	2,86	Média	Desvio Padrão
PB 2-73	0,86	0,83	3,49	2,64	0,68
HP 1-34	1,05	1,01	3,81		
HP 1-72	0,84	0,82	2,38		
HP 2-51	0,91	0,89	2,20	Média	Desvio Padrão
HP 2-35	0,95	0,92	3,16	2,89	0,74
HPGT50 1-10	1,12	1,10	1,79		
HPGT50 1-62	1,07	1,05	1,87		
HPGT50 2-33	1,04	1,02	1,92	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-105	0,96	0,94	2,08	1,92	0,12
HPGTW 1-23	1,02	1,00	1,96		
HPGTW 1-44	1,14	1,12	1,75		
HPGTW 2-48	1,02	0,98	3,92	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-104	1,06	1,02	3,77	2,85	1,15
HPAL 1-1	1,12	1,09	2,68		
HPAL 1-43	0,97	0,92	5,15		
HPAL 2-56	0,95	0,93	2,11	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-88	0,86	0,85	1,16	2,78	1,70

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 6, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.13.

Tabela A.13: Determinação da compressibilidade no experimento 6

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-57	1,03	0,97	5,83		
PB 1-94	0,91	0,87	4,40		
PB 2-10	0,97	0,95	2,06	Média	Desvio Padrão
PB 2-47	0,94	0,89	5,32	4,40	1,67
HP 1-103	1,01	0,94	6,93		
HP 1-7	1,05	1,02	2,96		
HP 2-37	1,05	1,00	4,76	Média	Desvio Padrão
HP 2-67	1,00	0,97	3,00	4,41	1,88
HPGT50 1-80	1,04	1,01	2,88		
HPGT50 1-107	1,02	0,99	2,94		
HPGT50 2-68	1,05	1,02	2,86	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-20	1,10	1,07	2,73	2,85	0,09
HPGTW 1-9	1,20	1,18	1,67		
HPGTW 1-58	0,98	0,95	3,06		
HPGTW 2-45	0,90	0,87	3,33	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-84	1,08	1,02	5,56	3,41	1,61
HPAL 1-80	0,97	0,94	3,09		
HPAL 1-82	1,09	1,07	1,83		
HPAL 2-21	1,03	1,01	1,94	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-44	0,97	0,93	4,12	2,75	1,08

Os resultados obtidos na determinação da compressibilidade no experimento 7, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.14.

Tabela A.14: Determinação da compressibilidade no experimento 7

material/amostra	Espessura sem peso (mm)	Espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB 1-50	1,03	1,00	2,91		
PB 1-19	0,99	0,97	2,02		
PB 2-63	1,28	1,19	7,03	Média	Desvio Padrão
PB 2-2	1,12	1,06	5,36	4,33	2,29
HP 1-17	1,02	1,00	1,96		
HP 1-85	1,12	1,09	2,68		
HP 2-29	1,21	1,17	3,31	Média	Desvio Padrão
HP 2-102	1,08	1,04	3,70	2,91	0,76
HPGT50 1-32	0,92	0,89	3,26		
HPGT50 1-69	1,04	1,00	3,85		
HPGT50 2-76	1,16	1,10	5,17	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-7	1,07	1,03	3,74	4,01	0,82
HPGTW 1-49	1,10	1,07	2,73		
HPGTW 1-114	1,09	1,05	3,67		
HPGTW 2-50	0,98	0,94	4,08	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-9	1,04	1,01	2,88	3,34	0,64
HPAL 1-54	1,12	1,09	2,68		
HPAL 2-53	0,83	0,79	4,82		
HPAL 2-58	0,97	0,94	3,09	Média	Desvio Padrão
HPAL 1-3	0,95	0,91	4,21	3,70	0,99

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 1, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.15.

Tabela A.15: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no

experimento 1					
material/amostra	distensão da flor (mm)			carga (kgf)	
PB 1-100	8,58			21	
PB 1-60	7,14			10	
PB 2-5	8,32	Média	Desvio Padrão	18	Média
PB 2-91	9,09	8,3	0,8	24	18
HP 1-98	7,6			16	
HP 1-55	7,77			20	
HP 2-92	9,38	Média	Desvio Padrão	24	Média
HP 2-28	7,92	8,2	0,8	18	20
HPGT50 1-50	7,22			9	
HPGT50 1-99	7,75			18	
HPGT50 2-4	7,65	Média	Desvio Padrão	15	Média
HPGT50 2-41	7,32	7,5	0,3	20	16
HPGTW 1-22	7,20			18	
HPGTW 1-73	8,61			24	
HPGTW 2-38	8,73	Média	Desvio Padrão	26	Média
HPGTW 2-8	7,66	8,1	0,7	20	22
HPAL 1-59	8,49			20	
HPAL 1-97	7,84			18	
HPAL 2-22	8,56	Média	Desvio Padrão	20	Média
HPAL 2-82	9,21	8,5	0,6	25	21

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 2, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.16.

Tabela A.16: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 2

material/amostra	distensão da flor (mm)		carga (kgf)	
PB 1-96	7,26		14	
PB 1-79	10,12		30	
PB 2-98	7,98	Média	16	Média
PB 2-96	10,53	8,97	34	24
HP 1-4	8,24	Desvio Padrão	16	10
HP 1-81	7,14	1,60	10	
HP 2-6	7,20	Média	14	Média
HP 2-39	7,92	7,63	14	14
HPGT50 1-109	6,82	0,54	12	3
HPGT50 1-78	6,69		12	
HPGT50 2-1	7,02	Média	11	Média
HPGT50 2-42	7,78	7,08	14	12
HPGTW 1-95	8,79	0,49	18	1
HPGTW 1-108	8,00		18	
HPGTW 2-103	8,38	Média	20	Média
HPGTW 2-19	8,49	8,42	20	19
HPAL 1-2	7,57	0,33	16	1
HPAL 1-77	8,21		20	
HPAL 2-36	7,60	Média	14	Média
HPAL 2-97	8,38	7,94	20	18
		0,42		3

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 3, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.17.

Tabela A.17: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 3

material/amostra	distensão da flor (mm)			carga (kgf)		
PB 1-83	8,24			18,00		
PB 1-105	9,18			18		
PB 2-34	8,68	Média	Desvio Padrão	19	Média	Desvio Padrão
PB 2-66	9,92	9,01	0,72	18	18	1
HP 1-53	7,84			10		
HP 1-104	9,64			20		
HP 2-43	9,12	Média	Desvio Padrão	12	Média	Desvio Padrão
HP 2-77	9,64	9,06	0,85	20	16	5
HPGT50 1-68	8,08			16		
HPGT50 1-106	8,83			20		
HPGT50 2-30	7,57	Média	Desvio Padrão	12	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-46	9,22	8,43	0,74	20	17	4
HPGTW 1-48	8,09			16		
HPGTW 1-65	8,18			16		
HPGTW 2-65	7,93	Média	Desvio Padrão	12	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-40	9,21	8,35	0,58	18	16	3
HPAL 1-64	9,05			14		
HPAL 1-36	9,98			14		
HPAL 2-23	8,41	Média	Desvio Padrão	14	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-60	8,99	9,11	0,65	20	16	3

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 4, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.18.

Tabela A.18: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 4

material/amostra	distensão da flor (mm)			carga (kgf)		
PB 1-15	8,43			18		
PB 1-91	8,28			20		
PB 2-71	7,70	Média	Desvio Padrão	22	Média	Desvio Padrão
PB 2-17	7,60	8,00	0,41	24	21	3
HP 1-14	8,72			22		
HP 1-75	8,28			22		
HP 2-57	9,07	Média	Desvio Padrão	22	Média	Desvio Padrão
HP 2-90	8,98	8,76	0,35	20	22	1
HPGT50 1-13	7,07			14		
HPGT50 1-74	6,01			10		
HPGT50 2-16	7,60	Média	Desvio Padrão	16	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-89	7,80	7,12	0,80	16	14	3
HPGTW 1-11	8,22			18		
HPGTW 1-92	7,35			14		
HPGTW 2-15	6,89	Média	Desvio Padrão	12	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-72	7,35	7,45	0,56	14	15	3
HPAL 1-90	9,71			35		
HPAL 1-33	8,18			18		
HPAL 2-3	8,41	Média	Desvio Padrão	17	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-54	8,70	8,75	0,67	23	23	8

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 5, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.19.

