

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

**CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM
ACABAMENTO DE COUROS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Cristiana Winter

Porto Alegre

2014

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

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS UTILIZADOS EM ACABAMENTO DE COUROS

Cristiana Winter

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

Área de concentração: Pesquisa e desenvolvimento de processos.

Orientadora:
Prof^ª. Dr^ª. Mariliz Gutterres

Porto Alegre

2014

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

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Caracterização de filmes poliméricos utilizados em acabamento de couros*, elaborada por Cristiana Winter, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof^ª. Dr^ª. Ruth Marlene Campomanes Santana

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- DEMAT, PPGEM.

Prof. Dr. Luis Henrique Alves Cândido

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- DEG/FA, PGDesign.

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Universidade Federal do Rio Grande do Sul- DEQUI, PPGEQ.

Agradecimentos

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, pela estrutura oferecida.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Mariliz Gutterres, pelos ensinamentos, confiança e amizade.

À Prof^a. Dr^a. Márcia Schultz, por toda dedicação e carinho com a “sua segunda filha”.

À minha família por todo suporte, desde sempre. Ao meu amado Eduardo, por todo incentivo e compreensão em todos os momentos.

Às empresas TFL do Brasil Indústria Química e Corium Química pela concessão das amostras de resinas e pelo apoio nas informações.

Ao bolsista Gabriel Grandi por ficar expert em produzir filmes.

Aos amigos do LACOURO pelo companheirismo e todas as contribuições, principalmente à Caroline, Juliana, Eliane, Francis e Carolina, por todo o carinho e ajuda ao longo do trabalho. Obrigada pela amizade inigualável!

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado e à FAPERGS (edital 04/2012) – Programa Pesquisador Gaúcho (PqG) pelo apoio financeiro.

Resumo

Artigos de couro estão associados com tendências de moda e sofisticação em produtos de consumo. No processamento do couro, a fase de acabamento consiste de um conjunto de operações e tratamentos, essencialmente de superfície, que conferem características finais ao produto. Os objetivos do acabamento são reduzir defeitos visíveis, modificar as propriedades superficiais e melhorar os atributos de uso. Nesta fase final, são aplicadas, dentre outros produtos, resinas, geralmente, poliacrilatos e poliuretanos, e algumas vezes caseínas e outros polímeros que formam filmes de recobrimento protetores sobre o couro. Nesse contexto, este trabalho visa a uma avaliação dos filmes formados com resinas comerciais utilizadas industrialmente no acabamento de couros, relacionando a composição destes materiais com características sensoriais, com resistência mecânica, através de testes de tração, com estabilidade à água ou a solvente orgânico, com análise de dureza, e através de caracterizações por infravermelho e DSC. Ensaio de tração mostraram que as resinas poliuretânicas, no geral, apresentam uma maior resistência à tração quando comparadas com resinas acrílicas, assim como os valores de tenacidade, indicando que esses filmes suportam um maior impacto para levar o material à ruptura. A adição de pigmentos diminui essa resistência, tanto em resinas acrílicas quanto em resinas poliuretânicas, enquanto que a produção de filmes compactos apresenta características intermediárias com relação aos componentes puros. Todos os filmes acrílicos testados apresentaram uma maior capacidade de alongamento. Com relação à dureza, as resinas que se mostraram mais flexíveis e com maior alongamento, foram as que apresentaram menor dureza. A estabilidade dos filmes com relação à água e solventes mostrou que os componentes solúveis em água e em solvente aumentam com a presença de pigmento e que a absorção de água é maior e de solvente é menor em filmes com pigmento, tanto para acrilatos quanto para

poliuretanos. As caracterizações a partir de análise por FTIR e DSC indicaram os grupamentos químicos e picos de temperaturas característicos dos acrilatos e poliuretanos, respectivamente.

Palavras-chave: couro, acabamento, resinas, poliacrilatos, poliuretanos, caseínas, curtume.

Abstract

Leather goods are associated with fashion trends and sophistication in consumer products. In the leather processing, the finishing phase consists of a series of operations and treatments, essentially in surface, conferring its final characteristics. The objectives are to reduce visible defects, modify surface properties and improve the usage attributes. In this final stage are applied, among other products, resins, generally polyacrylates and polyurethanes, sometimes casein and other polymers, which form protective coating films on leather. In this context, this paper evaluates the films formed with commercial polymeric resins used industrially in finishing leather, relating the composition of these materials with their sensory characteristics, with their strength by tensile testing, with its stability to water or organic solvent, with analysis of hardness and characterizations by IR and DSC. Tensile tests showed that the polyurethane resins in general have a higher tensile strength when compared with acrylic resins, as well as the toughness values, indicating that these films support a greater impact to bring the material to rupture. The addition of pigments decreases this resistance, for acrylic resins and polyurethane resins, while the production of compact film has intermediate characteristics with respect to the pure components. All acrylic films tested had a higher elongation. With respect to hardness, the resins that were more flexible and more stretching, showed the lowest hardness. The stability of the films with respect to water and solvents has shown that water soluble solvent components increased by the presence of pigment and the water absorption is higher and the solvent is lower in pigmented films to acrylates and polyurethanes. The characterizations from IR and DSC analysis indicated the chemical groups and characteristic temperatures peaks of acrylates and polyurethanes, respectively.

Keywords: leather, leather finishing, binders, polyacrylates, polyurethanes, caseins, tanning industry.

Sumário

Introdução.....	1
1.1 Objetivos do trabalho	4
1.2 Estrutura do trabalho	4
Revisão bibliográfica.....	5
2.1 Polímeros	5
2.1.1 Poliuretanos	8
2.1.2 Poliacrilatos	10
2.1.3 Caseína	12
2.2 Calorimetria diferencial de varredura e propriedades térmicas dos polímeros	12
2.3 Caracterização química de polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho	18
2.4 Propriedades físicas e mecânicas dos polímeros	20
2.5 Processamento do couro	22
2.5.1 Acabamento do couro	24
2.5.2 Camadas do acabamento	27
2.5.2.1 Impregnação	27
2.5.2.2 Stucco	28
2.5.2.3 Pré-fundo	28
2.5.2.4 Fundo	29
2.5.2.5 Camadas intermediárias.....	29
2.5.2.6 Cobertura	29
2.5.2.7 Camada top (laca, lustro ou apresto)	30
2.6 Os polímeros e sua aplicação no couro	30
2.6.1 Ligantes sintéticos	32
2.6.1.1 Poliuretanos	33
2.6.1.2 Poliacrilatos	36
2.6.1.3 Outros ligantes sintéticos.....	39
2.6.1.4 Ligantes naturais (proteicos)	41
2.6.1.5 Novos desenvolvimentos.....	42
2.7 Fatores importantes a considerar no acabamento	44
2.8 Outros produtos empregados no acabamento de couros	46
2.8.1 Pigmentos	46
2.8.2 Auxiliares	48
2.8.3 Meios solventes e aquosos.....	49
2.8.4 Reticulantes	51
2.9 Formação e propriedades dos filmes de acabamento	53
2.10 Processos mecânicos e aplicação do acabamento em curtumes	55
2.11 Controle de qualidade e propriedades mecânicas.....	57
Materiais e Métodos.....	61
3.1 Obtenção de produtos químicos	61

3.2	Preparação dos filmes poliméricos	64
3.3	Análise dos filmes poliméricos produzidos.....	67
3.3.1	Análise subjetiva dos filmes e medida de opacidade	68
3.3.2	Análise de dureza	68
3.3.3	Ensaio de tração e alongamento das películas	69
3.3.4	Análise de estabilidade do filme à água ou a solvente orgânico	70
3.3.5	Análise por infravermelho	72
3.3.6	Análise por DSC	72
	Resultados e Discussão.....	73
4.1	Análise subjetiva e propriedades físicas.....	73
4.2	Sensibilidade do filme à água e ao solvente orgânico	89
4.3	Caracterização térmica dos filmes de resinas de acabamento de couros.....	97
4.4	Compilação dos resultados de caracterização dos filmes.....	104
	Conclusões.....	107
5.1	Conclusões.....	107
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	109
	Referências Bibliográficas	111
	Apêndice.....	123
	Lista de figuras	xi
	Lista de tabelas	xv
	Lista de abreviaturas	xvii

Lista de Figuras

Figura 1. Reações básicas de obtenção de: (a) uretano, (b) poliuretano. Fonte: Licari (2003).....	9
Figura 2. Polimerização de Metil metacrilato. Fonte: Licari (2003)	11
Figura 3. (a) Pontos de escoamento e ruptura de polímeros e (b) Comportamento dúctil e frágil observados em uma curva tensão versus. deformação sob tração. Fonte: Canevarolo (2006)	22
Figura 4. Comportamento de diferentes resinas quando à tensão de ruptura e o alongamento	59
Figura 5. (a) Placa de Petri com a adição da combinação de água e resina PU11 antes da secagem; (b) Filme polimérico produzido após secagem em estufa.....	65
Figura 6. Filmes puros a partir das resinas (a) Ac1,(b) Ac2, (c) PU3e (d) PU5	65
Figura 7. Filme compacto (a) Ac2-75/Cas1-25, Filme pigmentado (b) 2,5PU10:1P67	
Figura 8. Amostras para ensaio de dureza	69
Figura 9. Molde utilizado para os corpos de prova dos filmes para ensaio de tração	70
Figura 10. Corpo de prova de filme imerso em banho de água	71
Figura 11. Opacidade dos filmes puros produzidos a partir de resinas de acabamento de couros	77
Figura 12. Opacidade dos filmes compactos produzidos a partir de resinas de acabamento de couros	77
Figura 13. Dureza dos filmes puros a partir de resinas de acabamento de couros....	79
Figura 14. Tenacidade dos filmes puros a partir de resinas de acabamento de couros	79
Figura 15. Tensão à ruptura dos filmes puros de resinas de acabamento de couros.	81
Figura 16. Alongamento dos filmes puros de resinas de acabamento de couros submetidos à tração	81
Figura 17. Tenacidade dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros.	82

Figura 18. Tensão à ruptura dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros	83
Figura 19. Alongamento dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros quando submetidos à tração	84
Figura 20. Tenacidade dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros	85
Figura 21. Tensão à ruptura dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros	85
Figura 22. Alongamento dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros submetidos à tração	86
Figura 23. Tenacidade de filmes acrílicos, poliuretânicos e do seu compacto a partir de resinas de acabamento de couros.....	87
Figura 24. Tenacidade de filmes acrílicos puros, do seu compacto e com adição de pigmento a partir de resinas de acabamento de couros	88
Figura 25. Tenacidade de filmes acrílicos puros, poliuretanos puros e seus compactos.....	89
Figura 26. Absorção de isopropanol pelos filmes de resinas de acabamento de couros	91
Figura 27. Componentes solúveis em isopropanol dos filmes de acabamento de couros	92
Figura 28. Absorção de água pelos filmes de resinas de acabamento de couros.....	93
Figura 29. Componentes solúveis dos filmes de resinas de acabamento de couros em água	94
Figura 30. Absorção de água pelos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem adição de pigmento.....	95
Figura 31. Componentes solúveis em água dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento	95
Figura 32. Absorção de isopropanol dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento	96
Figura 33. Componentes solúveis em isopropanol dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento	96

Figura 34. Ciclo completo de aquecimento e resfriamento do filme de PU10 evidenciando a importância do primeiro aquecimento para eliminação da história térmica do material.....	97
Figura 35. Curvas de DSC da segunda rampa de aquecimento dos filmes de PU10 e PU4.....	98
Figura 36. Espectro de infravermelho do filme de PU10	99
Figura 37. Espectro de infravermelho do filme de PU4	100
Figura 38. Curvas de DSC da segunda rampa de aquecimento muito semelhantes dos filmes de Ac3 e Ac4.....	101
Figura 39. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac3.....	101
Figura 40. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac4.....	102
Figura 41. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de Ac1	103
Figura 42. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac1	103
Figura A.1. Tenacidade dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros	125
Figura A.2. Tensão à ruptura dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros	126
Figura A.3. Percentual de alongamento dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros	127
Figura A.4. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU5...	129
Figura A.5. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU5	129
Figura A.6. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU6...	130
Figura A.7. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU6	130
Figura A.8. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU1...	131
Figura A.9. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU1	131
Figura A.10. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU9.	132
Figura A.11. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU9	132

Figura A.12. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de Ac2. **133**

Figura A.13. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac2..... **133**

Lista de Tabelas

Tabela 1. Temperaturas de transição vítrea de monômeros e características das películas	17
Tabela 2. Poliacrilatos e poliuretanos e suas propriedades destacadas no acabamento de couros	39
Tabela 3. Propriedades e análise de ensaios aplicados em couros e em películas de acabamento de couros	58
Tabela 4. Produtos químicos utilizados para confecção de filmes e caracterização de suas propriedades para utilização no acabamento de couros	63
Tabela 5. Escala utilizada na avaliação sensorial dos materiais poliméricos.....	68
Tabela 6. Análises subjetivas e opacidade dos filmes puros de resinas de acabamento de couros	74
Tabela 7. Análises subjetivas e opacidade dos filmes compactos produzidos a partir das resinas de acabamento de couros	76
Tabela 8. Análise subjetiva dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros	78
Tabela 9. Opacidade das amostras dos filmes a partir das resinas de acabamento de couros em cada etapa do ensaio com isopropanol: 1- antes do banho, 2- após o banho, 3- após 24 h de secagem.....	90
Tabela 10. Absorção de solvente e componentes solúveis dos filmes de resinas de acabamento de couros em banho de isopropanol.....	90
Tabela 11. Opacidade dos filmes a partir das resinas de acabamento de couros em cada etapa do ensaio com água: 1- antes do banho, 2- após o banho, 3- após 24 h de secagem.....	92
Tabela 12. Absorção e componentes solúveis dos filmes de acabamento de couros em água	93
Tabela 13. Caracterização dos filmes produzidos a partir de resinas utilizadas no acabamento de couros	105

Tabela A.1. Valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento dos filmes poliméricos produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros **124**

Tabela A.2. Variação dos valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento dos filmes compactos e pigmentados produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros em relação aos filmes puros **128**

Lista de Abreviaturas

DSC: Calorimetria exploratória diferencial

F: Fator de proporção entre resina e pigmento

FTIR: Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier

M1: Relação entre o teor de sólidos da resina e a massa que deve ser adicionada

M2: Relação entre o teor de sólidos do pigmento e a massa que deve ser adicionada

PMMA: Polimetilmetacrilato

PU: Poliuretano

ST: Sólidos totais

Tc: Temperatura de cristalização

Tg: Temperatura de transição vítrea

Tm: Temperatura de fusão cristalina

Tsp: Teor de sólidos do pigmento

Tsr: Teor de sólidos da resina

W1: Massa inicial do corpo de prova antes da imersão em banho de água/ solvente

W2: Massa do corpo de prova após imersão em banho de água/ solvente

W3: Massa do corpo de prova após 24 h de secagem

x: Massa de resina adicionada

Y: Massa de pigmento adicionada

Capítulo 1

Introdução

O couro é um material nobre altamente apreciado por sua exclusividade. Calçados, vestuário, móveis, estofamentos, acessórios, entre outros artefatos, são alguns dos artigos de couro muito requisitados pela sofisticação e bom gosto associado à escolha do material, sendo adaptados constantemente a tendências de moda, design e estilo. Há uma grande aposta em tendências revolucionárias com efeitos e toques despojados, incluindo o uso de peles exóticas ou imitação sobre peles bovinas. O couro é sonho de consumo por conta de suas características naturais, cores e texturas únicas, representando as peles especiais um mercado em ascensão no Brasil. Com os setores de roupas (CICB, 2014), acessórios e calçados entre os mais lucrativos, os números comprovam o crescente protagonismo do país no cenário criativo e econômico internacional.

O setor coureiro apresenta importância na economia brasileira, tanto pelo volume de exportações como pela geração de empregos. De acordo com o Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil - CICB (2014), o setor coureiro do Brasil processa cerca de 44,5 milhões de peles por ano. Compreende 310 plantas curtidoras, 2.800 indústrias de componentes para couro e calçados e 120 fábricas de máquinas e equipamentos, gera 42.100 empregos diretos e movimenta US\$ 3,5 bilhões a cada ano. O setor almeja objetivos de excelência e de referência em qualidade no mercado mundial, com especial atenção à proteção ambiental, tendo como destino 91 países ao redor do mundo.

O Brasil ocupa posição de destaque no setor coureiro, sendo considerado o quarto maior produtor de couro acabado bovino e o maior exportador mundial de couros bovinos

pesados (FAO, 2013), possuindo o maior rebanho bovino comercial do mundo, de acordo com CICB (2014). O couro do Brasil tem obtido resultados cada vez melhores em suas exportações: mais de 70 % da produção nacional é vendida ao mercado externo, em sua maioria, na forma acabada, com maior valor agregado, prova de que o Brasil vem rapidamente se posicionando entre os mercados mais criativos e de alta tecnologia (couro acabado já representa 55,1 % do total de exportações). Em 2013, as exportações alcançaram o valor total de US\$ 2.510.558.973,00, um recorde histórico (CICB, 2014). O complexo industrial é formado por setores de curtumes, de calçados, de componentes, de máquinas e de artefatos de couro. A produção no Brasil é dividida em calçados, móveis, setor automotivo e outros (ABQTIC, 2013).

Os artigos de couro são desenvolvidos procurando inovação tecnológica, conforto e elegância. A tecnologia de produção do couro está em constante desenvolvimento devido às pesquisas científicas aplicadas ao setor. O uso de novas técnicas permite a obtenção de novos produtos em um curto espaço de tempo e com características específicas, além de atender aos requisitos ambientais. Tais tecnologias, como o design de couros com laser (SANTOS, 2012), proporcionam reaproveitamento de partes que não teriam finalidade, contribuindo para a redução da quantidade de perdas de materiais.

O processamento do couro se divide em diversas etapas de uma série de tratamentos químicos, físicos e físico-químicos, sendo o acabamento a fase final do processo de fabricação de um couro, conferindo ao artigo final propriedades adequadas de acordo com os requisitos desejados (GUTTERRES, 2014). Busca-se a excelência do produto final, eliminando defeitos, proporcionando toque mais agradável e aspecto mais natural.

Agregando valor, criatividade, tecnologia, durabilidade, além de um diferencial no mercado, os tipos de acabamento se multiplicam ao atender requisitos específicos ou inovação da moda (JOHNSON, 1994). Santos *et al.* (2011) destacam os acabamentos transparentes, os de efeito envelhecido, com texturas e relevos, abrilhantados, acabados por transferência de filme, etc.

Nesta fase final do processamento do couro, são aplicados produtos, como resinas, pigmentos, corantes e auxiliares. Tais resinas, mais comumente, poliacrilatos e poliuretanos, apresentam a propriedade de formação de películas/filmes de recobrimento protetores sobre o couro, melhorando suas propriedades de uso e resistências superficiais, além de aparência

desejada. Emulsões de base polimérica são amplamente usadas como materiais de revestimento para têxteis, automóveis, tintas, materiais de construção, couros, etc. Existe no mercado uma ampla gama de ligantes poliméricos, com constante desenvolvimento para novas formulações, visando atender propriedades cada vez mais específicas.

Dependendo do artigo produzido, têm-se especificações e características próprias quanto aos padrões e requisitos, havendo diversos testes de análise, como enchimento, maciez, resistências químicas e físico-mecânicas e características químicas influenciadas pelas tecnologias e produtos químicos utilizados. Setores como automotivo e estofamento possuem um controle mais rigoroso quanto aos padrões de qualidade.

O controle de qualidade do acabamento de couros é rigoroso e está em constante desenvolvimento, avaliando, além das propriedades físico-mecânicas dos artigos produzidos, a minimização de impactos ambientais, como diminuição do teor de substâncias voláteis, substituição de solventes por produtos aquosos, diminuição de energia gasta no processo de secagem, etc. Novos filmes poliméricos com composições variadas e sua aplicação na superfície do couro, através da combinação de diversos monômeros, incluindo acrilatos, poliuretanos, polibutadienos, etc., tem recebido destaque pela sua importância na melhoria de vantagens com relação aos resultados a partir de monômeros individuais. Propriedades térmicas e mecânicas de filmes aplicados ao couro são avaliadas (YILMAZ, 2014; BACARDIT *et al.*, 2009a; JIANZHONG *et al.*, 2005), assim como o incremento de propriedades da combinação de poliuretanos e poliácrlatos no acabamento de couros (BAO *et al.*, 2013), (SUNDAR *et al.*, 2006), (PEIZHI *et al.*, 2010), entre outros.

Esses estudos de avaliação das propriedades do acabamento de couros englobam normalmente o “conjunto resinas + couro”, sendo os testes físico-mecânicos, características e análises térmicas realizados na combinação entre ambos (aplicação da resina sobre o couro) e não analisando o filme polimérico puramente. O conhecimento das propriedades desses filmes é de grande interesse na área de acabamento, tanto por parte das indústrias, que, muitas vezes, criam formulações de forma empírica sem a divulgação para a literatura, como para a base científica, por agregar conhecimentos e novas melhorias, evitando até mesmo desperdícios de material com essa prévia avaliação.

1.1 Objetivos do trabalho

O objetivo deste estudo foi avaliar os filmes produzidos a partir de resinas comerciais, utilizadas atualmente na indústria coureira, com relação a propriedades de brilho, maleabilidade, pegajosidade e toque da superfície, físicas e de caracterização térmica. Resinas com capacidade filmogênica, dos tipos dispersões de poliuretano e emulsões acrílicas, e ainda caseínas, foram testadas através da produção de filmes puros, com a mistura de resinas (blendas poliméricas) – “compactos” e com adição de pigmento, para avaliação de mudanças de propriedades. Essa avaliação torna-se conveniente, uma vez que esses filmes são aplicados na camada de cobertura (revestimento) do couro, conferindo as características finais: estéticas, de durabilidade e proteção.

1.2 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está estruturado em 5 capítulos. No capítulo 2 será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais polímeros constituintes das resinas de acabamento, que são aplicadas no couro na forma de filmes. Destacam-se os polímeros sintéticos, poliuretanos e poliacrilatos, e dos polímeros naturais, a caseína. Propriedades térmicas dos monômeros, como temperatura de transição vítrea (T_g), são relacionadas com propriedades da película que estes formam. No processamento do couro, a etapa de acabamento possui destaque, consistindo na etapa foco deste trabalho, assim como os tipos de acabamento, suas camadas, componentes principais e controle de qualidade. Ainda, propriedades e formação dos filmes de acabamento, controle de qualidade e fatores importantes a serem considerados na escolha dos produtos são detalhados.

No capítulo 3 serão descritas as etapas envolvidas na realização dos experimentos e análises dos filmes. Serão apresentados os ligantes escolhidos, o preparo dos filmes, os tipos de filmes que serão estudados e os métodos de análises utilizados para a avaliação.

No capítulo 4 serão apresentados os resultados obtidos e suas discussões. Serão discutidos os resultados das análises subjetivas de brilho, maleabilidade, pegajosidade e toque da superfície, além de opacidade, seguidos de dureza, ensaios físico mecânicos de tração e alongamento, tenacidade, estabilidade do filme à água e solvente orgânico. Por fim, será apresentada a caracterização térmica dos filmes através de DSC e infravermelho.

No capítulo 5 serão apresentadas as conclusões do estudo e sugestões para trabalhos futuros.

Capítulo 2

Revisão bibliográfica

Neste capítulo, é feita a revisão bibliográfica sobre polímeros, resinas, acabamento de couros e propriedades dos filmes de acabamento. Os polímeros são os principais constituintes dos produtos utilizados na etapa final de processamento do couro e, que, muitas vezes, são denominados resinas ou ligantes nesta indústria. As resinas naturais e sintéticas atribuem propriedades específicas na formação dos filmes utilizados no acabamento. O acabamento confere as propriedades finais do couro e suas particularidades serão abordadas com ênfase na sua importância para o artigo final. A avaliação das propriedades dos filmes poliméricos produzidos e sua influência na etapa de acabamento consistem no foco da dissertação.

2.1 Polímeros

Polímeros são materiais de grande aplicabilidade nos mais diversos produtos. No acabamento de couros, tornam-se fundamentais como substâncias formadoras de filmes (películas, camadas de cobertura ou revestimento) que conferem proteção ao couro com relação a danos, aumentando sua estabilidade e proporcionando a aparência desejada.

Polímeros são macromoléculas, que possuem unidades químicas ligadas por covalências, repetidas regularmente ao longo da cadeia, denominadas meros. O número de meros da cadeia polimérica é denominado grau de polimerização. São caracterizados por seu tamanho, estrutura química e interações intra e intermoleculares.

Devido ao tamanho de cadeia, os polímeros industriais podem apresentar maior ou menor proporção dos monômeros constituintes com diversos graus de polimerização, predominância de um tipo de constituição, ou de configuração. Isso pode acarretar variação substancial nas propriedades do material polimérico formado, das quais depende a sua aplicação prática (MANO e MENDES, 1999).

A polimerização consiste na reação química de uma substância de baixa massa molar, o monômero, em outra de massa molar elevada, o polímero. As resinas sintéticas são polímeros preparados via processos de polimerização. Durante a polimerização, um ou mais monômeros podem ser polimerizados ao mesmo tempo, produzindo a homopolimerização (quando apenas um monômero é envolvido), copolimerização (dois) e terpolimerização (três diferentes) (CANEVAROLO, 2006).

A polimerização pode ocorrer pelas reações de adição e condensação. Na polimerização por adição (exemplo: acrilatos), a molécula torna-se reativa pela quebra das duplas ligações, formando então duas ligações simples, geralmente pela ação de agentes aceleradores como calor, luz, pressão ou catalisadores. Nos polímeros obtidos por reação de condensação (exemplo: poliuretano), ocorre a formação de um resíduo não polimerizável, que consiste de uma molécula simples, como a água ou algum outro subproduto (FAZANO, 1995).

Polímeros podem ser agrupados em duas categorias, de acordo com seu comportamento:

- *Polímeros termoplásticos (Ligantes termoplásticos)*: são constituídos por polímeros sintéticos, caracterizam-se por amolecer mediante a ação do calor. Formam películas flexíveis e elásticas, com elevada cobertura e resistência. Os principais tipos destes ligantes são os poliacrilatos, polivinílicos, polibutadienos e poliuretanos. Termoplásticos são materiais poliméricos com cadeias lineares ou ramificadas. Isso permite sua solubilização em solventes e condições apropriados. Por outro lado, a presença de cristalinidade dificulta (mas não impede completamente) a solubilização (CANEVAROLO, 2006). Poliuretanos tanto podem ser termoplásticos quanto termorrígidos (MANO, 1991).

- *Polímeros termofixos ou termorrígidos (Ligantes termofixos)*: possuem estrutura tridimensional, cuja plasticidade não aumenta com a temperatura. Sob efeito do calor, tornam-se pastosos, solidificando-se num processo irreversível. Sua principal característica é que,

após a cura (polimerização), não fundem mais, não podendo ser reprocessados. São exemplos, albuminas e caseínas que formam películas pouco flexíveis e elásticas, sendo duras, com boa resistência aos dissolventes e uma excelente solidez à fricção a seco, além de proporcionar brilho elevado e aspecto extremamente natural e transparente a películas que formam.

O ponto de partida para a produção dos polímeros termoplásticos é a existência de monômeros que contêm uma ligação dupla ou a presença de dois grupos funcionais na sua molécula (caracterizada como bifuncional), já que permite, após a sua ativação, uma reação com duas outras moléculas. Aumentando o número dos grupos reativos, ou seja, a funcionalidade de pelo menos um dos monômeros reagentes para três, obtém-se polímeros reticulados e tridimensionais, ou termofixos (não amolecem sob efeito de calor).

Os polímeros termoplásticos lineares tem uma estrutura de longas cadeias poliméricas entrelaçadas de maneira irregular: as forças coesivas que operam entre estas cadeias são apenas valências secundárias relativamente fracas. A energia necessária para afastar uma cadeia da outra é pequena e, desta forma, estes polímeros lineares amolecem, deformando-se e começando a fluir com o aumento moderado da temperatura. São materiais que amolecem sob o efeito do calor e solidificam sob resfriamento. Uma cadeia desliza livremente sobre a outra e os solventes penetram com facilidade nesta estrutura frouxa (LENGYEL, 1979). Exemplos: poliamidas, polietileno, polipropileno e poliestireno. Já os materiais termofixos, sob o efeito do calor, durante a sua deformação, tornam-se pastosos, solidificando-se em seguida, processo esse irreversível. Ex: fenoplásticos, aminoplásticos, siliconas e o poliéster não saturado (FAZANO, 1995).

Os monômeros mais frequentemente empregados em polimerizações para o couro são: metacrilato de metila, acetato de vinila, metacrilato de isobutila, metacrilato de butila, acrilato de metila, acrilato de etila, vinil-n-butil-éter e butadieno. Algumas dispersões de polímeros preparadas com somente um tipo de monômero proporcionam películas descontínuas e farelentas ao secar à temperatura ambiente e, por isso, tendem a ser utilizadas em combinação com outros monômeros. Os outros monômeros permitem obter dispersões de polímeros que dão películas contínuas com toda a gama de dureza, desde muito duras e quebradiças a macias e de tato pegajoso (MANO e MENDES, 1999).

Enquanto que os poliácridatos, geralmente, apresentam boa solidez à luz que é prejudicada somente por aditivos tais como solventes ou agentes de toque, os poliuretanos

diferem consideravelmente, dependendo do processo de produção. A quantidade de componentes iniciais na produção de poliuretanos é muito maior do que a quantidade de monômeros necessários para a polimerização dos acrilatos. Por isso, há uma maior variedade de poliuretanos (PUs) do que de acrilatos. Os isocianatos aromáticos mais baratos resultam em produtos que podem amarelar enquanto que os isocianatos alifáticos de maior preço resultam em polímeros resistentes à luz. Uma das principais diferenças entre os poliuretanos e os poliácrlatos é o preço maior nos PUs devido ao custo das matérias primas (WENZEL, 2001a).

Substâncias constituídas de partículas de material polimérico de elevado peso molecular são chamadas de resinas, que amolecem gradualmente por aquecimento e encontram-se regularmente distribuídas em água, na forma de gotículas muito finas. As resinas são substâncias macromoleculares orgânicas, que se encontram na forma de polímeros, capazes de formar uma película na secagem.

As resinas, responsáveis pelas propriedades de formação de camada polimérica, podem agregar também constituintes sólidos como os pigmentos, os corantes e as cargas e podem ser classificadas em dois grandes grupos: naturais e sintéticas. As resinas naturais geralmente provêm do meio vegetal, podendo ser subdivididas quanto à origem (fósseis, semi-fósseis e recentes), e quanto à aplicação, como solúveis em óleo ou em solvente (FAZANO, 1995).

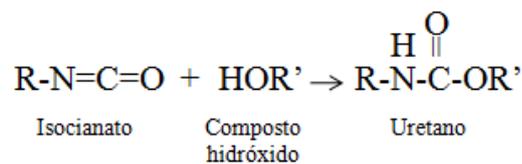
Os ligantes (resinas), devido à sua propriedade de formação de filmes, constituem o elemento principal de uma formulação de acabamento. As principais propriedades e características de polímeros sintéticos mais frequentemente empregados no acabamento de couros, poliuretanos e poliácrlatos, assim como o polímero natural, caseína, são destacadas a seguir.

2.1.1 Poliuretanos

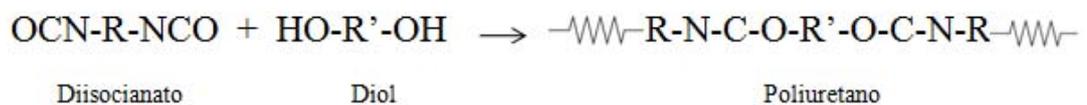
O poliuretano e seus derivados constituem uma das classes de polímeros mais versáteis da atualidade, permitindo a produção de materiais com um extenso espectro de propriedades físicas e químicas, com potencial para inúmeras aplicações. Poliuretanos compactos ou expandidos, flexíveis, semi-flexíveis ou rígidos, como espumas em bloco, moldados, filmes ou fibras, formam uma base adaptável a uma imensa gama de produtos. Exemplos são as espumas para móveis e estofamentos, espumas rígidas para refrigeradores e

construção civil, elastômeros microcelulares e espumas estruturais para aplicação em artigos esportivos, no setor automotivo e na indústria calçadista, entre outros usos (DOMENECH *et al.*, 2004).

Os poliuretanos são produzidos a partir de uma reação de condensação entre isocianatos ($-N=C=O$) e compostos polihidroxilados, como polióis ($OH-R'-OH$), poliésteres, poliéteres, etc. Os diisocianatos podem ser do tipo aromático ou alifático e os dióis podem ser do tipo poliéter ou poliéster. Dada a grande reatividade do grupo isocianato, as características filmogênicas destes polímeros podem ser controladas determinando-se os tipos de componentes e as formas de combiná-los, originando-se os sistemas filmogênicos mono e multifásicos (FAZANO, 1995). O poliuretano formado ($-[CO-NH-R-NH-CO-O-R'-O]_n-$) é um material versátil e pode ser classificado tanto como material termoplástico ou termorrígido (MANO E MENDES, 1999). A parte dura do polímero é referente ao uretano e a macia ao diol (KRINGS *et al.*, 2010). A Figura 1 mostra as reações de obtenção de uretano (a) e poliuretano (b), respectivamente.



(a)



(b)

Figura 1. Reações básicas de obtenção de: (a) uretano, (b) poliuretano.

Fonte: Licari (2003).