Tabela A.19: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento 5

material/amostra	distensão da flor (mm)			carga (kgf)		
PB 1-63	6,38			10		
PB 1-117	7,23			14		
PB 2-14	7,01	Média	Desvio Padrão	12	Média	Desvio Padrão
PB 2-73	7,19	6,95	0,39	14	13	2
HP 1-34	6,60			14		
HP 1-72	6,78			12		
HP 2-51	6,99	Média	Desvio Padrão	14	Média	Desvio Padrão
HP 2-35	6,43	6,70	0,24	12	13	1
HPGT50 1-10	5,62			8		
HPGT50 1-62	6,58			14		
HPGT50 2-33	6,33	Média	Desvio Padrão	8	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-105	8,07	6,65	1,03	20	13	6
HPGTW 1-23	6,28			10		
HPGTW 1-44	6,90			10		
HPGTW 2-48	6,76	Média	Desvio Padrão	14	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-104	7,82	6,94	0,64	18	13	4
HPAL 1-1	6,30			9		
HPAL 1-43	6,82			13		
HPAL 2-56	6,31	Média	Desvio Padrão	10	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-88	7,20	6,66	0,44	14	12	2

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 6, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.20.

Tabela A.20: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no

experimento 6

material/amostra	distensão da flor (mm)		carga (kgf)	
PB 1-57	10,11		23	
PB 1-94	9,36		23	
PB 2-10	11,19	Média	22	Média
PB 2-47	10,31	10,24	23	23
HP 1-103	8,32		16	
HP 1-7	10,73		18	
HP 2-37	10,03	Média	20	Média
HP 2-67	10,09	9,79	32	22
HPGT50 1-80	9,08		18	
HPGT50 1-107	8,44		18	
HPGT50 2-68	8,38	Média	18	Média
HPGT50 2-20	7,46	8,34	12	17
HPGTW 1-9	8,69		12	
HPGTW 1-58	8,46		14	
HPGTW 2-45	8,89	Média	16	Média
HPGTW 2-84	8,84	8,72	20	16
HPAL 1-80	9,43		30	
HPAL 1-82	8,86		14	
HPAL 2-21	9,47	Média	20	Média
HPAL 2-44	9,59	9,34	22	22

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento 7, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.21.

Tabela A.21: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no

experimento 7

material/amostra	distensão da flor (mm)		carga (kgf)	
PB 1-50	8,65		16	
PB 1-19	7,98		18	
PB 2-63	7,88	Média	20	Média
PB 2-2	8,57	8,27	16	18
HP 1-17	7,28		12	
HP 1-85	7,83		14	
HP 2-29	8,10	Média	14	Média
HP 2-102	6,49	7,43	12	13
HPGT50 1-32	8,43		18	
HPGT50 1-69	8,13		16	
HPGT50 2-76	7,59	Média	12	Média
HPGT50 2-7	7,17	7,83	14	15
HPGTW 1-49	8,11		18	
HPGTW 1-114	7,87		18	
HPGTW 2-50	7,18	Média	16	Média
HPGTW 2-9	7,99	7,79	16	17
HPAL 1-54	9,71		20	
HPAL 2-53	8,34		17	
HPAL 2-58	7,41	Média	18	Média
HPAL 1-3	7,40	8,22	13	17

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 1, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.22.

Tabela A.22: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 1

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-100	56,8		
PB 1-60	64,0		
PB 2-5	69,0	Média	Desvio Padrão
PB 2-91	64,6	63,6	5,1
HP 1-98	57,9		
HP 1-55	65,0		
HP 2-92	57,5	Média	Desvio Padrão
HP 2-28	51,7	58,0	5,4
HPGT50 1-50	43,0		
HPGT50 1-99	72,5		
HPGT50 2-4	49,9	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-41	36,2	50,4	15,8
HPGTW 1-22	50,7		
HPGTW 1-73	43,4		
HPGTW 2-38	49,5	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-8	59,9	50,9	6,8
HPAL 1-59	51,4		
HPAL 1-97	58,4		
HPAL 2-22	51,3	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-82	53,6	53,7	3,3

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 2, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.23.

Tabela A.23: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 2

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-96	59,7		
PB 1-79	65,0		
PB 2-98	61,6	Média	Desvio Padrão
PB 2-96	70,1	64,1	4,6
HP 1-4	59,4		
HP 1-81	53,0		
HP 2-6	67,5	Média	Desvio Padrão
HP 2-39	59,0	59,7	6,0
HPGT50 1-109	62,5		
HPGT50 1-78	75,9		
HPGT50 2-1	53,5	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-42	46,9	59,7	12,6
HPGTW 1-95	53,0		
HPGTW 1-108	69,9		
HPGTW 2-103	45,9	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-19	50,5	54,8	10,5
HPAL 1-2	63,7		
HPAL 1-77	72,0		
HPAL 2-36	67,5	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-97	72,0	68,8	4,0

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 3, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.24.

Tabela A.24: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 3

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-83	98,0		
PB 1-105	60,7		
PB 2-34	65,3	Média	Desvio Padrão
PB 2-66	69,8	73,5	16,8
HP 1-53	99,8		
HP 1-104	78,9		
HP 2-43	52,0	Média	Desvio Padrão
HP 2-77	107,5	84,6	24,8
HPGT50 1-68	68,5		
HPGT50 1-106	88,9		
HPGT50 2-30	74,6	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-46	65,1	74,3	10,5
HPGTW 1-48	70,4		
HPGTW 1-65	81,9		
HPGTW 2-65	57,9	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-40	66,6	69,2	10,0
HPAL 1-64	50,6		
HPAL 1-36	50,7		
HPAL 2-23	64,5	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-60	87,6	63,4	17,4

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 4, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.25.

Tabela A.25: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no

experimento 4

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-15	54,2		
PB 1-91	54,0		
PB 2-71	67,5	Média	Desvio Padrão
PB 2-17	45,9	55,4	8,9
HP 1-14	62,3		
HP 1-75	56,6		
HP 2-57	58,6	Média	Desvio Padrão
HP 2-90	60,6	59,5	2,5
HPGT50 1-13	49,2		
HPGT50 1-74	43,1		
HPGT50 2-16	47,0	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-89	46,0	46,3	2,5
HPGTW 1-11	45,1		
HPGTW 1-92	75,9		
HPGTW 2-15	51,5	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-72	50,7	55,8	13,7
HPAL 1-90	69,8		
HPAL 1-33	64,2		
HPAL 2-3	43,2	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-54	51,6	57,2	12,0

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 5, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.26.

Tabela A.26: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-63	44,0		
PB 1-117	24,0		
PB 2-14	45,1	Média	Desvio Padrão
PB 2-73	45,6	39,7	10,5
HP 1-34	43,8		
HP 1-72	43,2		
HP 2-51	46,9	Média	Desvio Padrão
HP 2-35	38,5	43,1	3,5
HPGT50 1-10	40,3		
HPGT50 1-62	54,1		
HPGT50 2-33	51,2	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-105	38,9	46,1	7,6
HPGTW 1-23	50,5		
HPGTW 1-44	42,1		
HPGTW 2-48	55,7	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-104	43,7	48,0	6,3
HPAL 1-1	48,9		
HPAL 1-43	51,0		
HPAL 2-56	42,9	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-88	40,4	45,8	5,0

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 6, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.27.