As resinas uretânicas são divididas em dois tipos: aromáticas que são caracterizadas por sua dureza, flexibilidade moderada, resistência química e à abrasão; e alifáticas com boa retenção de cor e durabilidade em ambientes externos, alta resistência à abrasão e média resistência química (AMORIN e MELILLO, 1989). Caracterizam-se pela ligação -NH-CO-O- (ODIAN, 2004). Estes polímeros podem se apresentar tanto na forma de um termoplástico, termofixo, elastômero ou fibra, na forma expandida ou não, dependendo da estrutura química e funcionalidade dos reagentes empregados na formulação do polímero (CANEVAROLO, 2006). Por ser um material polar, poliuretano é resistente a fluidos orgânicos não polares, como óleos, combustíveis e lubrificantes, mas é facilmente dissolvido por solventes orgânicos polares, como dimetilformamida e dimetilsulfóxido (SCHWEITZER, 2006). Destaca-se por sua excelente resistência química (HARPER, 2004).

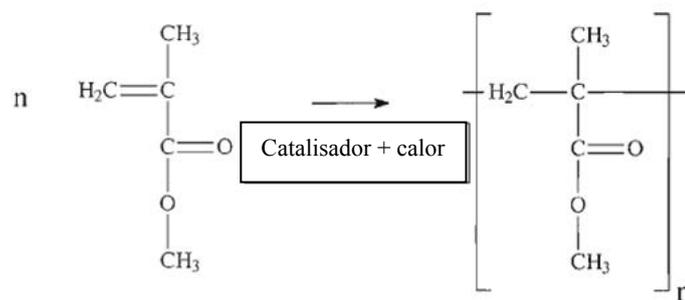
As propriedades finais do produto irão depender da natureza química e da funcionalidade dos reagentes escolhidos para sua síntese (DOMENECH *et al.*, 2004). Uma grande variedade de polímeros de poliuretano pode ser encontrada e as diferenças entre eles são devido à sua natureza química (poliéter ou poliéster; aromático ou alifático) (OLLÉ *et al.*, 2007).

2.1.2 Poliacrilatos

Resinas acrílicas (poliacrilatos) são obtidas pela esterificação dos ácidos acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{OH}$) e metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CO}-\text{OH}$) com vários álcoois (CANEVAROLO, 2006). As resinas acrílicas são homopolímeros ou copolímeros destes ésteres, sendo geralmente mais macios e flexíveis os poliacrilatos do que os polimetacrilatos. Em geral, a flexibilidade em ambas séries de polímeros aumenta à medida que aumenta o comprimento da cadeia do grupo alquil (MANO e MENDES, 1999). Alguns dos monômeros mais comumente empregados na produção de ligantes acrílicos têm como base, além de ácido acrílico e metacrílico, acrilamida ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}_2$) e metilol acrilamida ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{CH}_2\text{OH}$) (BACARDIT *et al.*, 2008).

As características do polímero variam dependendo do monômero de base, do grau de polimerização, da massa molecular do polímero, do tipo de esterificação das cadeias laterais e do número de ligações intramoleculares e intermoleculares. As resinas acrílicas são fabricadas reagindo ou polimerizando várias quantidades e taxas de unidades de monômeros acrílicos, cada qual contribuindo para diferentes propriedades na resina final. Existem diversas combinações de monômeros acrílicos que resultam em poliacrilatos com características

específicas, como temperatura de transição vítrea do polímero e características de formação de películas. Poli(etil acrilato), poli(isobutil acrilato), etc., são alguns exemplos (WUNDERLICH, 2005). A Figura 2 exemplifica a representação do polímero poli(metacrilato de metila) - (PMMA) ($-\text{[H}_2\text{C-C(CH}_3\text{)COOCH}_3\text{]}_n-$), formado a partir de monômeros de metacrilato de metila - ($\text{H}_2\text{C=C(CH}_3\text{)COOCH}_3$), que polimerizam em exposição ao ar, com catalisador, à temperatura ambiente ou sob aquecimento (CANEVAROLO, 2006; LICARI, 2003), sendo este o acrilato mais importante comercialmente da família dos acrilatos (BRYDSON, 1999).



Metil metacrilato

Polimetilmetacrilato (PMMA)

Figura 2. Polimerização de Metil metacrilato.

Fonte: Licari (2003).

Os ligantes acrílicos são empregados em forma de emulsões aquosas de aspecto leitoso, os quais são formados por um polímero disperso na fase contínua, água. As partículas de polímero têm absorvidas em sua superfície as moléculas de emulsionante que se orientam de forma que a parte lipofílica é dirigida até a fase aquosa. Os monômeros acrílicos com grupos reativos dão lugar a polímeros capazes de reagir posteriormente já que estes grupos reativos não se alteram durante o processo de polimerização (GUTTERRES, 2014).

As resinas acrílicas surgem de monômeros de ácidos acrílicos e metacrílicos e de ésteres através da polimerização via radicais livres, enquanto que as dispersões de poliuretanos se produzem através de um processo completamente diferente de etapas múltiplas a partir de diisocianatos que reagem com polióis para conferir estabilidade à dispersão e acabam dispersos em água e com a cadeia estendida para aumentar o peso molecular (STAHL, 2007).

2.1.3 Caseína

A caseína, uma proteína de composição química $N_{17}OH_{268}N_{42}SPO_{51}$, é um polímero natural completamente biodegradável, que possui propriedades de formação de filme, incluindo boa adesão e resistência a prensagens, arranhões e altas temperaturas. Seu filme apresenta baixa elasticidade e resistência à água e algumas restrições de aplicação (WANG *et al.*, 2004). Devido à morfologia característica das partículas de ligante, que são proteínas não estruturadas, os ligantes proteicos, ao secar, formam películas duras e frágeis, por cujo motivo estas pastas recebem adições de plastificantes solúveis em água, ou pelo menos, facilmente emulsionáveis (GRATACOS *et al.*, 1962).

Modificações químicas na estrutura da caseína ou mistura com outros materiais, incluindo plastificantes, ceras, polímeros e nanopartículas são utilizadas para melhoria das propriedades. Ainda, adição de antissépticos, que tem o papel de evitar eventual degradação do ligante proteico em largos períodos de armazenamento. A caseína modificada é amplamente empregada como componente de ligação em filmes, tendo uma gama de aplicações, como impressão, revestimento, acabamento de couros e outros campos (JIANZHONG *et al.*, 2012).

2.2 Calorimetria diferencial de varredura e propriedades térmicas dos polímeros

Calorimetria diferencial de varredura (ou calorimetria exploratória diferencial ou differential scanning calorimetry – DSC) consiste em uma técnica amplamente empregada para a análise térmica de materiais poliméricos, particularmente para sistemas que cristalizam (DAVIS, 2004). Combina a facilidade de medição de curvas de aquecimento e de resfriamento com características quantitativas de calorimetria (WUNDERLICH, 2005). Análise térmica é o conjunto de técnicas que permitem medir as mudanças de uma propriedade física de uma substância e/ou de seus produtos de reação em função da temperatura ou do tempo (TURI, 1997). Nessa técnica de caracterização de materiais são medidas diferenças de fluxo de calor (energia) entre uma amostra e um material de referência, enquanto ambos são submetidos a uma variação de temperatura controlada, de modo que amostra e referência sejam mantidas em condições isotérmicas, uma em relação à outra, independente do evento térmico que esteja ocorrendo na amostra. Em um instrumento de

DSC, registra-se a diferença em fluxo de calor entre a amostra e a referência, enquanto a temperatura da amostra é aumentada ou diminuída linearmente. Assim, a área do pico fornece a medida exata da energia necessária para manter ambas à mesma temperatura ou variação de entalpia sofrida pela amostra, independentemente das constantes térmicas do instrumento ou mudanças no comportamento térmico da amostra (CANEVAROLO, 2006; AGNELLI, 1997).

Em amostras de polímeros, as principais aplicações da técnica de DSC são medir as temperaturas de transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m), cristalização (T_c), características térmicas do material como entalpia de fusão, calor específico, cinética de cristalização, transições de fase, etc. Analisa modificações do material durante o processamento, como degradação termomecânica, reações químicas, etc., ou durante o uso na forma de produto acabado (degradação térmica, envelhecimento, etc.) (TURI, 1997).

As propriedades térmicas nos polímeros são observadas quando a energia térmica, isto é, o calor, é fornecido ou removido do material. As modificações observadas nos materiais quando sujeitos a variações de temperatura são de grande importância e incluem as temperaturas de fusão cristalina (T_m) e de transição vítrea (T_g) (MANO, 1991).

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é aquela em que as regiões ordenadas dos polímeros semi-cristalinos se desagregam e fundem. A temperatura de fusão é relativamente elevada para polímeros de alta cristalinidade, quando comparada à temperatura de fusão de polímeros predominantemente amorfos. Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Neste ponto, a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos (CANEVAROLO, 2006).

A temperatura de cristalização (T_c) é definida como a temperatura atingida por um polímero semi-cristalino durante o seu resfriamento a partir de seu estado fundido. A cristalização acontece durante o resfriamento, em temperaturas entre T_g e T_m . Esse valor intermediário pode ser determinado de várias formas. Essa temperatura é baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Esta ordenação espacial

permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. Cadeias em outros pontos também estarão aptas para se ordenarem formando novos cristais. Isto se reflete em toda a massa polimérica produzindo-se a cristalização da massa fundida. A cristalização pode ocorrer de duas formas: isotérmica, quando a temperatura é rapidamente abaixada até um dado valor (T_c), estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra. Ou de forma dinâmica, quando a temperatura é reduzida continuamente (normalmente a uma taxa constante) e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura (CANEVAROLO, 2006).

A temperatura de transição vítrea (T_g) é a medida da temperatura na qual ocorrem as transições do polímero entre o estado vítreo e o estado borrachoso. A temperatura de transição vítrea está associada à região amorfa dos polímeros e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura de transição vítrea desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares e o material torna-se mais rígido. As ramificações da cadeia aumentam a mobilidade e assim abaixam a T_g (MANO, 1991). Esta temperatura é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico, permite que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço (CANEVAROLO, 2006).

O ponto de transição vítrea é um bom indicador da dureza do polímero e pode determinar o nível aglutinante necessário para que ele forme filme. À medida que aumenta o ponto de transição vítrea, aumenta igualmente a necessidade aglutinante. Para conseguir a resistência máxima ao solvente e à água, é preciso reticular as dispersões de poliuretano (HAMMOND, 1992). Análises de DSC são usadas para confirmação de T_g tabeladas e como valor comparativo no caso de copolimerizações. Kaya e Kamaci (2012) estudaram a estabilidade térmica do copolímero poli (zometina-uretano), assim como outros estudos de copolímeros (SUNDAR *et al.*, 2006; JING *et al.*, 2008a; JING *et al.*, 2008b; YILMAZ *et al.*, 2011; YILMAZ, 2014).

A temperatura máxima de uso de uma dada peça de plástico é determinada pela sua temperatura de amolecimento, que, para polímeros pouco cristalinos e amorfos, é próxima e abaixo da T_g , e para polímeros altamente cristalinos é próxima e abaixo da T_m .

De uma maneira simplificada, é comum classificar em três estados, com relação à temperatura, os estados físico-mecânicos que um polímero semicristalino pode apresentar:

O estado vítreo acontece em temperaturas abaixo da T_g . Neste baixo nível energético as cadeias poliméricas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade ou grandes deformações, respondendo preferencialmente de forma elástica às solicitações. A componente viscosa (deformação plástica) existe, mas sua contribuição é minoritária. O polímero é rígido e frágil. O estado borrachoso ocorre em temperaturas entre T_g e T_m . Nesta faixa de temperatura, o nível energético é suficiente para dar mobilidade somente à fase amorfa, mantendo a fase cristalina rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada pela fase amorfa, restrita pela rigidez da fase cristalina. Quanto maior a fração volumétrica cristalina (porcentagem de cristalinidade), maior será a contribuição elástica.

Nesta condição, o comportamento físico do polímero é uma situação intermediária, pois os segmentos de cadeias da fase amorfa são flexíveis, mas estão ancorados pelos demais segmentos pertencentes à fase cristalina, gerando uma mobilidade parcial de toda a massa polimérica formando o estado físico borrachoso. O estado viscoso acontece em temperaturas acima da T_m , em que todas as cadeias são flexíveis, podendo escoar umas sobre as outras. Este comportamento dito viscoso é característico dos fluidos que têm suas moléculas livres para se movimentar. O termo "fundido" é restrito apenas aos polímeros semicristalinos. Este alto nível energético é caracterizado por apresentar todas as cadeias poliméricas altamente móveis, com uma forte contribuição da resposta plástica à deformação. Da mesma forma que anteriormente, a contribuição elástica está presente, mas é minoritária. É neste estado que os polímeros são processados, pois apresentam a máxima capacidade de mudança de conformação (HIEMENZ, 1984).

O fator externo que mais altera os valores de T_g e T_m é a presença de plastificantes na forma líquida ou sólidos de baixa massa molar, intencionalmente adicionados ou naturalmente absorvidos pelo polímero. Estas moléculas normalmente são pequenas, alojando-se entre as cadeias poliméricas, afastando-as umas das outras. Este afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja,

lubrificando-as. Esta lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, por conseguinte, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero (CANEVAROLO, 2006).

Poliuretanos apresentam baixa Tg, enquanto mantém baixa pegajosidade do filme, de temperaturas ambiente até levemente elevadas. Ligantes acrílicos têm alta Tg e baixa pegajosidade (HOEFLER *et al.*, 2013). A temperatura de transição vítrea é importante na resistência ao frio do acabamento do couro. Quanto mais baixa a temperatura de transição vítrea, maior a resistência ao frio. Esta propriedade é importante nas resinas das camadas de fundo e nas camadas de cobertura, inclusive em casos em que as camadas forem relativamente finas. Os produtos com alto ponto de fusão são mais fáceis de trabalhar nos processos de acabamento, já que não se tornam pegajosos ou apresentam pouca tendência a fazê-lo durante o empilhamento ou a se aderir à chapa lisa ou estampa das prensas. A faixa de trabalho limitada pelo ponto de transição vítrea em um extremo e pelo ponto de fusão no outro deve ser o mais ampla possível. Nos PUs, a gama é suficientemente ampla, mas para os acrilatos os dois pontos extremos geralmente se encontram muito perto um do outro (WENZEL, 2001a).

Algumas propriedades das películas formadas por monômeros e a sua Tg estão intimamente relacionadas. A Tabela 1 apresenta a correlação entre diferentes tipos de monômeros, suas respectivas Tg e características da película formada.

Tabela 1: Temperaturas de transição vítrea de polímeros e características das películas.

Polímeros	Fórmula do monômero	Tg (°C)	Propriedades da película (Adzet <i>et al.</i> , 1985)
Poli(acrilato de metila)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	8 (Adzet <i>et al.</i> , 1985) 6 (Wunderlich, 2005; BASF, 2004; Mark, 1999) 3 (Hiemenz, 1984) 0 (Brydson, 1999)	Semi-dura
Poli(acrilato de etila)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2-\text{CH}_3$	-22 (Adzet <i>et al.</i> , 1985) -23 (Lengyel, 1979) -24 (Wunderlich, 2005; BASF, 2004; Brydson, 1999)	Macia, pegajosa
Poli(acrilato de butila)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9$	-55 (Wunderlich, 2005) -54 (Adzet <i>et al.</i> , 1985) -45 (BASF, 2004)	Muito macia, pegajosa
Poli(metacrilato de metila)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	105 (Wen, 2007; Wunderlich, 2005; BASF, 2004; Adzet <i>et al.</i> , 1985; Hiemenz, 1984; Lengyel, 1979) 106 (Mark, 1999)	Muito Dura
Poli(metacrilato de etila)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	65 (Wen, 2007; Wunderlich, 2005; BASF, 2004; Brydson, 1999)	Dura
Poli(metacrilato de butila)	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_4\text{H}_9$	20 (Wen, 2007; Wunderlich, 2005; Brydson, 1999; Adzet <i>et al.</i> , 1985) 27 (Hiemenz, 1984)	Semi-Dura
Poli(butadieno)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	80 (Adzet <i>et al.</i> , 1985)	Macia
Poli(uretano)	R-NH-COOR'	-50 a -30 (Agnelli, 1997)	Depende das extensões da cadeia

2.3 Caracterização química de polímeros por espectroscopia de absorção no infravermelho

A espectroscopia de absorção no infravermelho é uma das ferramentas de caracterização de materiais poliméricos mais utilizados em termos de identificação e/ou determinação de características estruturais dos polímeros. A análise vibracional de polímeros pode fornecer informações em três importantes aspectos estruturais: composição química, estrutura configuracional e conformacional. Além disso, fornece também indicações de forças interatômicas devido à presença de interações moleculares. A técnica de caracterização de materiais por infravermelho baseia-se na observação da frequência (análise qualitativa identificando o tipo de ligação química) e intensidade (análise quantitativa medindo a concentração da ligação química) de radiação infravermelha absorvida quando um feixe desta radiação atravessa a amostra (CANEVAROLO, 2006). Sempre que possível, deverá ter a sua utilização complementada com os resultados obtidos através de outras técnicas de caracterização, como calorimetria de varredura diferencial (DSC) (AGNELLI, 1997).