Tabela A.27: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-57	55,1		
PB 1-94	71,9		
PB 2-10	62,9	Média	Desvio Padrão
PB 2-47	40,2	57,5	13,4
HP 1-103	88,6		
HP 1-7	47,2		
HP 2-37	54,5	Média	Desvio Padrão
HP 2-67	75,5	66,5	19,0
HPGT50 1-80	62,4		
HPGT50 1-107	68,8		
HPGT50 2-68	61,8	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-20	74,1	66,8	5,8
HPGTW 1-9	65,5		
HPGTW 1-58	68,5		
HPGTW 2-45	44,9	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-84	59,5	59,6	10,5
HPAL 1-80	63,4		
HPAL 1-82	62,6		
HPAL 2-21	57,7	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-44	54,8	59,6	4,1

Os resultados obtidos para tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 7, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.28.

Tabela A.28: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento 7

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB 1-50	64,0		
PB 1-19	67,4		
PB 2-63	70,1	Média	Desvio Padrão
PB 2-2	46,4	62,0	10,7
HP 1-17	74,4		
HP 1-85	83,2		
HP 2-29	49,6	Média	Desvio Padrão
HP 2-102	85,1	73,1	16,3
HPGT50 1-32	43,4		
HPGT50 1-69	61,4		
HPGT50 2-76	75,2	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-7	63,2	60,8	13,1
HPGTW 1-49	64,0		
HPGTW 1-114	59,5		
HPGTW 2-50	69,5	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-9	55,3	62,1	6,1
HPAL 1-54	44,4		
HPAL 2-53	58,3		
HPAL 2-58	64,0	Média	Desvio Padrão
HPAL 1-3	54,2	55,2	8,3

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 1, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.29.

Tabela A.29: Determinação da densidade aparente no experimento 1

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-100	1,4364	0,8925	0,621		
PB 1-60	1,5390	0,8714	0,662		
PB 2-5	1,3485	1,0185	0,646	Média	Desvio Padrão
PB 2-91	1,3631	0,8832	0,648	0,644	0,0168
HP 1-98	1,3631	0,9520	0,681		
HP 1-55	1,4071	0,9270	0,677		
HP 2-92	1,2459	0,8397	0,674	Média	Desvio Padrão
HP 2-28	1,4657	0,9283	0,632	0,666	0,0226
HPGT50 1-50	1,4951	0,9057	0,667		
HPGT50 1-99	1,4511	0,9456	0,652		
HPGT50 2-4	1,3045	0,9979	0,638	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-41	1,3925	0,8322	0,650	0,652	0,0121
HPGTW 1-22	1,3631	0,9370	0,687		
HPGTW 1-73	1,3631	0,9137	0,670		
HPGTW 2-38	1,1579	0,7143	0,617	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-8	1,3631	0,9333	0,685	0,665	0,0328
HPAL 1-59	1,2605	0,9029	0,697		
HPAL 1-97	1,3778	0,9883	0,655		
HPAL 2-22	1,6123	1,0389	0,644	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-82	1,4511	0,8781	0,681	0,669	0,0238

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 2 bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.30.

Tabela A.30: Determinação da densidade aparente no experimento 2

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-96	1,4951	1,0093	0,598		
PB 1-79	1,5390	0,8933	0,656		
PB 2-98	1,4804	0,9040	0,611	Média	Desvio Padrão
PB 2-96	1,5097	0,9088	0,602	0,616	0,0268
HP 1-4	1,4951	0,9883	0,601		
HP 1-81	1,7003	1,0582	0,622		
HP 2-6	1,5683	1,0084	0,630	Média	Desvio Padrão
HP 2-39	1,6856	0,8991	0,598	0,613	0,0157
HPGT50 1-109	1,7149	1,0848	0,633		
HPGT50 1-78	1,5683	0,9323	0,594		
HPGT50 2-1	1,4804	0,8657	0,585	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-42	1,5977	1,0298	0,645	0,614	0,0290
HPGTW 1-95	1,7149	1,0089	0,580		
HPGTW 1-108	1,6123	0,8924	0,590		
HPGTW 2-103	1,5097	0,9505	0,668	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-19	1,5244	0,9946	0,585	0,606	0,0418
HPAL 1-2	1,6123	1,0546	0,654		
HPAL 1-77	1,6123	0,9630	0,597		
HPAL 2-36	1,5977	0,9756	0,585	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-97	1,6270	0,9354	0,600	0,609	0,0306

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 3, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.31.

Tabela A.31: Determinação da densidade aparente no experimento 3

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-83	1,6123	0,9764	0,606		
PB 1-105	1,4364	0,9341	0,644		
PB 2-34	1,4511	0,9705	0,644	Média	Desvio Padrão
PB 2-66	1,5097	0,9256	0,643		
HP 1-53	1,5683	1,0151	0,590		
HP 1-104	1,5390	0,9546	0,630		
HP 2-43	1,5390	0,9249	0,620	Média	Desvio Padrão
HP 2-77	1,6709	0,9702	0,608		
HPGT50 1-68	1,6563	0,9553	0,574		
HPGT50 1-106	1,6416	0,9500	0,582		
HPGT50 2-30	1,7003	1,0077	0,593	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-46	1,5390	0,9600	0,624		
HPGTW 1-48	1,5390	0,9563	0,600		
HPGTW 1-65	1,5683	1,0050	0,610		
HPGTW 2-65	1,6270	0,9234	0,618	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-40	1,4804	0,8955	0,605		
HPAL 1-64	1,4804	0,9397	0,655		
HPAL 1-36	1,4071	1,0371	0,668		
HPAL 2-23	1,6416	0,9704	0,621	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-60	1,6709	1,0195	0,621		

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 4, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.32.

Tabela A.32: Determinação da densidade aparente no experimento 4

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-15	1,3778	0,9674	0,702		
PB 1-91	1,3338	0,9609	0,675		
PB 2-71	1,4218	0,8999	0,676	Média	Desvio Padrão
PB 2-17	1,2899	0,8945	0,693	0,687	0,0135
HP 1-14	1,5977	1,0852	0,679		
HP 1-75	1,4511	0,9981	0,656		
HP 2-57	1,5244	0,9591	0,629	Média	Desvio Padrão
HP 2-90	1,6123	0,9562	0,619	0,646	0,0272
HPGT50 1-13	1,5244	1,0249	0,637		
HPGT50 1-74	1,3192	0,9711	0,634		
HPGT50 2-16	1,6270	0,8842	0,630	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-89	1,2605	0,8369	0,701	0,651	0,0339
HPGTW 1-11	1,4657	0,9343	0,644		
HPGTW 1-92	1,6563	1,0344	0,625		
HPGTW 2-15	1,3485	0,9435	0,661	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-72	1,3631	0,8912	0,685	0,654	0,0259
HPAL 1-90	1,5244	1,0484	0,688		
HPAL 1-33	1,4657	1,0195	0,624		
HPAL 2-3	1,4511	1,0071	0,694	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-54	1,4951	0,9148	0,682	0,672	0,0323

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 5, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.33.

Tabela A.33: Determinação da densidade aparente no experimento 5

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-63	1,5390	0,9059	0,653		
PB 1-117	1,2605	0,9184	0,649		
PB 2-14	1,4364	1,0054	0,631	Média	Desvio Padrão
PB 2-73	1,3631	0,8185	0,674	0,652	0,0177
HP 1-34	1,2312	1,0249	0,660		
HP 1-72	1,3925	0,8121	0,673		
HP 2-51	1,5390	0,7647	0,666	Média	Desvio Padrão
HP 2-35	1,3338	0,9367	0,573	0,643	0,0467
HPGT50 1-10	1,6416	1,0642	0,648		
HPGT50 1-62	1,5683	0,9753	0,622		
HPGT50 2-33	1,5244	0,9319	0,611	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-105	1,4071	0,8465	0,602	0,621	0,0201
HPGTW 1-23	1,4951	0,9304	0,622		
HPGTW 1-44	1,4951	1,0247	0,594		
HPGTW 2-48	1,6709	0,8886	0,613	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-104	1,5537	0,9132	0,588	0,604	0,0161
HPAL 1-1	1,6416	1,0559	0,643		
HPAL 1-43	1,4218	0,9364	0,659		
HPAL 2-56	1,3925	0,8587	0,617	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-88	1,2605	0,8738	0,693	0,653	0,0319

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 6, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.34.