Para que uma molécula absorva radiação no infravermelho, é necessário que ocorra uma alteração no momento dipolar da molécula, devido aos seus movimentos de deformações axiais e angulares. A incidência de radiação infravermelha na molécula na mesma frequência da vibração de uma de suas ligações aumentará a amplitude desta vibração, absorvendo parte da energia incidente, reduzindo a intensidade da radiação transmitida, gerando um espectro de infravermelho característico do material em análise. Os átomos que constituem uma molécula estão em movimento contínuo devido a vários tipos de vibrações, que podem ser classificadas em dois modos fundamentais: estiramento (ou deformação axial) e deformação angular. Estas vibrações ocorrem somente em frequências quantizadas, ou seja, única e característica de cada ligação química.

Se uma energia radiante, com intensidade conhecida em todos os comprimentos de onda de seu espectro, é fornecida à amostra por meio de um feixe incidente e a intensidade do feixe transmitido for analisada, poderá ser observado que a intensidade será menor em alguns números de onda particulares. Isso significa que ligações químicas presentes na amostra absorveram seletivamente estas frequências (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000). Assim, espectros da amostra desconhecida podem ser comparados com espectros de amostras padrões, facilitando a identificação do material. A identificação de uma amostra desconhecida

é feita a partir da análise da posição e intensidade dos picos de absorção presentes no espectro, comparando-os com valores tabelados.

A região de radiação do infravermelho é a faixa do espectro eletromagnético com comprimentos de onda (λ) entre 0,78 μm e 400 μm , ou seja, entre as microondas e o espectro visível. A faixa de maior interesse compreende comprimentos de onda entre 2,5 μm e 50 μm (ou número de onda entre 4000 cm^{-1} e 200 cm^{-1}) (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

Os polímeros apresentam espectros de infravermelho relativamente simples. Embora os polímeros possuam um grande número de átomos por molécula, dois fatores são responsáveis por essa característica: a natureza da formação estrutural dos polímeros, sendo que os componentes de suas unidades de repetição (meros) absorvem quase na mesma frequência e as vibrações aparecem nos espectros de infravermelho como uma única banda (AGNELLI, 1997). Respeitando as interações específicas, incluindo fundamentalmente as interações intermoleculares, duas outras características reforçam a importância da espectroscopia no infravermelho como uma importante técnica de caracterização de polímeros:

- um determinado grupo funcional dentro de uma macromolécula de um polímero absorve em uma frequência próxima a que absorve quando pertence a uma molécula simples.
- um mesmo grupo funcional absorve em frequências próximas para macromoléculas de diferentes polímeros.

Os desvios de um modelo ideal de absorção dos modos vibracionais fundamentais, espectroscopicamente ativos, aparecem nos espectros de infravermelho com deslocamentos e alargamentos de bandas. No caso de interações intermoleculares, estas podem ser observadas pelo alargamento de bandas em regiões amorfas, ou pode-se esperar o desdobramento de bandas por efeitos parciais de cristalinidade, gerados a partir de interações intermoleculares mais intensas (SOLOMONS e FRYHLE, 2012).

Os espectros de IR são frequentemente apresentados na forma de transmitância (%) em função do comprimento de onda (μm) ou do número de onda (cm^{-1}). Transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida (ou intensidade da radiação transmitida) por uma

amostra (I) e a energia radiante incidente (ou intensidade da radiação incidente) na amostra (I_0).

A interpretação qualitativa de um espectro de infravermelho tem como objetivo mais abrangente o esclarecimento de todos os grupos funcionais presentes na amostra estudada, com a atribuição dos modos vibracionais para as posições destas bandas de absorção.

A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma técnica instrumental simples e rápida que pode evidenciar a presença de vários grupos funcionais (SOLOMONS e FRYHLE, 2012). Análises de FTIR foram usadas para estudo de estruturas moleculares de blendas compostas por caprolactama-caseína modificada com poliuretano aquoso como ligantes formadores de filmes (JIANZHONG *et al.*, 2012), dispersões aquosas de poliuretano-polivinil piridina na aplicação na camada base no acabamento de couros (SUNDAR *et al.*, 2006), análise de polivinil álcool (ZUBER *et al.*, 2012), sínteses de copolímeros de acrilato de butila e ácido acrílico (JING *et al.*, 2008b). Outros trabalhos que aplicam a técnica de IR para análise molecular de seus constituintes incluem (VÉLEZ-PAGÉS e MARTÍN-MARTÍNEZ, 2005), (CARBONELL-BLASCO *et al.*, 2013), (YILMAZ *et al.*, 2011), (YILMAZ, 2014), entre outros.

2.4 Propriedades físicas e mecânicas dos polímeros

As propriedades físicas dos polímeros estão relacionadas à resistência das ligações covalentes, à rigidez dos segmentos na cadeia polimérica e à resistência das forças intermoleculares entre suas moléculas. Além da natureza química dos monômeros e do peso molecular dos polímeros, outro importante fator que afeta as propriedades do material é sua estrutura macromolecular. Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória (MANO e MENDES, 1999). A estrutura molecular e a morfologia de empacotamento da cadeia são fatores fundamentais na determinação das propriedades termomecânicas de filmes finos poliméricos (HO *et al.*, 1994). Muitos estudos analisam as propriedades mecânicas, térmicas e viscoelásticas dos filmes poliméricos, entre eles (HO *et al.*, 1994) e (COSTELLO, 1994), assim como a influência de estruturas químicas nas propriedades de superfície de filmes poliméricos (BUNK *et al.*, 2010).

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das propriedades que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas; são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Essas características fundamentais dos materiais são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam diversas dependências tensão-deformação (MANO, 1991).

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo como estes materiais respondem às solicitações mecânicas aplicadas, podendo estas ser do tipo tensão ou deformação. A natureza desta resposta depende da estrutura química, temperatura, tempo e das condições de processamento do polímero. A caracterização do comportamento mecânico pode ser feita atingindo-se ou não a ruptura do material. Por exemplo: módulos elásticos, tensão e deformação no escoamento, tensão máxima, etc., são parâmetros caracterizados sem atingir a ruptura do polímero. Por outro lado, tensão e deformação na ruptura, resistência ao impacto, número de ciclos de vida sob fadiga, etc., são propriedades mecânicas determinadas no limite da resistência destrutiva do polímero (CANEVAROLO, 2006). Parâmetros estruturais do polímero afetam diretamente o seu desempenho sob solicitações mecânicas. Assim, características estruturais do polímero, tais como: cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização, ligações cruzadas, etc., podem alterar drasticamente o seu comportamento mecânico.

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros. Eles podem ser estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta duração, de longa duração, etc. As solicitações podem ocorrer na forma de tensão ou de deformação. Grande parte dos ensaios mecânicos pode ser registrada por meio de curvas de tensão versus deformação. A Figura 3 ilustra a curva tensão-deformação de polímero em ensaio de tração, destacando os pontos de ruptura e escoamento (a) e comportamentos dúctil e frágil (b).

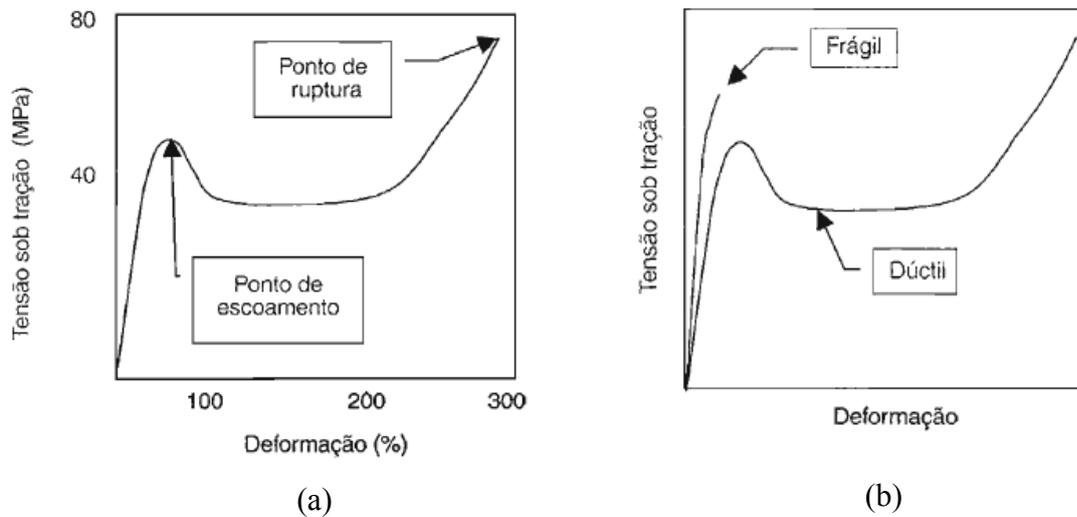


Figura 3. (a) Pontos de escoamento e ruptura de polímeros e (b) Comportamento dúctil e frágil observados em uma curva tensão versus. deformação sob tração.

Fonte: Canevarolo (2006).

2.5 Processamento do couro

O processo de fabricação de couros consiste em uma sequência de etapas que visam transformar a pele natural, caracterizada por ser putrescível, sem resistência mecânica e térmica em um material resistente e durável, possível de ser usado na confecção de uma ampla gama de artefatos, através de diversas adições de produtos químicos intercaladas por lavagens e processos mecânicos. A sequência clássica de fabricação de couros é feita mediante os seguintes grupos de operações: operações de ribeira (visam basicamente à limpeza da pele), de curtimento (estabilização do produto; transformação da pele em couro), de acabamento molhado, secagem, pré-acabamento e acabamento final (conferem características finais desejadas do couro em função do artigo produzido) (GUTTERRES, 2014).

A pele é uma membrana de tripla camada, resistente e elástica, que recobre toda a superfície corporal e apresenta grande variação de espessura (de 1 a 4 mm para pele bovina) em toda a sua extensão, conforme as exigências de suas funções biológicas. Dentre algumas funções, estão as de manter a integridade corporal protegendo o corpo contra a ação

patogênica de microrganismos, absorver e excretar líquidos, regular a temperatura corporal, filtrar raios ultravioletas, controlar o fluxo sanguíneo, proteger contra choques mecânicos, servir como reserva de nutrientes, além de ter funções sensoriais (de calor, frio, pressão, dor e tato). A pele reflete muitas características importantes e específicas do animal como idade, sexo, alimentação, meio ambiente e estado de saúde (GUTTERRES, 2014 e HEIDEMANN, 1993). Basicamente, são três as camadas formadoras da pele, as quais possuem função e constituição química própria. A camada superior é conhecida como epiderme, a camada intermediária é a derme e a camada inferior é a hipoderme.

As etapas de ribeira consistem nas operações em meio aquoso que hidratam, limpam, depilam e preparam a pele para curtir; e em operações mecânicas de descarne e de divisão da pele nas camadas superior e inferior, denominadas respectivamente de flor e raspa. Após a ribeira, a pele apresenta-se limpa e isenta de materiais indesejáveis no produto final. No entanto, não apresenta estabilidade, estando sujeita à degradação e à putrefação. Esta estabilidade é proporcionada no curtimento (AQUIM, 2004). As operações de ribeira incluem: bater sal, pré-remolho, pré-descarne, remolho, depilação e caleiro, descarne, divisão, desencalagem, purga e píquel.

O curtimento promove a estabilização irreversível da pele, originalmente suscetível à putrefação, transformando-a em material imputrescível e dotado de estabilidade química, térmica e mecânica (couro) (SOUZA, 2010). Dentre seus objetivos, estão aumento da resistência ao ataque de microrganismos e enzimas, aumento da estabilidade hidrotérmica, diminuição da capacidade de inchamento do colágeno e possibilidade de empregar a pele adequadamente para as mais diversas finalidades como artigos de vestuário, calçados e estofamento.

Existem dois tipos de curtimento mais comumente empregados: curtimento ao cromo e curtimento vegetal. O curtimento ao cromo é o processo mais utilizado atualmente, sendo o produto obtido denominado de couro *wet-blue*. Couros produzidos a partir de *wet-blue* tem boa estabilidade sob ação da luz, possibilitam tingimentos intensos, apresentando boa resistência ao rasgamento devido à sua elevada elasticidade e apresentam flor fina e lisa. Possuem também elevada resistência hidrotérmica. No entanto, o enchimento é pobre se comparado aos couros curtidos ao tanino vegetal e, devido à elasticidade, são de difícil lixamento e gravação (GUTTERRES, 2014). No curtimento vegetal, são empregados taninos vegetais, como acácia, quebracho e castanheiro, sendo os couros denominados atanados, que

apresentam a cor natural do tanino (tons de castanho), bom enchimento, ótima retenção à gravação e facilidade de lixamento. Normalmente, apresentam menor estabilidade hidrotérmica e solidez à luz do que couros ao cromo. Os couros atanados normalmente recebem um recurtimento menos acentuado do que couros curtidos com cromo.

O acabamento molhado consiste em um conjunto de etapas realizadas no couro curtido, que conferem ao artigo algumas das características finais desejadas, como enchimento, firmeza de flor, tamanho de poro, lixabilidade, cor, maciez, etc. As etapas que compreendem o acabamento molhado são: desacidulação, recurtimento, tingimento e engraxe.

A secagem e o pré-acabamento compreendem um conjunto de operações físico-mecânicas, que ocorrem após o acabamento molhado. Através da secagem em túneis, atinge-se um teor de aproximadamente 14% de água no couro. O pré-acabamento compreende o acondicionamento e amaciamento dos couros, garantindo melhor flexibilidade e toque macio (SILVA, 2007).

O acabamento é a fase final do processo de fabricação de um couro e é feito por meio de uma série de tratamentos químicos, físicos e físico-químicos. O acabamento de couros é o processo através do qual são conferidas as características finais dos artigos a partir da aplicação de camadas de produtos químicos.

2.5.1 Acabamento do couro

O acabamento assume o importante papel de conferir ao produto final propriedades adequadas/desejadas para o artigo final de couro pretendido. O acabamento do couro consiste na aplicação sobre sua superfície superior (flor) de várias formulações de produtos químicos, seguidas ou intercaladas por operações de secagem e operações mecânicas como prensagens, polimentos e batimento em fulão. As formulações compostas de misturas (emulsões, dispersões, soluções) de produtos químicos, principalmente à base de polímeros, em meio solvente orgânico ou aquoso, são realizadas através de aplicações com diversos sistemas, em sucessões de camadas aplicadas, dependendo do artigo desenvolvido, seguidas de secagens, que têm a finalidade de evaporar os solventes que serviram como veículo para aplicação do acabamento (GUTTERRES, 2014).

O acabamento busca melhorar a qualidade (classificação) dos couros sem causar soltura de flor, diminuir defeitos superficiais e riscos, proporcionar brilho, tato agradável,

igualização de cor, efeitos de cor, tonalidade, textura e padronagens diversas, e ainda, conservar ou devolver o aspecto natural (ADZET *et al.*, 1985). Propriedades exigidas pelos fabricantes nos couros acabados, muitas vezes requerem o aspecto mais uniforme possível para otimizar o corte de peças de couro, garantir boa fixação dos produtos de acabamento, propiciar acabamento suficientemente elástico para não rachar ao dobrar e com solidez, estabilidade e boa resistência aos solventes orgânicos. Visa, ainda, atender as especificações dos clientes, criando um diferencial no mercado, seja pela utilização de efeitos especiais ou levando em consideração requisitos específicos da moda (JOHNSON, 1994).

As características e propriedades do couro semi-acabado são fundamentais para a obtenção de um bom acabamento, a saber: firmeza de flor, umidade uniforme em toda espessura, absorção adequada, igualização de cor, couros abertos, planos e sem rugas, tato uniforme, espessura, umidade e superfícies uniformes. O couro pode apresentar-se de diversas formas, de acordo com o artigo final desejado: couro natural e tingido, flor integral e corrigida (lixada), couro curtido ao cromo ou com tanino vegetal ou, ainda, couro flor ou raspa.

As características do acabamento incluem aspecto (duro, brando, cheio, vazio), classificação, toque (sedoso, ceroso, graxoso, escorregadio, plastificado, áspero), propriedades físicas, solidez, superfície (lisa, estampa artificial, gravada, enrugada, batido, textura) e brilho (fosco, mate, médio, alto-brilho) (JOHN, 1998). No acabamento, são aplicadas (com sistemas de aplicação e tratamentos mecânicos específicos) ao couro camadas sucessivas de misturas à base de ligantes e pigmentos, cuja composição poderá ser modificada de acordo com o suporte e a qualidade do filme desejado (HOINACKI, 1989). A diversidade de tipos de acabamento têm ampliado a gama convencional do acabamento, inserindo resinas expansivas sob ação do calor (acabamento com relevos), acabamento por transferência de filme, acabamentos com aparência envelhecida, com efeito em dois tons, com textura imitando a pele de animais, com efeito de rachaduras, entre muitos outros (SANTOS, 2012).

Os fatores fundamentais em um acabamento são as características do couro, os produtos empregados e os sistemas operativos (TOKI IBIS). Nessa etapa, tem-se a ocorrência de fenômenos físicos basicamente, já que não há mais alterações das características químicas do couro (MK QUÍMICA, 2001). O requisito mais comum na aplicação do acabamento é que as preparações de produtos químicos aplicadas nas camadas formadoras do acabamento contenham um material ligante, o qual quando seco formará um filme contínuo. Através da

formação de filmes, são promovidas as resistências necessárias ao couro (sujeiras, manchas, etc.), além de atender às especificações técnicas (STAHL, 2005).

Segundo Santos *et al.* (2011), são inúmeros os tipos de acabamento, entre eles os invisíveis, com efeito fosco, abrílhantado, lixado, com relevos, etc. Podem ser separados de acordo com a quantidade de pigmentos ou segundo os ligantes empregados (SANTOS, 2012; JOHN, 1998; BAYER, 1987).

Classificação do acabamento segundo a quantidade de pigmentos:

- *Acabamento anilina*: acabamento transparente sem pigmentos nem outros produtos com efeito de cobertura. Os efeitos de vivacidade, contraste ou igualização da cor se obtêm com corantes.

- *Acabamento semi-anilina*: acabamento com certo poder de cobertura conseguido pela adição de produtos adequados ou moderadas quantidades de pigmento, sempre em combinação com corantes.

- *Acabamento pigmentado*: acabamento de elevado poder de cobertura, conseguido fundamentalmente com o emprego de importantes quantidades de pigmentos. A adição de corantes na camada pigmentada ou em camadas intermediárias posteriores altera a cor e embeleza o artigo, mas não modifica sua capacidade de cobertura.

Classificação do acabamento segundo os ligantes empregados:

- *Acabamentos termoplásticos de resina ou prensados*: são acabamentos em que são empregadas emulsões de resinas como material ligante. Utilizam-se ligantes à base de polímeros termoplásticos como poliácridatos, poliuretanos, entre outros, conferindo características específicas ao acabamento final, como maior flexibilidade do acabamento e maior resistência físico-mecânica.

- *Acabamentos abrílhantados*: são os acabamentos que utilizam polímeros termofixos como ligantes. Os ligantes proteicos usados são a caseína e albumina, que conferem propriedades típicas: excelente brilho, transparência, aspecto natural, poro liso, boa resistência à fricção, bom comportamento durante sua manipulação, resistência ao calor e sempre fácil recuperação de seu aspecto pela aplicação de uma cera e escovação.

2.5.2 Camadas do acabamento

As sucessivas aplicações de acabamento são impregnação, stucco, pré-fundo, fundo, cobertura, camada intermediária de top, camada final de top e modificadores de tato. Salientando-se que nem todas são aplicadas necessariamente, isto vai depender do resultado desejado no acabamento. Dependendo do efeito e propriedades requisitados, o mais comum é iniciar o acabamento com a impregnação do couro com resinas, seguir com coberturas pigmentadas e coloridas, intercaladas ou finalizadas com deposição de produtos impermeabilizantes, chamados lustros ou tops.

Em geral, os produtos ligantes empregados nas camadas de baixo são mais macios. As camadas da base ao topo apresentam uma dureza crescente. A razão está no fato de que certas propriedades físicas, tais como a fricção a seco e a úmido, dependem da última camada. As espessuras das sucessivas camadas deverão diminuir desde o pré-fundo, até o top, em razão de uma película fina poder ser sempre mais flexível e elástica do que uma película mais grossa (ECKERT, 1992). Cada uma das camadas componentes do acabamento deve ser seca antes da aplicação das camadas subsequentes. É o que se denomina secagem intermediária no acabamento. A secagem intermediária, quando mal conduzida, pode prejudicar a qualidade e as características do acabamento (HOINACKI, 1989).

As resinas utilizadas como base são mais macias para melhor adesão e podem ser combinadas com pigmentos. A camada base proporciona aos couros cor, cobertura (revestimento), enchimento, solidez e uniformiza a superfície do couro, conferindo a cor desejada. Já as resinas utilizadas como top são responsáveis pelo retoque final da superfície, ou seja, a camada final responsável pelo brilho, toque e algumas propriedades físicas de resistência como abrasão, fricção, flexão, etc., sendo assim, mais dura que a camada base (HAMMOND, 1992).

2.5.2.1 Impregnação

A impregnação consiste em introduzir uma resina (polímero termoplástico) no couro com a finalidade de unir as camadas flor e reticular para que os mesmos não apresentem flor solta, ajuda a uniformizar a superfície e absorção do couro, promover aderência do acabamento, aumentar a resistência com o preenchimento dos flancos e melhorar sua classificação final. Utilizam-se dispersões poliméricas sobre a superfície do couro de forma

que penetrem e cheguem à união entre a flor e a camada reticular. Os polímeros usados são normalmente macios para manter a flor maleável e elástica (CLARIANT, 2004).

Os elementos básicos de uma formulação de impregnação são: água, agentes de penetração e as resinas. Eventualmente, são empregados álcoois para auxiliar na penetração, óleos amaciantes e corantes. Os penetrantes podem ser produtos à base de tensoativos aniônicos ou não iônicos, solventes ou amoniacais, e tem como objetivo melhorar a penetração, adesão e a molhabilidade, favorecendo a melhor distribuição da resina e sua penetração adequada. A resina é o agente impregnante, geralmente polímeros aniônicos, que proporcionam a formação de filmes quase totalmente transparentes, extremamente macios e de altíssima elasticidade.

A penetração da dispersão é o fator mais importante para o êxito da impregnação e está relacionada diretamente com a tensão superficial. Para um líquido molhar um sólido, como deve acontecer na impregnação, o líquido deve ter a tensão superficial mais baixa que o sólido. Quando se tem um sistema aquoso, é necessário adicionar produtos que baixem a tensão superficial deste para possibilitar sua penetração no couro, já que a tensão superficial do couro e da água são próximas (MK QUÍMICA, 2001).

2.5.2.2 Stucco

É a aplicação de um composto polimérico, composto por dispersões de polímeros PU e acrílicos com aditivos de toque de alta qualidade, com a finalidade de correção de defeitos (CORIUM QUÍMICA, 2014). É possível um upgrade em couros de baixa seleção, maior aproveitamento no corte e preservação da elegância do couro. É aplicado com espátula, sistema de rolos ou spray (CLARIANT, 2004) para preencher imperfeições ao longo do couro, seguido de lixamento, com o objetivo de retirar excessos e igualar a superfície.

2.5.2.3 Pré-fundo

O pré-fundo tem como objetivo preparar os couros para o acabamento, regulando a absorção, ocultando defeitos, vedando as camadas de baixo da flor, com o que aumentam o rendimento dos fundos e tornam possível obter efeitos de recheio e uniformidade do brilho. Proporcionam melhor quebra, aderência e aspecto mais natural. Existem pré-fundos polidos, abrílhantados, termoplásticos, graxos, cerosos e catiônicos. Os pré-fundos polidos, podem condicionar a finura do grão da flor. São formulados com ceras, ligantes proteicos e ligantes

pouco termoplásticos e de partícula fina. Pré-fundos graxos fornecem toque mais agradável, maior naturalidade para couros com acabamentos leves de flor integral. Os óleos e ceras utilizados dão efeitos diferenciados, fechamento e poros mais finos. Pré-fundos cerosos, compostos de ceras naturais e sintéticas, dão efeitos de envelhecimento, fechamento dos poros, lisura final do couro, naturalidade e toque do acabamento. Pré-fundos catiônicos melhoram a classificação, toque e naturalidade. São compostos de mistura de resinas (acrílicas e poliuretânicas) e fillers de fechamento ou fosqueantes (catiônicos). Dão toque agradável ao couro, selamento e uniformidade para aplicações posteriores, proporcionam couros com aspectos naturais pela diminuição considerável da quantidade de acabamento posterior (STAHL, 2005).

2.5.2.4 Fundo

É a camada do acabamento que proporciona cor, flexibilidade, cobertura e enchimento, resistência e solidez. A camada de fundo prepara o couro para a camada de cobertura e deverá ter uma composição tão macia e elástica quanto possível. Ela deverá fechar a superfície do couro para que a camada principal não penetre demais. É importante que haja uma boa ancoragem na superfície do couro, porque ela será a sustentação de todas as outras camadas. Para camadas de fundo são usados tipos de dispersões de resinas acrílicas de grande poder de penetração, às quais se atribui um fortalecimento da camada flor do couro. As pastas de acabamento que não possuem outra classe de ligante a não ser resinas sintéticas, estão constituídas, em geral, por dispersões de polímeros, pigmentos e eventualmente umectantes e outros produtos auxiliares. O aumento do volume de pigmento diminui a aderência da película, já que se dispõe de menos ligante para fixar no couro (ADZET, 1988).

2.5.2.5 Camadas intermediárias

Consistem de camadas que, em alguns tipos de acabamento, se aplicam imediatamente após o fundo para facilitar alguma operação mecânica ou a aplicação eficaz de um efeito; ou se aplica imediatamente antes da camada top para melhorar seu rendimento ou proteger da ação dos solventes ou efeitos aplicados anteriormente (CUERONET, 2014).

2.5.2.6 Cobertura

É a camada do acabamento que proporciona aos couros cor, cobertura, enchimento, resistência e solidez, uniformizando a superfície e conferindo a cor desejada, com capacidade

de ocultar manchas e defeitos muito superficiais sem modificação do relevo ou estrutura superficial da pele. Pigmentos, ligantes (resinas) e ceras são os principais produtos adicionados. É necessário que a tensão superficial das soluções aplicadas seja tal que permita a penetração desta camada no couro ou a ancoragem desta nas camadas anteriores de acabamento. A regulação desta tensão superficial é feita fundamentalmente com produtos tensoativos que, em função de seu caráter bipolar (polar e apolar) diminuem a tensão interfacial entre as superfícies (MK QUÍMICA, 2001).

2.5.2.7 Camada top (laca, lustro ou apresto)

Produtos filmogênicos que se aplicam principalmente como camada final de um acabamento e por isto influenciam de forma determinante no aspecto e o tato do acabamento do couro. Podem ser formadas à base de proteínas, nitrocelulose, resina acrílica ou poliuretano. É desta camada que dependem a estabilidade à umidade, resistência à fricção, assim como a facilidade de limpeza e conservação do couro durante o uso (ECKERT, 1992). A performance das camadas top é dominada pelos ligantes à base de dispersões de poliuretano, ao passo que as camadas anti-sujidades é dominada pelos ligantes acrílicos (HOEFLER *et al.*, 2013). Os chamados aprestos são formados à base de proteínas. As lacas podem apresentar-se em forma de emulsões aquosas ou dissolvidas em uma mistura de dissolventes orgânicos.

2.6 Os polímeros e sua aplicação no couro

Os polímeros são materiais de grande aplicabilidade em vários setores industriais e também são empregados no acabamento de couros. Resinas ou ligantes são os produtos responsáveis pela formação dos filmes do acabamento e que têm como principais funções garantir as resistências físicas do acabamento e servir como suporte para pigmentos e auxiliares. Como substância básica para obtenção dos ligantes polimerizados, usam-se diferentes monômeros (exemplo: ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilonitrila), cada qual conferindo à película do acabamento propriedades e características específicas que se distinguem na resistência à ruptura, elasticidade, extensibilidade, à dilatação pela água e solventes orgânicos (BACARDIT *et al.*, 2009a). A performance de adesão de vários tipos de polímeros pode ser substancialmente melhorada com a união com outros polímeros (AWAJA, 2009).

Alguns ligantes de acabamento, além de utilizarem os resultados da copolimerização de vários monômeros para a obtenção de propriedades específicas, são constituídos de monômeros especiais reativos. A reatividade destas resinas, também conhecidas como reticuláveis, modificam as propriedades dos filmes, tornando-os resistentes a solventes e à água. Possuem grandes vantagens para acabamentos de couros com exigência de grande resistência à fricção úmida e a solventes orgânicos. O fenômeno da reticulação explica-se pela ligação química entre as moléculas do polímero, provocada pela ação de catalisadores ou do calor, resultando em polímeros de ligações tridimensionais (STAHL, 2007).

Devido à termoplasticidade, quanto mais alta for a temperatura, tanto maior será o amolecimento destes polímeros e tanto mais fácil e perfeita será a coalescência de suas partículas. É por esse motivo que a prensagem melhora a formação do filme e aumenta as resistências do acabamento. Dispersões de polímeros muito duros não conseguem formar filmes e esfrelam a temperaturas baixas. Quanto mais duro um polímero, tanto mais alta será aquela temperatura na qual consegue formar filme contínuo. Embora a termoplasticidade dos polímeros lineares ofereça vantagens na formação e flexibilidade das películas, tem a desvantagem no amolecimento com o aumento da temperatura, limitando resistências à abrasão e fricção (LENGYEL, 1979).

A condição para que se possa usar determinado polímero e a sua película para o acabamento de couros é que seu campo termoplástico útil coincida com as temperaturas médias ambientais. Ele depende principalmente da composição química e pode ser situado na zona de temperaturas mais baixas, proporcionando assim resistência ao frio, ou na zona de temperaturas mais altas, quando contribuirá à resistência ao vapor, ao ferro quente e à ausência de pegajosidade do acabamento (LENGYEL, 1979).

Dentre as resinas empregadas no acabamento de couros, distinguem-se os poliacrilatos, os poliuretanos e as caseínas. Poliuretanos possuem destaque em razão das diversas vantagens obtidas com o seu emprego, como qualidade de resistência, adesão e seu quadro de propriedades facilmente modificável. Poliacrilatos são muito sólidos à luz, de menor custo e, por isso, aplicados com mais frequência. Já a caseína, por ser um ligante proteico natural, evidencia-se por promover acabamentos transparentes abrilhantáveis e mais naturais.

Os principais ligantes abordados neste trabalho são classificados em dois grupos, os sintéticos, representados pelos poliuretanos e poliacrilatos, e os naturais (proteicos) como a caseína.

2.6.1 Ligantes sintéticos

As dispersões de resinas são obtidas por polimerização de monômeros em emulsão. A polimerização consiste na transformação química de uma substância de baixo peso molecular, o monômero, em outro de peso molecular elevado, o polímero.

A composição de acabamentos à base de resinas sintéticas caracteriza-se por ter polímeros sintéticos como ligantes. Sua maior vantagem é a obtenção de películas das mais diversas características, englobando praticamente todos os graus de elasticidade, flexibilidade, brandura, dureza, plasticidade, etc., permitindo uma adaptação do acabamento às características mecânicas dos diversos tipos de couro. Outra vantagem é a ausência de adição de plastificantes, descartando-se uma possibilidade de endurecimento da camada por fenômenos de migração (GRATACOS *et al.*, 1962).

Como as propriedades filmogênicas dos produtos de polimerização são, em parte, determinadas pelas propriedades químicas do monômero e pelo grau de polimerização, essas duas variáveis permitirão a obtenção de resinas de características extraordinariamente diversas. As dispersões de copolímeros obtidos por polimerização conjunta de distintos monômeros em emulsão não representam, em geral, a soma das propriedades dos componentes, mas propriedades em parte novas e valiosas, que permitem obter tipos de dispersões com propriedades filmogênicas específicas, regulando-se assim propriedades tais como plasticidade, flexibilidade, elasticidade, aderência, capacidade de inchamento e outras propriedades das camadas do acabamento, nas quais intervêm os ligantes (CANEVAROLO, 2006).

O grande número de monômeros disponíveis, as múltiplas variantes do processo de polimerização, as possibilidades de copolimerização e o poder de utilizar mesclas de vários polímeros multiplicam extraordinariamente o número de composições disponíveis para o couro acabado com resinas. Os polímeros mais usados no acabamento de couros são as resinas de ácido acrílico e as dispersões aquosas de poliuretano (STAHL, 2007).

2.6.1.1 Poliuretanos

As dispersões de poliuretanos (PUs) de base aquosa podem ser coloidais ou emulsões e podem ser preparadas com isocianatos alifáticos ou aromáticos. As dispersões coloidais são polímeros de peso molecular intermediário fornecidos em água ou em misturas de co-solvente orgânico-água; o tamanho da partícula é menos de 0,1 micrômetro de aparência translúcida. As emulsões são dispersões de polímeros de alto peso molecular em água, com partículas de 0,2 a 2,0 micrômetros. Normalmente, as propriedades do filme de emulsões são menores que as de dispersões. A presença de pequena quantidade de solvente aglutinante encontrada em certas dispersões melhora as propriedades do filme de poliuretano, como a solidez do acabamento (HAMMOND, 1992). As principais vantagens do uso de dispersões de poliuretano são boas propriedades a temperaturas altas e baixas, alta resistência à tração, boa elasticidade, facilidade de reticulação e alta resistência à abrasão. Os poliuretanos distinguem-se por promover acabamentos mais resistentes e duráveis que os convencionais (AMORIN e MELILLO, 1989).

Os poliuretanos têm boa aderência ao couro, são resistentes ao frio e podem ter amplamente modificadas as suas propriedades (TRAEUBEL *et al.*, 1988). Como apresentam cadeia longa, exibem valores elevados de flexão (HENKEL, 1986). Dispersões de poliuretano têm obtido popularidade no acabamento de couros devido às suas propriedades notáveis de boa resistência à abrasão, boa resistência química, à tração e flexibilidade a baixas temperaturas. Possuem a desvantagem do seu alto custo, o qual pode ser substancialmente reduzido pelo uso de comonômeros acrílicos e vinílicos (SUNDAR *et al.*, 2006).