Tabela A.34: Determinação da densidade aparente no experimento 6

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-57	1,5097	0,9771	0,647		
PB 1-94	1,3338	0,8752	0,656		
PB 2-10	1,3778	0,9900	0,654	Média	Desvio Padrão
PB 2-47	1,4218	0,9004	0,696	0,663	0,0223
HP 1-103	1,5390	0,9575	0,622		
HP 1-7	1,4657	1,0930	0,684		
HP 2-37	1,4804	0,9575	0,647	Média	Desvio Padrão
HP 2-67	1,5390	1,0032	0,710	0,666	0,0391
HPGT50 1-80	1,5390	1,0032	0,661		
HPGT50 1-107	1,5244	0,9254	0,658		
HPGT50 2-68	1,4951	1,0169	0,619	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-20	1,6123	1,0205	0,633	0,643	0,0202
HPGTW 1-9	1,5830	1,1370	0,587		
HPGTW 1-58	1,7589	1,0015	0,646		
HPGTW 2-45	1,3192	0,8177	0,620	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-84	1,4364	0,9287	0,697	0,638	0,0467
HPAL 1-80	1,5977	0,9600	0,659		
HPAL 1-82	1,4218	1,0536	0,600		
HPAL 2-21	1,5097	1,0537	0,698	Média	Desvio Padrão
HPAL 2-44	1,4218	0,8525	0,675	0,658	0,0420

Os resultados obtidos na determinação da densidade aparente no experimento 7, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela A.35.

Tabela A.35: Determinação da densidade aparente no experimento 7

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB 1-50	1,8761	1,0039	0,528		
PB 1-19	1,6416	0,9337	0,577		
PB 2-63	1,5097	0,9905	0,665	Média	Desvio Padrão
PB 2-2	1,4511	0,9467	0,643	0,603	0,0627
HP 1-17	1,7735	0,9815	0,561		
HP 1-85	1,5830	0,9882	0,629		
HP 2-29	1,4951	0,9952	0,656	Média	Desvio Padrão
HP 2-102	1,6416	0,9964	0,602	0,612	0,0407
HPGT50 1-32	1,3485	0,8565	0,635		
HPGT50 1-69	1,5683	0,9041	0,565		
HPGT50 2-76	1,7003	0,9478	0,557	Média	Desvio Padrão
HPGT50 2-7	1,5244	0,8867	0,593	0,588	0,0351
HPGTW 1-49	1,5977	1,1003	0,638		
HPGTW 1-114	1,5244	1,0190	0,659		
HPGTW 2-50	1,4364	0,8772	0,611	Média	Desvio Padrão
HPGTW 2-9	1,6123	1,0045	0,682	0,647	0,0306
HPAL 1-54	1,2166	0,9567	0,660		
HPAL 2-53	1,3925	0,8024	0,671		
HPAL 2-58	1,6416	0,8698	0,583	Média	Desvio Padrão
HPAL 1-3	1,4218	0,9342	0,612	0,631	0,0412

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 1, bem como suas médias são mostrados na tabela A.36.

Tabela A.36: Determinação da firmeza da flor no experimento 1

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-100	1	
PB 1-60	2	
PB 2-5	1	Média
PB 2-91	2	2
HP 1-98	1	
HP 1-55	1	
HP 2-92	2	Média
HP 2-28	2	2
HPGT50 1-50	3	
HPGT50 1-99	3	
HPGT50 2-4	3	Média
HPGT50 2-41	2	3
HPGTW 1-22	2	
HPGTW 1-73	2	
HPGTW 2-38	3	Média
HPGTW 2-8	3	3
HPAL 1-59	1	
HPAL 1-97	1	
HPAL 2-22	2	Média
HPAL 2-82	1	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 2, bem como suas médias são mostrados na tabela A.37.

Tabela A.37: Determinação da firmeza da flor no experimento 2

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-96	2	
PB 1-79	2	
PB 2-98	1	Média
PB 2-96	3	2
HP 1-4	2	
HP 1-81	1	
HP 2-6	3	Média
HP 2-39	1	2
HPGT50 1-109	2	
HPGT50 1-78	3	
HPGT50 2-1	2	Média
HPGT50 2-42	2	2
HPGTW 1-95	3	
HPGTW 1-108	3	
HPGTW 2-103	2	Média
HPGTW 2-19	1	2
HPAL 1-2	1	
HPAL 1-77	1	
HPAL 2-36	1	Média
HPAL 2-97	2	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 3, bem como suas médias são mostrados na tabela A.38.

Tabela A.38: Determinação da firmeza da flor no experimento 3

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-83	2	
PB 1-105	1	
PB 2-34	2	Média
PB 2-66	2	2
HP 1-53	1	
HP 1-104	1	
HP 2-43	2	Média
HP 2-77	1	1
HPGT50 1-68	3	
HPGT50 1-106	3	
HPGT50 2-30	2	Média
HPGT50 2-46	2	3
HPGTW 1-48	2	
HPGTW 1-65	3	
HPGTW 2-65	3	Média
HPGTW 2-40	3	3
HPAL 1-64	1	
HPAL 1-36	1	
HPAL 2-23	1	Média
HPAL 2-60	2	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 4, bem como suas médias são mostrados na tabela A.39.

Tabela A.39: Determinação da firmeza da flor no experimento 4

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-15	2	
PB 1-91	1	
PB 2-71	1	Média
PB 2-17	1	1
HP 1-14	2	
HP 1-75	2	
HP 2-57	2	Média
HP 2-90	1	2
HPGT50 1-13	2	
HPGT50 1-74	3	
HPGT50 2-16	1	Média
HPGT50 2-89	3	2
HPGTW 1-11	2	
HPGTW 1-92	2	
HPGTW 2-15	3	Média
HPGTW 2-72	1	2
HPAL 1-90	1	
HPAL 1-33	2	
HPAL 2-3	1	Média
HPAL 2-54	1	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 5, bem como suas médias são mostrados na tabela A.40.

Tabela A.40: Determinação da firmeza da flor no experimento 5

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-63	1	
PB 1-117	2	
PB 2-14	2	Média
PB 2-73	1	2
HP 1-34	2	
HP 1-72	1	
HP 2-51	1	Média
HP 2-35	1	1
HPGT50 1-10	3	
HPGT50 1-62	3	
HPGT50 2-33	2	Média
HPGT50 2-105	3	3
HPGTW 1-23	3	
HPGTW 1-44	3	
HPGTW 2-48	3	Média
HPGTW 2-104	2	3
HPAL 1-1	1	
HPAL 1-43	1	
HPAL 2-56	2	Média
HPAL 2-88	1	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 6, bem como suas médias são mostrados na tabela A.41.

Tabela A.41: Determinação da firmeza da flor no experimento 6

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-57	1	
PB 1-94	2	
PB 2-10	1	Média
PB 2-47	2	2
HP 1-103	2	
HP 1-7	3	
HP 2-37	1	Média
HP 2-67	1	2
HPGT50 1-80	3	
HPGT50 1-107	3	
HPGT50 2-68	1	Média
HPGT50 2-20	2	2
HPGTW 1-9	2	
HPGTW 1-58	3	
HPGTW 2-45	1	Média
HPGTW 2-84	3	2
HPAL 1-80	1	
HPAL 1-82	2	
HPAL 2-21	1	Média
HPAL 2-44	1	1

Os resultados obtidos na determinação da firmeza da flor no experimento 7, bem como suas médias são mostrados na tabela A.42.

Tabela A.42: Determinação da firmeza da flor no experimento 7

material/amostra	Análise da flor	
PB 1-50	1	
PB 1-19	2	
PB 2-63	1	Média
PB 2-2	2	2
HP 1-17	2	
HP 1-85	2	
HP 2-29	1	Média
HP 2-102	2	2
HPGT50 1-32	3	
HPGT50 1-69	1	
HPGT50 2-76	3	Média
HPGT50 2-7	3	3
HPGTW 1-49	2	
HPGTW 1-114	3	
HPGTW 2-50	1	Média
HPGTW 2-9	3	2
HPAL 1-54	1	
HPAL 2-53	2	
HPAL 2-58	1	Média
HPAL 1-3	1	1

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 1 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.43.

Tabela A.43: Exaustão dos banhos residuais do experimento 1

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0,07	0,07	0,00
HP	0,37	0,25	33,78
HPGT50	0,41	0,19	52,73
HPGTW	0,44	0,24	44,86
HPAL	0,58	0,38	34,59

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 2 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.44.

Tabela A.44: Exaustão dos banhos residuais do experimento 2

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0,88	0,64	73,25
HP	1,48	1,17	79,20
HPGT50	1,32	1,08	82,06
HPGTW	1,27	1,03	81,07
HPAL	1,19	0,76	64,15

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 3 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.45.

Tabela A.45: Exaustão dos banhos residuais do experimento 3

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	2,38	0,58	75,84
HP	3,13	0,66	79,07
HPGT50	3,54	0,63	82,34
HPGTW	3,42	0,65	81,14
HPAL	3,53	0,84	76,35

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 4 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.46.

Tabela A.46: Exaustão dos banhos residuais do experimento 4

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0,92	0,28	69,89
HP	1,40	0,46	66,89
HPGT50	1,69	0,40	76,43
HPGTW	1,69	0,39	76,71
HPAL	1,81	0,65	64,12

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 5 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.47.

Tabela A.47: Exaustão dos banhos residuais do experimento 5

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	0,78	0,37	52,69
HP	1,14	0,56	50,65
HPGT50	1,21	0,53	56,58
HPGTW	1,22	0,55	54,84
HPAL	1,27	0,79	37,70

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 6 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.48.

Tabela A.48: Exaustão dos banhos residuais do experimento 6

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	1,87	0,77	58,74
HP	2,35	0,78	66,71
HPGT50	2,31	0,92	60,25
HPGTW	2,31	0,84	63,72
HPAL	2,25	0,81	64,04

Os resultados obtidos nos testes de teor de não voláteis medidos dos banhos residuais no experimento 7 e o percentual de exaustão calculado são mostrados na tabela A.49.

Tabela A.49: Exaustão dos banhos residuais do experimento 7

	%ST inicial	%ST final	exaustao (%)
PB	2,43	0,62	74,69
HP	3,18	0,73	77,20
HPGT50	3,63	0,80	77,96
HPGTW	3,56	0,76	78,65
HPAL	3,64	0,53	85,44

APÊNDICE B

Neste apêndice são apresentados todos os resultados experimentais obtidos no experimentos A e B. Sempre que possível e/ou recomendado os experimentos foram realizados com uma amostra de couro cortada no sentido paralelo e no sentido transversal à orientação das fibras do couro. Na identificação das tabelas apresentadas, as primeiras letras identificam o material utilizado no recurtimento, enquanto a segunda identificação refere-se ao local onde a tira de couro foi cortada e a última identificação refere-se ao sentido em que a amostra foi cortada da tira de couro para realizar o teste (trans = transversal ao fio do lombo e paral = paralelo ao fio do lombo). Por exemplo, onde se lê PB MD1 trans, identifica-se que o experimento se refere ao recurtimento com prova em branco com pedaço de couro cortado do meio direito na posição 1 e que amostra para realizar o teste foi cortada da tira no sentido transversal ao fio do lombo.

Os resultados obtidos para determinação da rigidez à flexão no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.1.

Tabela B.1: Rigidez à flexão no experimento A

material/amostra	Força (N)	espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB MD1 trans	0,08	1,211	66,1		
PB MD1 paral	0,14	1,099	127,4		
PB ME6 trans	0,10	1,473	67,9	Média	Desvio Padrão
PB ME6 paral	0,82	1,587	516,7	194,5	216,7
HP MD5 trans	0,09	1,066	84,4		
HP MD5 paral	0,14	1,183	118,3		
HP ME2 trans	0,09	1,162	77,5	Média	Desvio Padrão
HP ME2 paral	0,39	1,163	335,3	153,9	122,3
HPGTW MD3 trans	0,08	1,314	60,9		
HPGTW MD3 paral	0,19	1,394	136,3		
HPGTW ME7 trans	0,08	1,122	71,3	Média	Desvio Padrão
HPGTW ME7 paral	0,16	1,116	143,4	103,0	42,9
HPGT50 MD7 trans	0,13	1,270	102,4		
HPGT50 MD7 paral	0,24	1,309	183,3		
HPGT50 ME4 trans	0,06	1,267	47,4	Média	Desvio Padrão
HPGT50 ME4 paral	0,27	1,309	206,3	134,8	73,4

Os resultados obtidos para determinação da rigidez à flexão no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.2.

Tabela B.2: Rigidez à flexão no experimento B

material/amostra	Força (N)	espessura (mm)	Rigidez (mN/mm)		
PB ME1 trans	0,07	1,135	61,7		
PB ME1 paral	0,09	1,222	73,6		
PB MD6 trans	0,08	1,363	58,7	Média	Desvio Padrão
PB MD6 paral	0,22	1,314	167,4	90,4	51,8
HP ME5 trans	0,07	1,225	57,1		
HP ME5 paral	0,24	1,476	162,6		
HP MD2 trans	0,08	1,37	58,4	Média	Desvio Padrão
HP MD2 paral	0,16	1,303	122,8	100,2	51,7
HPGTW ME3 trans	0,06	1,461	41,1		
HPGTW ME3 paral	0,17	1,435	118,5		
HPGTW MD8 trans	0,15	1,226	122,3	Média	Desvio Padrão
HPGTW MD8 paral	0,44	1,274	345,4	156,8	131,2
HPGT50 ME8 trans	0,14	1,227	114,1		
HPGT50 ME8 paral	0,29	1,349	215,0		
HPGT50 MD4 trans	0,07	1,641	42,7	Média	Desvio Padrão
HPGT50 MD4 paral	0,22	1,417	155,3	131,7	72,4

Os resultados obtidos para determinação da compressibilidade no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.3.

Tabela B.3: Determinação da compressibilidade no experimento A

material/amostra	espessura sem peso (mm)	espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB MD1 trans	1,211	1,130	6,69		
PB MD1 paral	1,099	1,009	8,19		
PB ME6 trans	1,473	1,418	3,73	Média	Desvio Padrão
PB ME6 paral	1,587	1,499	5,55	6,04	1,88
HP MD5 trans	1,066	0,992	6,94		
HP MD5 paral	1,183	1,071	9,47		
HP ME2 trans	1,162	1,093	5,94	Média	Desvio Padrão
HP ME2 paral	1,163	1,109	4,64	6,75	2,04
HPGTW MD3 trans	1,314	1,190	9,44		
HPGTW MD3 paral	1,394	1,276	8,46		
HPGTW ME7 trans	1,122	1,039	7,40	Média	Desvio Padrão
HPGTW ME7 paral	1,116	1,023	8,33	8,41	0,83
HPGT50 MD7 trans	1,270	1,185	6,69		
HPGT50 MD7 paral	1,309	1,208	7,72		
HPGT50 ME4 trans	1,267	1,166	7,97	Média	Desvio Padrão
HPGT50 ME4 paral	1,309	1,220	6,80	7,29	0,64

Os resultados obtidos para determinação da compressibilidade no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.4.