As principais características dos revestimentos à base de poliuretanos englobam resistência química elevada aos solventes, aderência fácil em diversas naturezas de substratos e fraca solidez à luz: revestimentos poliuretanos oriundos de isocianatos aromáticos, como o diisocianato de tolueno, sofrem amarelecimento sob ação da luz solar (FAZANO, 1995).

Combinando a alta capacidade de adesão dos poliuretanos com monômeros de vinilpiridina, são obtidos acabamentos que além das propriedades usuais, dão proteção a ataques bacterianos e fúngicos e consomem menos pigmento (SUNDAR *et al.*, 2006). De acordo com a resina empregada, obtém-se um tipo diferente de filme, com características referentes a cada ligante.

Novos desenvolvimentos de preparação de poliuretanos têm sido analisados, como é o caso de estudos com poliuretanos fluorados para aplicação no acabamento de couros, com o acréscimo de melhorias como maciez, brilho e aumento de resistência (PEIZHI *et al.*, 2010) e compatibilidade de poli (cloreto de vinila e vinil acetato) com ligantes de PU (JAINSANKAR *et al.*, 1997).

Os poliuretanos comerciais podem apresentar-se nas formas de poliuretanos em solução-reativos, em solução não reativos ou lineares e em emulsões.

Poliuretanos em solução-reativos decorrem da reação de diisocianato e polioliol com excesso de isocianato, resultando em um produto de baixo peso molecular e com grupamentos NCO livre, conhecido como pré-polímero, o qual é reativo. Um PU reativo, flexível, pode ser utilizado como impregnante para couros. Além de evitar a quebra da flor, seus grupamentos NCO reagem com os grupamentos funcionais dos aminoácidos, que compõem a estrutura do couro, proporcionando ao acabamento maior resistência ao solvente. Um pré-polímero pode ser usado em composição com um polioliol de alto peso molecular, como sistema impregnante para couros verniz, proporcionando maior resistência a solvente e melhor resistência a flexômetro.

Poliuretanos lineares não-reativos são isentos de NCO, secam apenas por evaporação de solvente, conforme as lacas nitrocelulósicas. A exigência de couros de alto brilho é garantida ao se usar lacas nitrocelulósicas. As lacas uretânicas, por serem plastificadas internamente, são de altíssima flexibilidade, mesmo em baixas temperaturas.

As emulsões de PU apresentam-se como uma solução ecológica, por apresentarem-se isentas de solventes, aliando a preocupação ambiental com o avanço da tecnologia de excelentes propriedades das resinas e tops uretânicos. A introdução de determinados grupos na estrutura polimérica permite a posterior emulsão do poliuretano sem uso de emulgador externo. As emulsões possuem excelente resistência à abrasão, excelentes propriedades de aderência, solidez total à luz. Tops uretânicos, totalmente ausentes de solvente, formam película mais dura que as emulsões uretânicas destinadas para o fundo. Destacam-se nos tops uretânicos aquosos o alto brilho de aspecto natural e permanente, muito apreciado nos acabamentos polidos e lustrados, e a excelente resistência à fricção úmida, que pode ser superdimensionada com o uso de pequena quantidade de agente reticulante (AMORIN e MELILLO, 1989).

Dispersões aquosas de poliuretano são usadas por serem ambientalmente corretas, mas as propriedades não são comparáveis à base solvente. Algumas desvantagens como pouca alongação, pouca adesão, amarelamento fácil e quebra podem ser citadas. Pode-se contornar tais problemas para produzir agentes de acabamento com excelentes propriedades, com a modificação dos PUs, adicionando grupos hidrofílicos. Um exemplo é a reação de colágeno hidrolisado com o diisocianato na síntese do poliuretano, proporcionando novos agentes de acabamento com propriedades superiores (TANG *et al.*, 2010).

Uma maneira de reduzir o custo de acabamento à base PU é misturar o PU com emulsão polimérica acrílica. Combinações de acrilatos e poliuretanos em forma de emulsões apresentam-se como uma alternativa ao emprego de resinas puras, com boas propriedades de formação de filme, bom fechamento do grão e boa adesão com o couro (CHAI e ZHANG, 2010).

Além das vantagens técnicas em combinar as propriedades de acrílicos e uretanos no mesmo material, o conceito de hibridização tem vantagens significativas em relação a assuntos ambientais, como isenção de co-solventes e de compostos orgânicos voláteis (KRINGS *et al.*, 2010). Materiais híbridos baseados em poliuretanos e acrílicos combinam propriedades únicas com custos vantajosos sobre os poliuretanos tradicionais. Emulsões acrílicas são significativamente mais baratas em comparação aos poliuretanos, reduzindo o preço do sistema. A excelente compatibilidade das emulsões uretânicas com determinadas resinas acrílicas permite uma boa adequação de composições com custos relativamente mais baixos, sem prejuízos para as propriedades de acabamento (AMORIN e MELILLO, 1989).

Por outro lado, as performances físicas e químicas dos polímeros acrílicos são substancialmente menores, levando a uma redução na performance total do acabamento. Explicação para esse comportamento é a possível incompatibilidade dos dois tipos de polímeros resultando em separação de fases durante a formação de filmes. Outra alternativa é a combinação de dispersões aquosas de PU com outros monômeros, como exemplo, butilamina (TANG *et al.*, 2009) ou monômeros catiônicos de polivinilpiridina (conferem propriedades microbianas) e sua aplicação como ligantes na camada base de acabamento de couros, como alternativa de menor consumo de quantidade de pigmento em relação à dispersão normal (SUNDAR *et al.*, 2006).

2.6.1.2 Poliacrilatos

Os acrilatos são macromoléculas de ésteres acrílicos que, dependendo da sua estrutura química, resultam em substâncias filmogênicas com características próprias de dureza, flexibilidade, resistência à ação de agentes químicos e degradantes, retenção de calor e brilho, boa resistência à ação de solventes e ao intemperismo (FAZANO, 1995). As propriedades dos acrilatos melhoram significativamente os couros (PIETRUCHA, 1981). Os polímeros acrílicos apresentam notável solidez à luz (não degradam ou descolorem depois de exposição prolongada) e são econômicos, sendo, por isso, empregados com mais frequência.

As propriedades destacadas de formação do filme de acabamento de resinas acrílicas são uma importante razão pelas quais as emulsões acrílicas são tão largamente usadas como ligante principal, tais como: rigidez do revestimento, adesão, enchimento mais uniforme, moldabilidade do revestimento sob calor e pressão, resistência à água, capacidade ligante e baixo teor de compostos orgânicos voláteis (VOC). No entanto, eles apresentam resistência química e propriedades mecânicas limitadas (BACARDIT *et al.*, 2008).

A presença de grupos reativos laterais nas cadeias poliméricas têm os objetivos de reagir com os distintos grupos reativos contidos no mesmo polímero, proporcionando um filme mais reticulado e com melhores propriedades, além de proporcionar à película maior afinidade química para com o couro. A mistura de vários polímeros serve para melhorar sensivelmente a tenacidade da película e reduzir a pegajosidade (HEIDEMANN, 1993).

Os polímeros acrílicos de baixo peso molecular penetram com mais facilidade no couro, mas não proporcionam um bom efeito de enchimento e sua oferta em excesso não causa inconvenientes. Já as resinas de alto peso molecular tem forte poder de enchimento, mas possuem tendência de se fixarem na flor e se usadas em excesso podem causar um tato seco e plástico (HOEFLER, 2013).

A síntese de novas resinas acrílicas variando a concentração de etil acrilato, butil acrilato e ácido metacrílico para acabamento de couros é uma alternativa para ampliação da gama de utilização das resinas acrílicas. A variação da concentração de monômeros influencia nas propriedades da resina, na dureza do filme e na penetração no couro. Usando 5% de ácido metil acrilato (ácido metacrílico), podem-se obter resinas que são altamente carboxiladas.

Essas resinas são menos duras e penetram mais rápido no couro sem o requerimento de surfactantes ou penetrantes na aplicação (OLLÉ *et al.*, 2012).

Emulsões acrílicas são resinas de partículas muito pequenas, insolúveis, uniformemente dispersas na água. As utilizadas para couro são formadoras de filme significando que, quando a água é evaporada, as partículas muito pequenas da resina fluem juntas, para formar filmes duráveis e resistentes.

As emulsões acrílicas, usadas no processamento do couro, são em sua maioria classificadas como formadoras de filme. A formação de filmes resistentes se dá a partir da evaporação da água de emulsões acrílicas, onde as partículas muito pequenas da resina coalescem. Uma resina classificada como não formadora de filme é aquela em que quando a água é evaporada produz uma resina não contínua que esfarela com facilidade. As propriedades da formação do filme de uma emulsão acrílica são relacionadas com a dureza do polímero. Filmes macios e elásticos melhoram a flexibilidade e quebra no acabamento; filmes duros com pequena elasticidade melhoram a resistência à abrasão; filmes levemente pegajosos melhoram a adesão e filmes livres de pegajosidade ou secos melhoram a prensagem e gravação (ADZET, 1988).

Muitas emulsões acrílicas usadas atualmente para impregnação e acabamento são polímeros inertes, significando que a estrutura química atual do polímero não modifica durante ou após a secagem e formação do filme. Grande resistência à abrasão, resistência a solvente e rigidez podem ser obtidas com ligações cruzadas ou emulsões acrílicas reativas (ECKERT, 1992).

Apesar do polímero acrílico ter alto peso molecular e as emulsões terem resinas com alto teor de sólidos, essas não são espessas e pastosas. Com relação à dureza, polímeros acrílicos usados no processamento e acabamento do couro são todos relativamente macios. Quanto ao caráter iônico, emulsões acrílicas podem ser tanto aniônicas quanto catiônicas ou não-iônicas, dependendo do tipo de sistema dispersante utilizado na preparação da emulsão (TFL, 2004). Como regra geral, emulsões aniônicas tendem a ter baixas viscosidades, com melhores propriedades de fluidez e nivelamento.

A cadeia do polímero acrílico é muito menor que uma cadeia de polibutadieno ou poliuretano, com as quais se conseguem valores muito mais elevados de flexão, mas estes

apresentam o problema de umidade relativa e amarelamento, pois o butadieno pode ocasionar amarelamento do acabamento e o poliuretano é extremamente sensível à umidade relativa do ar (HENKEL, 1986).

Emulsões acrílicas possuem em sua composição genérica monômeros, emulgadores, catalisadores e água. Normalmente, as emulsões acrílicas usadas no acabamento são emulsões de copolímeros, isto é, emulsões onde participam mais de um monômero. São os monômeros que darão as características específicas para cada emulsão acrílica (HENKEL, 1986), por exemplo:

- ácido acrílico: filmes transparentes duros e sólidos à luz;
- ácido metacrílico: filmes transparentes duros e sólidos à luz (mais duros que o ácido acrílico);
- ésteres do ácido acrílico e metacrílico: filmes elásticos e flexíveis, com ótima solidez à luz, porém pegajosos;
- acrilamida: usado como copolímero. Proporciona filmes secos e opacos.

O desenvolvimento de novas tecnologias de ligantes acrílicos permite níveis mais amplos de utilização e de atendimento às demandas de mercado, como, por exemplo, desenvolvimento de novas emulsões para top e base baseadas em 4-clorofenil acrilato (THAMIZHARASI, 1999) ou para camadas top automotivas, com o objetivo de oferecer muitas das propriedades de aplicação tipicamente atribuídas às dispersões de PU ligantes. Acrilatos são usados devido à excepcional gravação, flexibilidade, toque suave e propriedades de resistência. Uma das vantagens é sua alta pegajosidade (ECKERT, 1992). Dispersões de poliuretano oferecem muitas das mesmas propriedades de performance, mas com maior tenacidade e durabilidade (HOEFLER *et al.*, 2013) e união de ligantes acrílicos e poliuretânicos (PUA) (ZHANG *et al.*, 2010) e (HEPING *et al.*, 2011).

Com a crescente preocupação ambiental e exigências de materiais de acabamento, pesquisas têm se concentrado em materiais solúveis em água, diversificando estudos, como as resinas acrílicas em conjunto com óxido de silício visando à diminuição de uso de emulsificantes e conseqüentemente poluição ambiental (JING *et al.*, 2008a) e sínteses de copolímero (acrilato de butila/ácido acrílico) para aplicação no acabamento, com melhorias em absorção de água (JING *et al.*, 2008b). Ainda, têm sido desenvolvidos estudos sobre o comportamento reológico de compostos de acrilato e sua aplicação em acabamento de couro como ligante (YILMAZ, 2011). Combinações de resinas acrílicas com nano-SiO₂ são usadas

como agentes de revestimento em couros, aumentando visivelmente propriedades físico-mecânicas, como solidez à luz e flexão, além de melhoria na permeabilidade do ar. Resinas acrílicas, como um dos dois principais materiais macromoleculares para o couro, são amplamente utilizadas devido às suas muitas propriedades. No entanto, seu uso é limitado devido a limitações de propriedades como rachadura em temperaturas baixas (JIANZHONG *et al.*, 2005). A Tabela 2 resume a comparação entre os poliacrilatos e os poliuretanos quanto às características nas quais se destacam no acabamento de couros.

Tabela 2: Poliacrilatos e poliuretanos e suas propriedades destacadas no acabamento de couros.

Poliacrilatos	Poliuretanos
Solidez à luz	Resistência à abrasão
Flexibilidade do revestimento	Resistência à tração
Enchimento mais uniforme	Resistência a baixas temperaturas
Moldabilidade do revestimento sob calor e pressão	Boa flexibilidade
Resistência à água	Aderência fácil
Retenção de calor e brilho	Acabamentos mais resistentes e duráveis

2.6.1.3 Outros ligantes sintéticos

Além dos poliacrilatos e poliuretanos, muitas outras resinas sintéticas são empregadas industrialmente em couros, cada qual conferindo propriedades únicas para aplicações específicas, destacando-se as butadiênicas, vinílicas, resinas híbridas e, mais comumente, compactos (mistura física de duas ou mais resinas) tanto em camadas de cobertura como de top.

No grupo de resinas butadiênicas, estão os polímeros e copolímeros cujo monômero base é o butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$). Estes produtos tem alto poder ligante, flexibilidade mesmo em baixas temperaturas, formam películas suaves, com baixa pegajosidade e sensibilidade ao envelhecimento e à luz (JOHN, 1998). As resinas de butadieno, devido à presença de ligações duplas, estão expostas a oxidações que podem provocar desagregação prematura de películas de acabamento, afetando a sua cor e fazendo-a quebradiça. Estas ligações duplas nos polímeros são também a causa de uma suscetibilidade indesejável aos metais pesados, que limitam enormemente o uso de copolímeros polibutadienos para o acabamento de couros. Ainda, podem apresentar problemas na adesão e nas propriedades de gravação (HEIDEMANN, 1993).

Nas dispersões de copolímero polibutadieno, a qualidade da formação do filme não é determinada pela distribuição do tamanho das partículas. Em contraste com a estrutura superior das moléculas do polímero, é a estrutura interior do polímero que é de importância decisiva para a flexibilidade e a estabilidade (ECKERT, 1992). Devido ao grande tamanho de partícula, são resinas que devem ser empregadas para couros com boa absorção ou nos quais é importante uma formação rápida de uma camada de acabamento. Com frequência, o butadieno apresenta-se copolimerizado com outros monômeros, como o estireno ou o acrilonitrilo. Os ligantes de butadieno têm um poder de cobertura muito elevado, boa estabilidade ao solvente, são resistentes ao frio e promovem enchimento (TRAEUBEL, 1988). Assim como ligantes acrílicos e os poliuretanos, podem ser reticulados para melhorar a sua solidez a úmido (BACARDIT *et al.*, 2010).

Resinas vinílicas são etilenos substituídos mono funcionalmente. São polímeros ou copolímeros de vinila: cloreto de vinila, acetato de vinila e álcool de polivinilo. Os polímeros obtidos são geralmente muito duros, mas podem ser mais brandos pela incorporação de outros monômeros. Têm a desvantagem de apresentar aspecto plástico e vantagens de proporcionar boa resistência à fricção e não necessitar de plastificantes quando incorporados em pastas no acabamento de couros (JOHN, 1998).

Lacas de nitrocelulose são produtos filmogênicos semi-sintéticos, que se aplicam principalmente como camada final de um acabamento e por isto influenciam de forma determinante no aspecto e tato de um couro. São aplicadas como camada final para estabelecer as propriedades finais, principalmente resistência à abrasão, brilho, a fixação das camadas anteriores e aumentar a solidez à fricção do acabamento. Normalmente, as lacas

contêm diversos tipos de nitrocelulose, ainda que também podem ser formadas à base de acetobutirato de celulose, poliuretanos e resinas acrílicas. As lacas podem apresentar-se em forma de emulsões aquosas ou dissolvidas em uma mistura de dissolventes orgânicos (JOHN, 1998).