Tabela B.4: Determinação da compressibilidade no experimento B

material/amostra	espessura sem peso (mm)	espessura com peso (mm)	Compressibilidade (%)		
PB ME1 trans	1,135	1,048	7,67		
PB ME1 paral	1,222	1,110	9,17		
PB MD6 trans	1,363	1,256	7,85	Média	Desvio Padrão
PB MD6 paral	1,314	1,213	7,69	8,09	0,72
HP ME5 trans	1,225	1,128	7,92		
HP ME5 paral	1,476	1,358	7,99		
HP MD2 trans	1,370	1,266	7,59	Média	Desvio Padrão
HP MD2 paral	1,303	1,199	7,98	7,87	0,19
HPGTW ME3 trans	1,461	1,357	7,12		
HPGTW ME3 paral	1,435	1,330	7,32		
HPGTW MD8 trans	1,226	1,141	6,93	Média	Desvio Padrão
HPGTW MD8 paral	1,274	1,191	6,51	6,97	0,34
HPGT50 ME8 trans	1,227	1,126	8,23		
HPGT50 ME8 paral	1,349	1,244	7,78		
HPGT50 MD4 trans	1,641	1,491	9,14	Média	Desvio Padrão
HPGT50 MD4 paral	1,417	1,290	8,96	8,53	0,63

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.5.

Tabela B.5: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento A

material/amostra	distensão da flor (mm)		carga (kgf)		
PB MD1	9,0	Média	20,7	Média	Desvio Padrão
PB ME6	9,7	9,4	21,5	21,1	0,6
HP MD5	7,2	Média	14,7	Média	Desvio Padrão
HP ME2	8,8	8,0	19,3	17,0	3,3
HPGTW MD3	8,3	Média	17,5	Média	Desvio Padrão
HPGTW ME7	8,0	8,2	18,0	17,8	0,4
HPGT50 MD7	7,2	Média	15,8	Média	Desvio Padrão
HPGT50 ME4	7,2	7,2	13,0	14,4	2,0

Os resultados obtidos para distensão da flor e carga de ruptura no teste de lastômetro no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.6.

Tabela B.6: Determinação da distensão da flor e carga de ruptura por lastômetro no experimento B

material/amostra	distensão da flor (mm)			carga (kgf)		
PB ME1	7,8	Média	Desvio Padrão	17,0	Média	Desvio Padrão
PB MD6	9,4	8,6	1,1	22,0	19,5	3,5
HP ME5	7,2	Média	Desvio Padrão	14,0	Média	Desvio Padrão
HPMD2	7,8	7,5	0,4	17,3	15,7	2,3
HPGTW ME3	7,1	Média	Desvio Padrão	12,3	Média	Desvio Padrão
HPGTW MD8	7,2	7,2	0,1	15,0	13,7	1,9
HPGT50 ME8	6,6	Média	Desvio Padrão	11,3	Média	Desvio Padrão
HPGT50 MD4	7,3	7,0	0,5	11,5	11,4	0,1

Os resultados obtidos para determinação do rasgo progressivo no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.7.

Tabela B.7: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento A

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB MD1	60,8	Média	Desvio Padrão
PB ME6	70,1	65,5	6,6
HP MD5	61,8	Média	Desvio Padrão
HP ME2	67,7	64,8	4,2
HPGTW MD3	70,2	Média	Desvio Padrão
HPGTW ME7	65,4	67,8	3,4
HPGT50 MD7	71,8	Média	Desvio Padrão
HPGT50 ME4	55,5	63,7	11,5

Os resultados obtidos para determinação do rasgo progressivo no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.8.

Tabela B.8: Determinação da tensão de ruptura no teste de rasgo progressivo no experimento B

material/amostra	tensão de ruptura (kgf)		
PB ME1	68,1	Média	Desvio Padrão
PB MD6	72,1	70,1	2,8
HP ME5	69,6	Média	Desvio Padrão
HPMD2	62,5	66,1	5,0
HPGTW ME3	63,6	Média	Desvio Padrão
HPGTW MD8	64,1	63,9	0,4
HPGT50 ME8	55,5	Média	Desvio Padrão
HPGT50 MD4	49,3	52,4	4,4

Os resultados obtidos para determinação da tração e alongamento no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.9.

Tabela B.9: Determinação da tração e alongamento no experimento A

material/amostra	tração (N/mm ²)			alongamento (%)		
		Média	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão
PB MD1	13,0			56,1		
PB ME6	17,8	15,4	3,4	77,5	66,8	15,1
HP MD5	12,2			51,1		
HP ME2	14,0	13,1	1,3	71,3	61,2	14,3
HPGTW MD3	13,3			75,7		
HPGTW ME7	14,2	13,8	0,6	45,8	60,8	21,1
HPGT50 MD7	15,7			56,3		
HPGT50 ME4	10,5	13,1	3,7	45,6	51,0	7,6

Os resultados obtidos para determinação da tração e alongamento no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.10.

Tabela B.10: Determinação da tração e alongamento no experimento B

material/amostra	tração (N/mm ²)			alongamento (%)		
		Média	Desvio Padrão		Média	Desvio Padrão
PB ME1	13,3			56,2		
PB MD6	15,8	14,6	1,8	51,2	53,7	3,5
HP ME5	10,2			56,1		
HPMD2	13,0	11,6	2,0	47,9	52,0	5,8
HPGTW ME3	9,4			51,4		
HPGTW MD8	12,5	11,0	2,2	38,3	44,9	9,3
HPGT50 ME8	11,4			39,9		
HPGT50 MD4	8,3	9,9	2,2	48,2	44,1	5,9

Os resultados obtidos para determinação da densidade aparente no experimento A, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.11.

Tabela B.11: Determinação da densidade aparente no experimento A

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB MD1 trans	8,89	5,02	0,565		
PB MD1 paral	9,80	5,61	0,572		
PB ME6 trans	12,84	7,34	0,572	Média	Desvio Padrão
PB ME6 paral	11,92	7,14	0,599	0,577	0,015
HP MD5 trans	9,56	5,35	0,560		
HP MD5 paral	8,62	5,02	0,582		
HP ME2 trans	9,41	5,86	0,623	Média	Desvio Padrão
HP ME2 paral	9,40	5,65	0,601	0,591	0,027
HPGTW MD3 trans	11,28	5,82	0,516		
HPGTW MD3 paral	10,63	5,71	0,537		
HPGTW ME7 trans	9,03	4,76	0,527	Média	Desvio Padrão
HPGTW ME7 paral	9,08	4,98	0,548	0,532	0,014
HPGT50 MD7 trans	10,59	5,78	0,546		
HPGT50 MD7 paral	10,28	5,51	0,536		
HPGT50 ME4 trans	10,59	5,72	0,540	Média	Desvio Padrão
HPGT50 ME4 paral	10,25	5,58	0,544	0,542	0,004

Os resultados obtidos para determinação da densidade aparente no experimento B, bem como suas médias e desvios padrões são mostrados na tabela B.12.