Ainda, existem as siliconas, que são polímeros únicos e versáteis, interessantes para o uso em uma ampla gama de aplicações no couro. Os vários tipos de siliconas, considerando o peso molecular, funcionalidade, reatividade e estrutura, contribuem para a obtenção de diferentes benefícios como proteção, aparência, toque e conforto. Principais propriedades das siliconas proporcionadas à indústria do couro incluem flexibilidade, adesão, estabilidade em baixas e altas temperaturas, permeável ao vapor d'água, lubricidade, rápido molhamento e espalhamento, baixa energia superficial, repelência à água e amaciamento. Alguns tipos de silicona são polidimetilsiloxano (PDMS), goma de silicona, elastômero de silicona e resina de silicona. Silicona é obtida pela síntese de clorosilano (silício mais cloreto de metila). A resina de silicona promove repelência à água, resistência ao rasgo e durabilidade (MARTINS *et al.*, 2006).

2.6.1.4 Ligantes naturais (proteicos)

Os ligantes proteicos são polímeros naturais utilizados quando é desejado um acabamento com maior naturalidade, transparência e brilho. As substâncias proteicas empregadas são a caseína do leite e a albumina da clara de ovo e do sangue, sendo a caseína o principal ligante dos acabamentos abrilhantáveis (JOHN, 1998).

Ligantes proteicos são usados em acabamentos de maior brilho e aspecto natural. Formam películas duras e frágeis e são aplicados principalmente a acabamentos duros, sólidos a dissolventes e ao calor, com baixa solidez à fricção a úmido. Em acabamentos com ligantes termoplásticos, os ligantes proteicos atuam como excelentes auxiliares.

O acabamento com caseína, graças à sua transparência mais ou menos pronunciada, permite obter um aspecto mais natural, sendo aplicado principalmente a couros de alta qualidade, nos quais interessa conservar o aspecto natural do couro (GRATACOS *et al.*, 1962). Obtém-se, então, um aspecto mais vítreo e menos plastificado. Ainda, em virtude de suas qualidades específicas, é adicionada como combinação de outros ligantes para estudo de propriedades mecânicas e resistência à água (LIU *et al.*, 2012).

2.6.1.5 Novos desenvolvimentos

Com o objetivo de ampliar a gama de especificações demandadas pela indústria do couro e pela limitação que cada tipo de ligante apresenta, a combinação de resinas apresenta-se como uma alternativa aos ligantes já existentes, uma vez que o “compacto” alia características distintas de acordo com as resinas misturadas.

A vantagem do emprego de misturas de componentes visa à obtenção de características novas. No campo dos polímeros, as misturas industriais podem incluir aditivos em quantidades substanciais, para melhorar características e/ou baratear custos. O objetivo da mistura de polímeros é melhorar propriedades como a rigidez, resistência ao impacto a baixas temperaturas, estabilidade dimensional a altas temperaturas, resistência às intempéries, resistência a rachaduras provocadas por tensão, resistência à chama, processabilidade e resistência ao envelhecimento (MANO, 1991).

A escolha dos produtos para um acabamento que suprima defeitos depende do artigo proposto. Se os couros forem fortemente lixados e deverão ser fortemente cobertos, devem ser usados ligantes de bom poder de enchimento e boa formação de película. Como esse tipo de acabamento requer camadas densas, os ligantes não deverão ser excessivamente pegajosos para evitar colagem (MIESSL, 1998). Ligantes à base de proteínas, nitrocelulose, poliacrilatos e poliuretanos são requisitados como agentes de acabamento final (BACARDIT *et al.*, 2009a).

As possibilidades de incremento de vantagens de diversos polímeros, em combinação com produtos em potencial, têm levado, há muito tempo, a novos desenvolvimentos. Kozakiewicz (1996) já unia as vantagens de polisiloxanos com poliuretanos com o intuito de melhorias das camadas de acabamento, assim como Bao *et al.* (2013) analisaram o incremento de propriedades da combinação de emulsão de poliuretano, poliacrilato e nanocompósito de sílica no acabamento de couros. As misturas poliméricas têm vantagens significativas, tanto para materiais de uso geral quanto para a valorização técnica dos polímeros, singularizando o seu perfil de propriedades, de modo a permitir o atendimento de conjuntos muito especiais de qualificações. A excelente compatibilidade das emulsões uretânicas com determinadas resinas acrílicas permite uma boa adequação de composições com custos relativamente mais baixos, sem prejuízos para as propriedades de acabamento (AMORIN e MELILLO, 1989). Ainda, combinações de polímeros sintéticos e naturais ganham destaque pela melhoria de

propriedades. No geral, biopolímeros são mais caros que os sintéticos, mas existem em maior abundância, o que diminui relativamente seu custo (SIONKOWSKA, 2011).

A introdução de nanopartículas no acabamento de couros tem revolucionado a indústria coureira, com o objetivo de obtenção de qualidade superior do couro com melhoria de performance. Modificação com nanomateriais não somente melhora a performance inerente das camadas poliméricas do couro, mas também introduz muitas novas funções, que estão ausentes nas camadas não modificadas (CHEN *et al.*, 2011).

Estudos envolvendo incorporação de nanopartículas de óxido de titânio em misturas de acabamento de couro como ingrediente no revestimento tornaram a adesão do filme superior com relação ao acabamento convencional (SUDHAHAR *et al.*, 2013). Ainda, o uso de nanopolisiloxanos para a cobertura de couros permite proteger a aparência e a sensação de toque de produtos de couro por um maior período de tempo (KADIOGLU *et al.*, 2012).

Nanomateriais possuem propriedades especiais devido à sua razão de aspecto, isto é, grande superfície em relação ao volume. A razão de aspecto das nanopartículas aumenta a reatividade dos ligantes e outros auxiliares do acabamento com o substrato couro. Nanopartículas incorporadas nas formulações de acabamento melhoraram as propriedades químicas, físicas e estéticas do couro (SUDHAHAR *et al.*, 2013 e ZHANG *et al.*, 2009). Ainda, como pigmento, nanopartículas de óxido de ferro sintetizadas exibiram boa compatibilidade com o meio, excelente recobrimento de superfície, não sobrecarregando o grão (NIDHIN *et al.*, 2014).

Polímeros hiper ramificados são mencionados em estudos por terem baixa viscosidade e alta solubilidade podendo ser usados no acabamento como agentes de reticulação devido à resistência química e boas propriedades mecânicas (CHUAN *et al.*, 2005). Aplicação de copolímeros de estireno e butil metacrilato no acabamento de couros contribuem com melhorias em aspectos como maior alongamento à ruptura (MOHAMED *et al.*, 2008). Ainda, diversos estudos de polímeros, composições, caracterizações e aplicação no acabamento (QINHUAN *et al.*, 2009), (CHEN *et al.*, 2009) e (BLIEVA, 2011).

2.7 Fatores importantes a considerar no acabamento

Existem fatores essenciais que devem ser analisados na escolha dos produtos químicos a serem empregados nas composições finais de acabamentos do couro, aqui colocados:

- *Absorção de pigmento*: esta propriedade indica a quantidade de pigmento que um ligante pode absorver, sem prejuízos significativos da solidez (cobertura uniforme sem excessos).

- *Absorção da flor*: a irregularidade na absorção da flor implica em um acabamento desuniforme.

- *Resistência do acabamento aos tratamentos mecânicos*: os componentes de acabamento precisam ser escolhidos de maneira que resistam a forças de fricção e flexão, por exemplo.

- *Resistência à fulonagem*: a escolha dos ligantes influi muito na quebra do couro fulonado. Quando o acabamento é muito plastificado, o couro, após a fulonagem, irá apresentar uma quebra irregular, ou ainda, quando forem escolhidos ligantes duros, com pouca elasticidade, o acabamento irá abrir.

- *Resistência do acabamento à prensagem*: a escolha inadequada dos ligantes pode acarretar a colagem na prensagem e até a retirada do acabamento.

- *Solidez à luz*: a formação de um filme da resina que irá ser usada no acabamento branco pode indicar se a resina é adequada ou não. A grande maioria das ceras produz filmes bem amarelados e não são sólidas à luz. Para um acabamento branco, o filme da resina deve ser totalmente transparente e ter solidez à luz.

- *Resistência a temperaturas baixas*: a baixa resistência é causada pelo não emprego de ligantes moles e elásticos na composição do acabamento dos couros, que mantêm a elasticidade necessária em baixas temperaturas (-15°C). Mesmo com poucos esforços mecânicos, podem surgir rachaduras.

- *Tamanho de partícula*: as resinas de pequeno tamanho de partículas formam filmes mais transparentes e auxiliam na penetração do acabamento. São muito importantes em acabamentos em que se requer transparência e naturalidade, bem como sobre substratos com

superfície graxosa ou de baixa absorção. Para acabamento onde um maior fechamento é desejado, deve-se trabalhar com resinas de partículas médias ou grandes.

- *Dureza*: em relação à dureza, classificam-se em macia, média e dura. As resinas macias possuem resistência a baixas temperaturas, são elásticas, flexíveis e aderem bem ao substrato. Na medida em que aumenta a dureza da resina, aumenta sua resistência à abrasão, perdendo em elasticidade e flexibilidade. As resinas mais duras são também menos pegajosas.

- *Temperatura de transição vítrea (Tg)*: em função da sua composição polimérica e processo de fabricação, as resinas possuem uma temperatura mínima de formação de filme (Tg). Quanto mais alta for a Tg, mais dura é a resina. Assim, um mesmo filme pode ser considerado macio a uma determinada temperatura e duro em temperatura mais baixa. Emulsões de poliuretano são menos dependentes de temperatura. Ao compararmos resinas acrílicas e de poliuretano à temperatura ambiente, pode-se considerar a dureza como igual. Porém, abaixando-se a temperatura, o poliuretano permanece macio, ao passo que a resina acrílica endurece (TOKI IBIS).

- *Teor de sólidos*: avaliado em uma emulsão já formada, usualmente expresso em %. No caso de emulsões, os sólidos totais são uma indicação da quantidade atual de resina presente, sendo dispersantes e outros aditivos como partes do total. Teor de sólidos é requerido para calcular a proporção correta de resina/ligante para os outros produtos na formulação.

- *pH*: controlado para prevenir incompatibilidade quando os componentes da mistura são altamente ácidos ou alcalinos.

- *Estabilidade em presença de dissolventes*: com a frequência com que se recorre a um dissolvente para modificar a tensão superficial, é importante comprovar a estabilidade das dispersões de ligantes em presença de isopropanol, etilglicol, etc.

- *Estabilidade em presença de tensoativos*: convém verificar com ensaios prévios se há aumento da viscosidade.

- *Estabilidade aos eletrólitos*: estabilidade em presença de sais que possam afetar o sistema emulsionante, levando à precipitação.

- *Caráter iônico*: aniônicas, catiônicas ou não iônicas, dependendo do tipo de sistema dispersante utilizado no preparo da emulsão. Emulsões aniônicas tendem a ter baixa viscosidade, com melhores propriedades de fluidez e nivelamento.

Ainda, é conveniente o prévio conhecimento com relação à viscosidade, comportamento em água e solvente, compatibilidade com outras resinas, toque, brilho e retenção de gravação.

2.8 Outros produtos empregados no acabamento de couros

Nas formulações de acabamento, são empregados basicamente resinas, pigmentos, solventes e produtos auxiliares.

2.8.1 Pigmentos

As substâncias corantes empregadas no acabamento envolvem as solúveis (anilinas) e as insolúveis (pigmentos). Pigmentos tem a propriedade de conferir cor ao acabamento. São substâncias que se comportam de uma forma seletiva aos estímulos luminosos, refletindo ou absorvendo comprimentos de ondas específicos, constituídos basicamente de substâncias cromáticas, em forma de pó, de origens diversas, finamente dispersos em diferentes meios. Uma dispersão pigmentária contém além do meio, água ou dissolvente: pigmento, umectantes, protetores envolventes e eventualmente plastificantes e cargas (ECKERT, 1992). São apresentados em dois principais grupos: orgânicos e inorgânicos, tendo, cada um destes grupos, propriedades marcantes na aplicação.

Para aplicação industrial, os pigmentos são analisados de acordo com várias características físicas, químicas e físico-químicas, sendo as principais grau de moagem, finura da partícula (dependem o brilho, intensidade de cor, etc.), poder de cobertura, poder corante, tensão superficial (evitar dispersões de pigmentos com dificuldades de mistura com demais produtos e água), solidez e estabilidade (FAZANO, 1995).

O poder de cobertura de um pigmento depende do índice de refração, bem como da dispersão das partículas. O poder de cobertura é tanto maior quanto maior for a diferença entre o índice de refração do pigmento e o ligante empregado. Dividem-se em dois tipos, com características definidas (CHEREMISINOFF, 1998):

- *Pigmentos inorgânicos*: são fundamentalmente os óxidos metálicos. Aluminatos (azuis), cromatos (amarelos), ferrocianetos (amarelos, marrons, verdes, vermelhos), óxidos (amarelos, vermelhos, verdes, pretos), silicatos (azuis), sulfetos (amarelos, marrons). Apresentam ótima cobertura, boa solidez à luz, à água, a solventes e ao calor, porém menor vivacidade. Maior tendência à sedimentação.

- *Pigmentos orgânicos*: São as ftalocianinas e sais metálicos de corantes azóicos. Ácidos (azuis, vermelhos), básicos (azuis, vermelhos), azopigmentos (amarelos, marrons, vermelhos), antraquinonas (amarelos) e ftalocianinas (azuis, verdes). São partículas de maior superfície, dando maior capacidade de absorção e inchamento e dificuldades mecânicas de umectação e moagem. Exigem uma proporção bem maior de ligante. Apresentam menor solidez à luz, ao calor, etc. Proporcionam tonalidades vivas (maior poder corante), porém apresentam menor poder de cobertura.

Os pigmentos orgânicos conferem elevado brilho e cores vivas, pouco poder de cobertura e solidez à luz limitada. Já os inorgânicos, em geral, apresentam menor vivacidade, ótima cobertura e solidez à luz. Os pigmentos devem ser o mais insolúvel possível em água, solventes orgânicos, óleos e plastificantes, a fim de evitar eventuais migrações com a consequente variação da matiz do acabamento, assim como solidez à luz e aos raios infravermelhos e que não se altere com o calor produzido em operações mecânicas. Aos pigmentos se deve principalmente o poder de cobertura característico dos acabamentos, que depende da natureza e magnitude da partícula de pigmento e do seu grau de distribuição no ligante, assim como a espessura da camada do acabamento e do poder recheante do componente filmogênico (HENKEL, 1986).

Como pigmentos, se empregam preferencialmente os inorgânicos com bom poder cobertor, convenientemente matizados com pigmentos orgânicos, que permitem melhorar a vivacidade do acabamento. Para melhorar o brilho dos acabamentos com caseína, muitas soluções têm incorporadas resinas e ceras naturais ou sintéticas (FAZANO, 1995).

Em comparação com corantes solúveis, os pigmentos têm a vantagem de maior solidez à luz, maior poder de cobertura, etc. Com pigmentos, consegue-se, portanto, uma cor mais homogênea, mesmo em couro de superfície irregular, que daria tingimentos manchados (TOKI IBIS).

Já os corantes são produtos orgânicos com cor, solúveis em água ou em solventes orgânicos que também recebem o nome de anilinas. Pela sua aplicação sobre o couro, em geral, são conhecidos como corantes diretos, ácidos, básicos, reativos, de complexo-metálico, sulfurados, etc. Geralmente são corantes de complexo-metálico que apresentam boa solidez. Os corantes complexo-metálicos, usados em acabamento, apresentam três características: índice geral de solidez alto, versatilidade de uso em água ou solvente, “solução preparada” de qualidade uniforme e fácil incorporação às formulações de acabamento (ADZET *et al.*, 1985). As soluções preparadas de corantes de acabamento são constituídas de corantes à base de complexo-metálicos de alta resistência à luz e vivacidade. As soluções já possuem incorporados fixadores e são totalmente solúveis em água e alguns solventes orgânicos (GUTTERRES, 2014).

2.8.2 Auxiliares

Os produtos auxiliares são utilizados para modificar alguma característica, conferir alguma nova propriedade ou facilitar determinada aplicação e para corrigir defeitos secundários. Esses produtos são necessários em virtude da variação de características de cada tipo de couro e da impossibilidade de se desenvolver uma tinta ou ligante capaz de reunir propriedades satisfatórias em qualquer tipo de acabamento e em qualquer tipo de couro. Uma série de produtos pode ser utilizada no acabamento, compreendendo, basicamente, penetrantes, espessantes, fosqueantes, reticulantes, hidrofugantes, agentes de toque e agentes antiaderentes. Entre as propriedades que os produtos auxiliares podem influenciar, estão aderência, flexibilidade, resistências físicas, cobertura e enchimento, prensabilidade, brilho e fluidez de tinta.

- *Penetrantes*: facilitam a penetração da tinta no couro, melhorando assim a adesão das camadas de acabamento. Distinguem-se em dois grupos, quanto ao seu caráter químico: não iônicos e aniônicos;

- *Fillers*: melhoram a cobertura, o fechamento das camadas de acabamento e dão enchimento e igualização da superfície, diminuindo a pegajosidade e dão certo efeito de fosqueamento.

- *Ceras*: diminuem a pegajosidade das camadas de acabamento, permitindo a estampagem ou prensagem, facilitando o empilhamento dos couros.

- *Niveladores*: melhoram o espalhamento da tinta e formação de filmes uniformes, melhorando o visual e as resistências de acabamento.