Tabela B.12: Determinação da densidade aparente no experimento B

material/amostra	Volume (cm ³)	Massa (g)	Densidade Aparente (g/cm ³)		
PB ME1 trans	9,89	5,45	0,551		
PB ME1 paral	9,18	5,15	0,561		
PB MD6 trans	10,64	5,91	0,555	Média	Desvio Padrão
PB MD6 paral	11,03	6,36	0,577	0,561	0,011
HP ME5 trans	11,94	6,44	0,539		
HP ME5 paral	9,91	5,64	0,569		
HP MD2 trans	10,55	6,02	0,571	Média	Desvio Padrão
HP MD2 paral	11,09	6,11	0,551	0,558	0,015
HPGTW ME3 trans	11,61	6,30	0,543		
HPGTW ME3 paral	11,82	6,50	0,550		
HPGTW MD8 trans	10,31	5,96	0,578	Média	Desvio Padrão
HPGTW MD8 paral	9,92	5,63	0,568	0,560	0,016
HPGT50 ME8 trans	10,91	5,70	0,522		
HPGT50 ME8 paral	9,93	5,33	0,537		
HPGT50 MD4 trans	11,47	6,06	0,528	Média	Desvio Padrão
HPGT50 MD4 paral	13,28	6,67	0,502	0,522	0,015

Os resultados obtidos para determinação da firmeza da flor no experimento A, bem como suas médias são mostrados na tabela B.13.

Tabela B.13: Determinação da firmeza da flor no experimento A

material/amostra	Firmeza da flor	
PB MD1	2	Média
PB ME6	2	2
HP MD5	1	Média
HP ME2	1	1
HPGTW MD3	2	Média
HPGTW ME7	2	2
HPGT50 MD7	3	Média
HPGT50 ME4	2	3

Os resultados obtidos para determinação da firmeza da flor no experimento B, bem como suas médias são mostrados na tabela B.14.

Tabela B.14: Determinação da firmeza da flor no experimento B

material/amostra	Firmeza da flor	
PB ME1	2	Média
PB MD6	2	2
HP ME5	1	Média
HPMD2	1	1
HPGTW ME3	2	Média
HPGTW MD8	3	3
HPGT50 ME8	3	Média
HPGT50 MD4	3	3

APÊNDICE C

Nesse anexo são apresentadas as figuras que mostram a distribuição das médias obtidas no software MINITAB, daqueles fatores considerados significativos, com intervalo confiança de 95% nos experimentos em pedaços de couro wet-blue.

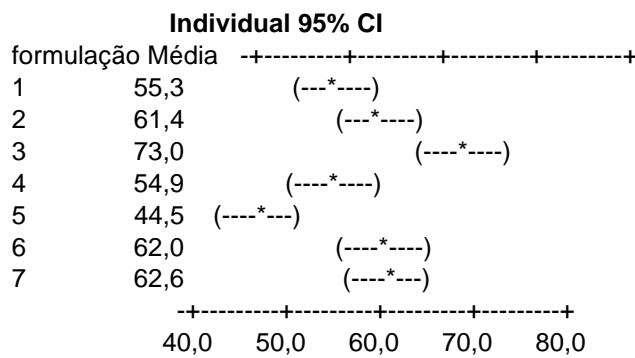


Figura C.1: Distribuição das médias das formulações para o fator rasgo progressivo

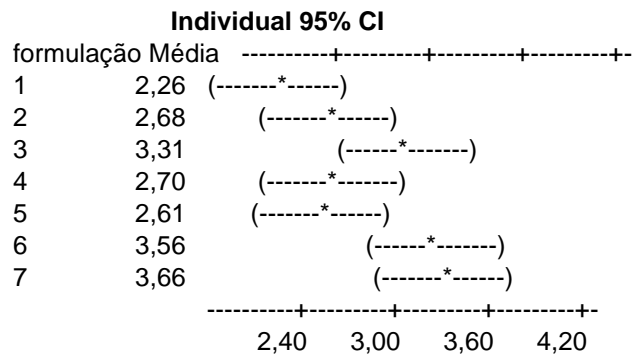


Figura C.2: Distribuição das médias das formulações para o fator compressibilidade

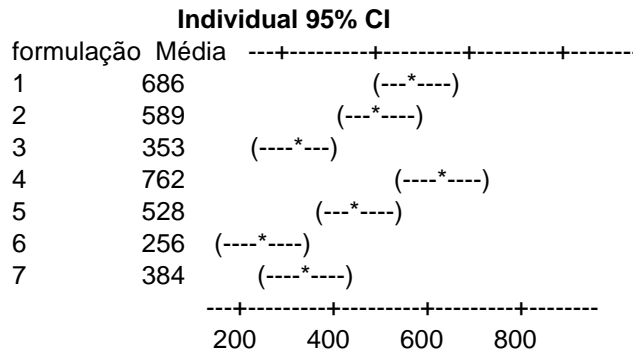


Figura C.3: Distribuição das médias das formulações para o fator rigidez à flexão

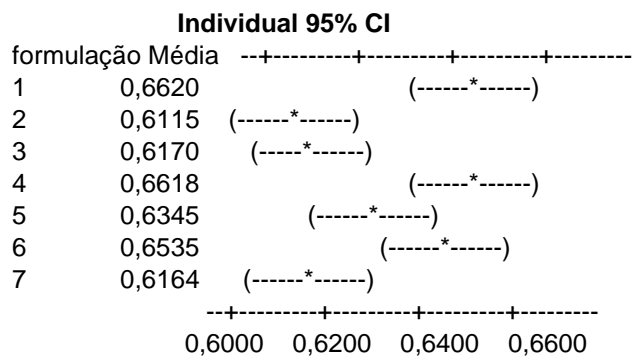


Figura C.4: Distribuição das médias das formulações para o fator densidade aparente

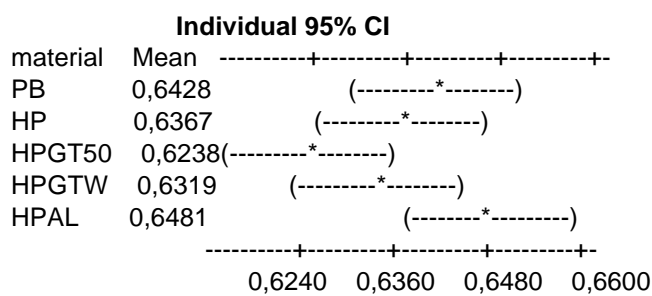


Figura C.5: Distribuição das médias dos materiais para o fator densidade aparente

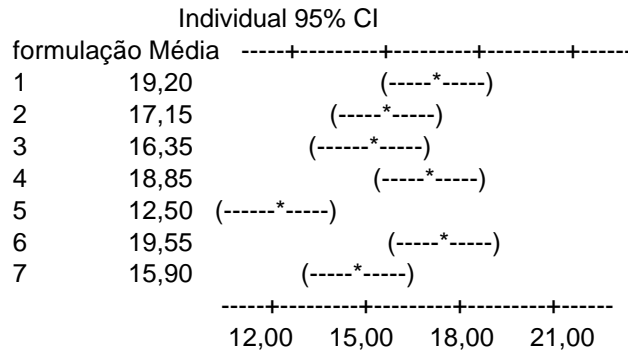


Figura C.6: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (carga de ruptura)

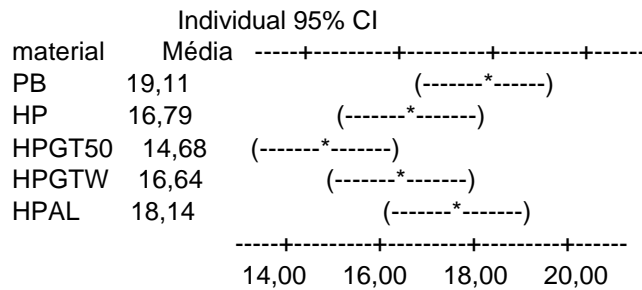


Figura C.7: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (carga de ruptura)

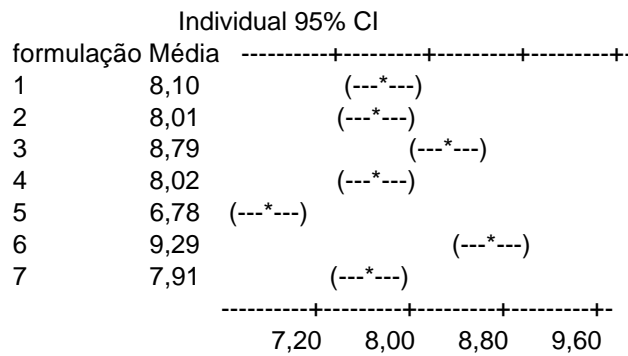


Figura C.8: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (distensão da flor)

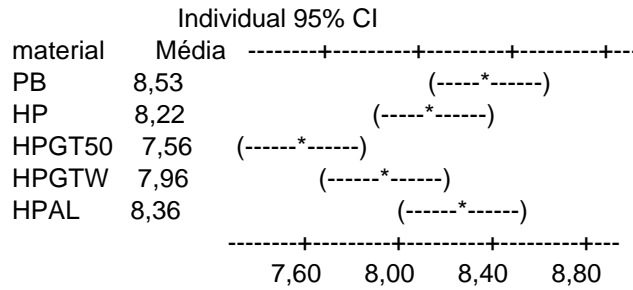


Figura C.9: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (distensão da flor)

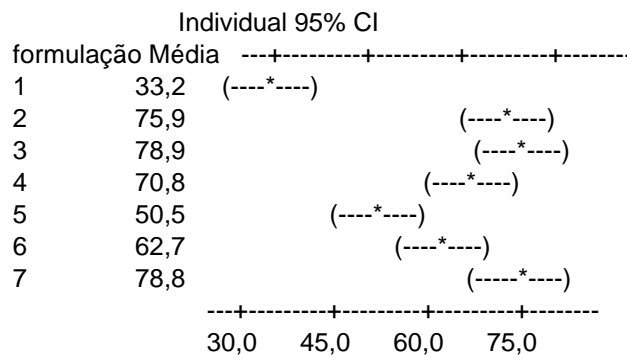


Figura C.10: Distribuição das médias das formulações para o fator exaustão

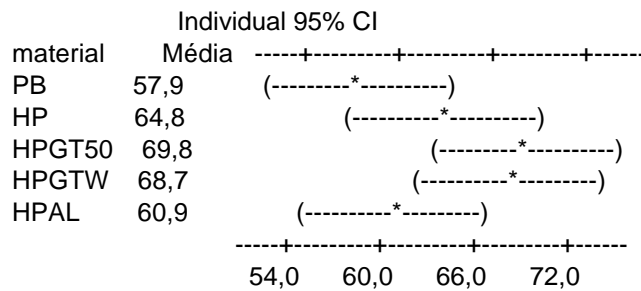


Figura C.11: Distribuição das médias dos materiais para o fator exaustão

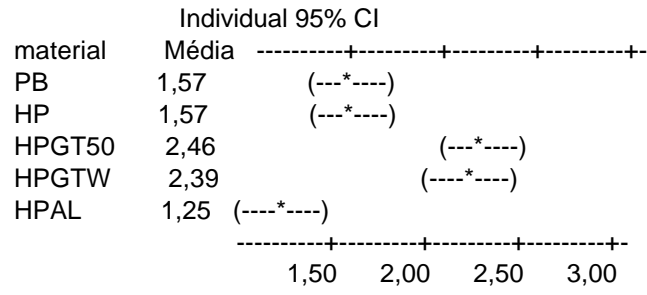


Figura C.12: Distribuição das médias dos materiais para o fator firmeza de flor

APÊNDICE D

Nesse anexo são apresentadas as figuras que mostram a distribuição das médias obtidas no software MINITAB, daqueles fatores considerados significativos, com intervalo confiança de 95% nos experimentos em pedaços de couro wet-blue.

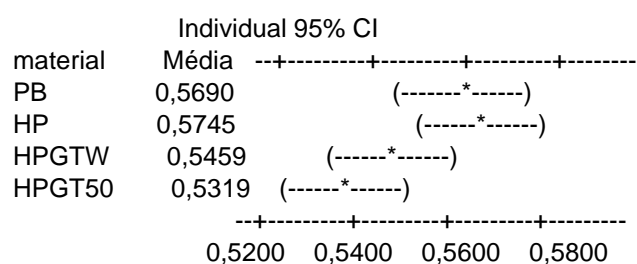


Figura D.1: Distribuição das médias dos materiais para o fator densidade aparente

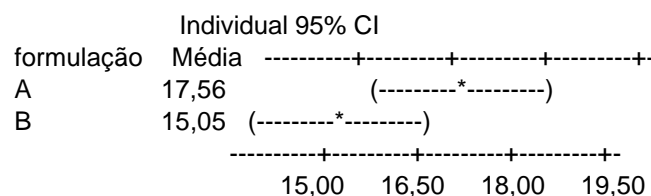


Figura D.2: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (carga de ruptura)

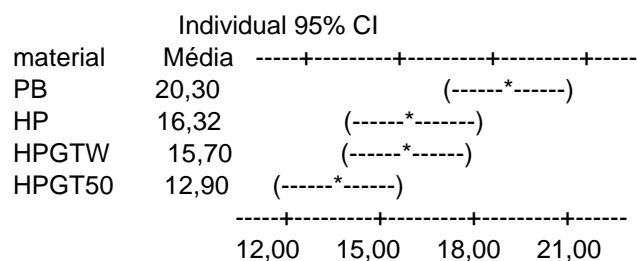


Figura D.3: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (carga de ruptura)

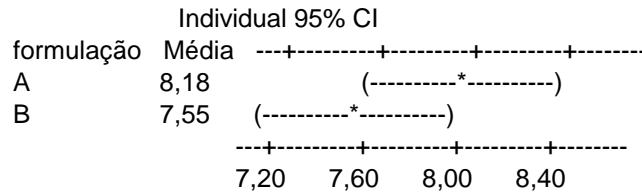


Figura D.4: Distribuição das médias das formulações para o fator lastômetro (distensão da flor)

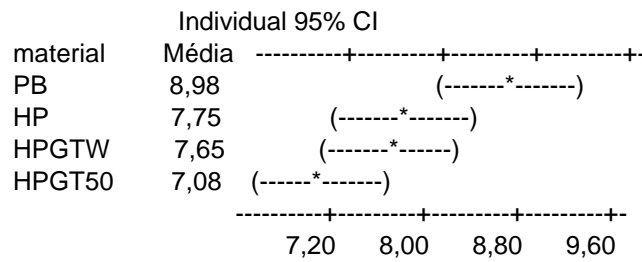


Figura D.5: Distribuição das médias dos materiais para o fator lastômetro (distensão da flor)

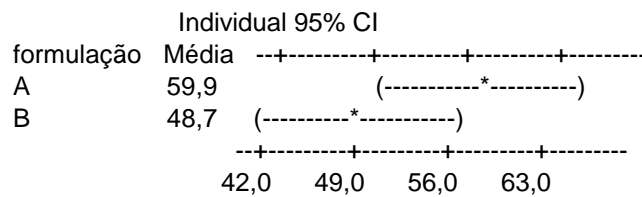


Figura D.6: Distribuição das médias das formulações para alongamento percentual

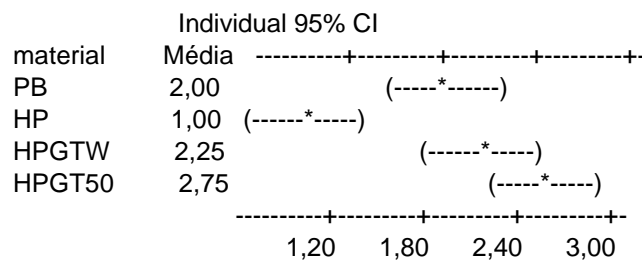


Figura D.7: Distribuição das médias dos materiais para o fator firmeza de flor

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)