- *Espessantes*: regulam a viscosidade da tinta em função do tipo de aplicação a ser realizada. São dispersões acrílicas que, com a neutralização com um álcali, formam um gel, possibilitando regular a viscosidade das tintas.

- *Agentes de toque*: proporcionam efeitos característicos de toque. São produtos de composições variadas e de caráter químico, em geral, catiônicos, e a sua aplicação poderá ser em qualquer fase do acabamento, principalmente na camada top, conferindo ao couro final toque macio e sedoso.

- *Agentes anti-aderentes*: desenvolvidos para evitar a colagem do acabamento nas prensas. Em geral, são emulsões de ceras com ponto de fusão controlado, ideal às temperaturas normais de prensagem.

- *Fosqueantes*: diminuem brilho e transparência, proporcionam efeito de cobertura e diminuem a pegajosidade.

- *Plastificantes*: aumentam a flexibilidade das películas.

- *Tensoativos*: reduzem as tensões superficiais e interfaciais. Possuem poder umectante, capacidade emulsionante ou poder detergente.

- *Dissolventes*: agentes de umectação em formulações de impregnação e fundos e diluentes de lacas orgânicas.

- *Hidrofugantes*: aumentam a repelência à água da superfície do couro sem reduzir a permeabilidade ao vapor da água.

2.8.3 Meios solventes e aquosos

Os solventes utilizados na etapa de acabamento devem ser suficientemente estáveis para a formação de um bom filme, quando depositado sobre superfícies, e com uma relação de evaporação suficientemente rápida para não proporcionar defeitos. Exemplos dos solventes mais utilizados incluem isopropanol e butilglicol, os quais funcionam como agentes de umectação em impregnações a fundos (STAHL, 2005).

Em face das exigências impostas pela legislação para reduzir e evitar a emissão de solventes, a indústria química tem desenvolvido alternativas para produzir acabamentos de couro com baixo teor ou isentos de solvente. Como uma alternativa aos sistemas tradicionais de acabamento que contenham solventes, existem sistemas aquosos, que visam reduzir as emissões atmosféricas poluentes, satisfazendo os requisitos de alta qualidade. Além disso, o método de aplicação tem um papel importante na redução da emissão de solventes. Com a aplicação da preparação química através da máquina de rolos (multiponto) é necessária a quantidade de $\frac{1}{4}$ relativo à quantidade de solvente utilizada na aplicação de pulverização (spray) (WILL e ECKERT, 1991).

Acabamentos com base solvente apresentam secagem rápida devido à alta taxa de evaporação que os solventes usados apresentam e promovem melhor nivelamento, o que contribui para obtenção de um filme mais uniforme. Já os acabamentos aquosos implicam em uma secagem com um maior gasto de energia, necessitando de temperatura mais alta, melhor circulação de ar e maior tempo de exposição (STAHL, 2005). A qualidade do substrato couro exerce uma influência excepcionalmente forte sobre acabamentos isentos de solvente e faz-se necessário um controle aperfeiçoado dos parâmetros do processo na produção de acabamentos puramente aquosos (ECKERT, 1992).

A busca por materiais baseados em constituintes obtidos de fontes naturais tem se tornado de grande importância. Compósitos naturais possuem boas propriedades mecânicas (BARBOSA JR. *et al.*, 2010) e reduzem a dependência de materiais obtidos a partir de fontes não renováveis, trazendo benefícios econômicos e ambientais.

A técnica de polimerização em emulsão aquosa possui vantagens devido às questões ambientais e também pelo procedimento mais fácil de aplicação. Nanocompósitos baseados em silicatos poliméricos (YILMAZ, 2011) são uma alternativa para melhorar as propriedades dos revestimentos à base de água. Resinas e tops uretânicos isentos de solventes, além de suas propriedades, vêm ao encontro da preocupação com os problemas de poluição ambiental. Ainda, destaca-se nos tops uretânicos aquosos o alto brilho de aspecto natural e permanente muito apreciado nos acabamentos polidos e lustrados e a excelente resistência à fricção úmida (AMORIN e MELILLO, 1989). Para compatibilizar as exigências, as camadas top de base aquosa devem ser mais espessas que as camadas top tradicionais à base de solvente. As propriedades de resistência de um acabamento aquoso dependem em larga escala da espessura do filme (ECKERT, 1992).

Propriedades de umedecimento da fase aquosa são melhoradas com a adição de solventes às dispersões de polímeros usadas em sistemas de acabamento aquoso. Usam-se também pequenas quantidades de solvente em acabamentos aquosos simplesmente porque as formulações puramente aquosas apresentam propriedades de umedecimento e fluidez muito pobres. Tais propriedades são parâmetros muito importantes para conseguir-se uma boa adesão e uma boa resistência à flexão (ECKERT, 1992). Adicionando solventes aos polímeros, estes, devido à sua maior volatilidade, agirão como amaciantes temporários ou agentes coalescentes, aumentando a maciez das partículas apenas durante a formação do filme, que, desta forma será facilitada, e restabelecendo a dureza original do polímero logo após a sua evaporação. A adição de solventes é um meio eficaz para melhorar a formação do filme e para aumentar as resistências do acabamento, em especial quando se usam polímeros duros. Os solventes ainda melhoram a aderência do acabamento ao couro e a ancoragem de uma aplicação à outra que, por si só, também traz outra melhoria nas resistências gerais do acabamento (LENGYEL, 1979).

2.8.4 Reticulantes

A reticulação polimérica é um processo que ocorre durante a formação de um polímero quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como crosslinking ou ligação cruzada. Essas ligações entre moléculas lineares produzem polímeros tridimensionais com alta massa molar, modificando sensivelmente as suas propriedades mecânicas (FAZANO, 1995). Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida. Um agente de reticulação é um composto químico que reage com grupos reativos nas cadeias poliméricas, formando reticulados ou uma malha molecular altamente ramificada. A reticulação, através de pontes transversais formadas de valências primárias, é um meio bem mais efetivo e estável para aumentar as forças coesivas entre cadeias termoplásticas, as quais apresentarão muito maior resistência à ruptura pelo calor, pela água e solventes ou pelo esforço mecânico. Agentes de ligação cruzada devem ter pelo menos dois grupos reativos, de modo a serem capazes de ligar as cadeias (OLLÉ *et al.*, 2007). Os termos "vulcanização" e "cura" também são usados para descrever fenômenos de reticulação (CANEVAROLO, 2006).

A reticulação é útil e efetiva na obtenção de um maior desempenho em acabamentos. A melhoria desejada, e que pode ser obtida por meio da reticulação, geralmente tem a ver com resistência (à água, solventes, manchamento, etc.); com dureza, para melhorar as propriedades

do filme (dureza, resistência à abrasão), maior adesão entre camadas ou para manter a integridade após flexões sucessivas. Com a introdução dos acabamentos à base d'água, esses produtos auxiliares se tornaram mais necessários, já que esses sistemas apresentam pontos fracos quanto à resistência à umidade, em particular, devido aos seus grupos hidrófilos (WENZEL, 2001b). Na indústria do couro, o sistema de reticulação mais frequente emprega poliisocianatos oligoméricos dispersos em água. Os ligantes poliméricos presentes nesses acabamentos aquosos são dispersões poliuretânicas ou resinas acrílicas ou ambos combinados. Em geral, a reticulação reduz o alongamento do material (STAHL, 2007).

Diversos estudos analisam a influência dos agentes reticulantes nas pastas de ligantes. Hoje em dia, quatro tipos de agentes de ligação cruzada para acabamento de couro estão disponíveis: poliaziridinas, poliisocianatos, policarbodiimidas e compostos epoxi. Carbodiimidas são muito mais estáveis que isocianatos. Reticulantes de policarbodiimida e de poliisocianato podem ser usados juntos, uma vez que a alta reatividade das policarbodiimidas com o ácido carboxílico promove a cura mais rapidamente, melhorando o desenvolvimento prematuro das propriedades, enquanto que a cura por evaporação mais lenta do poliisocianato completa o processo (STAHL, 2007).

No entanto, poliaziridina e polisilano emergem como agentes de reticulação mais eficazes para ligantes de butadieno (BACARDIT *et al.*, 2010). Ollé *et al.* (2007) estudaram a influência de poliaziridina no comportamento de poliuretano em dispersões aquosas de acabamento, concluindo que poliaziridina e poliisocianato são os reticulantes mais adequados, melhorando propriedades como solidez e flexão a úmido. Poliaziridina reage melhor com ligantes acrílicos do que com poliuretanos (BACARDIT *et al.*, 2008).

A policarbodiimida é um agente de reticulação muito seletivo, uma vez que apresenta diferentes taxas de reação e velocidades de reticulação diferentes, dependendo do tipo de ligante empregado. Com ligante acrílico, apresenta uma taxa de reação muito baixa, mas com poliuretanos, contribui para melhoria da fricção a úmido (BACARDIT *et al.*, 2009b). Agentes reticulantes de isocianato não são adequados para sistemas contendo água, pois o grupo isocianato reage com a água formando dióxido de carbono (WENZEL, 2001b).

2.9 Formação e propriedades dos filmes de acabamento

O requisito mais comum no acabamento é que as camadas sejam formadas por um material ligante, o qual quando seco formará um filme contínuo. Através da formação de filmes, são promovidas as mínimas resistências necessárias ao couro (sujeiras, manchas, etc.), além de atender às especificações técnicas.

Na secagem das resinas (em dispersão aquosa ou solvente orgânico), logo que se afasta o envoltório de água pela evaporação, as diversas partículas de material plástico unem-se umas às outras, formando uma película contínua ou aglomerado, chamado filme. Assim, o princípio de acabamento de couro com ligantes polimerizados formadores de filme explica-se da seguinte maneira: ao aplicar-se na superfície do couro a formulação de cobertura (com pigmentos, resinas, auxiliares, etc.), uma parte da água evapora e outra parte considerável da água ou solvente dessa solução é absorvida pela estrutura fibrosa do couro, concentrando-se a solução. A dispersão se concentra e as partículas se aproximam cada vez mais. A pressão capilar que se forma entre elas aumenta e finalmente comprime uma partícula à outra, resultando em sua coalescência, que é a própria formação da película. Quanto mais perfeita e homogênea for a coalescência das partículas, tanto maior será a resistência da película formada. Extrai-se, assim, a água da dispersão ligante, precipitando o polímero na forma de película (TOKI IBIS).

A tensão superficial também está relacionada com a coalescência dos filmes de acabamento, ou seja, na capacidade que as micelas do polímero em emulsão têm de se unirem e formarem um filme contínuo e resistente. O fenômeno da coalescência acontece devido à perda de água pela hidratação das fibras do couro e evaporação da água com consequente aumento da concentração. Devido à tensão superficial, a superfície dos líquidos tende a reduzir-se o máximo possível. Se uma superfície estiver totalmente recoberta por gotas, quando elas se unirem, haverá a formação de uma camada contínua e uniforme de líquido. Esta propriedade se chama extensibilidade e será mais fácil obtê-la quanto menor for a tensão superficial. Esta propriedade, intrínseca de todos os produtos líquidos, irá determinar a formação dos filmes das camadas de acabamento (MK QUÍMICA, 2001).

A formação do filme normalmente progride de macio para duro. Primeiro, camadas de fundo macias ou camadas base para adesão, selamento (fixação) e enchimento. As camadas intermediárias devem ser mais duras do que o fundo para coloração, enchimento e

uniformidade. E, por fim, camadas top mais duras e resistentes à água, à abrasão, ao calor, etc. Os solventes com taxa de evaporação lenta garantem que o acabamento nivele bem e que o filme seja propriamente formado antes do sistema secar (STAHL, 2005).

A temperatura mínima de formação de filme é a temperatura de secagem mínima em que o polímero forma uma película contínua. Está sempre perto da T_g, embora influenciada pela porosidade do substrato. Aumentando a temperatura e tempo de secagem, influímos favoravelmente na formação da película, otimizando a sua estrutura, melhorando suas propriedades de resistência (ADZET *et al.*, 1985). Filmes secos e livres de pegajosidade melhoram a prensagem e gravação. Desenvolvimento de novos filmes poliméricos com composições variadas e sua aplicação na superfície do couro estão em constante desenvolvimento, conforme estudos de UDDIN *et al.*, 1996; NIE *et al.*, 2009 e HUANHUAN, 2010.

Os efeitos no acabamento são diretamente influenciados pelas características dos filmes: filme macio e elástico melhora a flexibilidade no acabamento; filme duro com pequena elasticidade melhora a resistência à abrasão; filme levemente pegajoso melhora a adesão. Qualquer fator que possa aumentar as forças coesivas entre as cadeias poliméricas e aproximá-las, aumentará forçosamente a energia necessária para afastá-las. Com isso, aumentará a temperatura de amolecimento como também a força e resistência mecânica da película (MK QUÍMICA, 2001).

No caso de filmes pigmentados, deve-se levar em conta o tamanho das partículas de pigmento, que influenciam nas propriedades de cobertura e poder corante. Conforme Adzet (1988), calcula-se a concentração volumétrica de pigmento levando-se em conta a relação de volume dos elementos não filmogênicos (pigmentos + cargas + ceras) com o volume de todos os elementos (pigmentos + cargas + ceras + ligantes).

A proporção da receita entre pigmentos e resina é um ponto importante a ser observado. Geralmente, aplica-se uma proporção de 1 pigmento : 1,5 de resina acrílica até 1 de pigmento : 2,5 de resina acrílica. Esta proporção é calculada sobre o “teor de sólidos” dos produtos usados e pode variar dependendo do artigo final desejado (HENKEL, 1986).

O acabamento é a formação de uma película protetora na superfície do couro, que além do valor estético (atraente e condizente com as tendências do mercado), deve ter

características similares ao próprio couro, para manter seu aspecto natural. Esta película protetora é composta essencialmente de materiais corantes e de ligantes, sendo que as resistências mecânicas de qualquer acabamento dependerão das propriedades destes ligantes que formam a película.

A plasticidade, a elasticidade e dureza da película são propriedades específicas de cada polímero, que dependem ainda de temperatura. Em temperaturas mais altas, as películas se tornam mais moles, assim, os acabamentos ficam mais sensíveis à abrasão. Este é o motivo pelo qual constrói-se o acabamento de películas sucessivamente mais duras, especialmente quando é necessária uma espessura total maior como no acabamento de flor lixada, onde se faz inicialmente a cobertura com uma película bem mole, que assegura a flexibilidade do acabamento. A seguir, é aplicada uma espessura cada vez menor de polímeros de dureza crescente para proteger o acabamento do amolecimento em temperaturas mais elevadas e dos efeitos abrasivos. Quanto maior for a rigidez do filme de um polímero, tanto menor deverá ser a espessura de sua película aplicada para que não prejudique a flexibilidade do acabamento (LENGYEL, 1979).

2.10 Processos mecânicos e aplicação do acabamento em curtumes

Nas indústrias do setor coureiro, muitas das preparações químicas depositadas nos couros são realizadas através de máquinas. Além de aplicações, são responsáveis por gravações, polimentos e secagens, contribuindo de forma notável para aspecto e apresentação finais (GUTTERRES, 2014; JOHN, 1998; BASF, 2004; BAYER, 1987).

- *Cortina*: na máquina de cortina, o couro atravessa uma cortina de preparação de acabamento, a qual se deposita em forma de lâmina contínua, sobre sua superfície, com ausência total de ação mecânica. A preparação de acabamento cai por gravidade ou com uma ligeira pressão segundo o tipo de máquina. Este é o sistema mais apropriado para impregnação, pré-fundos e fundos para peles lixadas ou raspas. Consiste de sistema rápido, permitindo depositar uma quantidade uniforme de produtos químicos sobre o couro. Para couros não excessivamente macios, bastante cobertos.

- *Pulverização aerográfica (pistola)*: na aplicação por intermédio de pistola, a preparação de acabamento é pulverizada imediatamente mediante um sistema de ar

comprimido que a dispersa finamente. É o sistema de aplicação universal, em razão de sua grande versatilidade. Desta forma, é possível obter recobrimentos rápidos e uniformes.

- *Pulverização sem-ar (air-less)*: neste método, a preparação de acabamento é projetada a grande velocidade sobre a superfície da pele, sendo necessário que possua uma boa extensibilidade, já que normalmente são preparações muito concentradas e chegam à superfície da pele finamente dispersas. Por ser uma pulverização sem ar, a preparação de acabamento chega à pele quase nas mesmas condições originais de diluição e viscosidade. As pistolas air-less encontram utilidade ao aplicar impregnações, pré-fundos e fundos para peles lixadas e raspas.

- *Multiponto (sistema de rolos)*: neste sistema de aplicação, a preparação de acabamento é transferida à superfície da pele por contato direto com um cilindro metálico gravado. Têm-se o aproveitamento máximo da preparação de acabamento com uma ampla gama de possibilidades quanto à quantidade aplicada. A aplicação é uniforme, contínua e facilmente regulável. Devido à ação mecânica do cilindro metálico sobre a pele, melhora em certos casos a aderência frente a outros sistemas de aplicação. Pela quantidade de aplicação a que se pode chegar em uma só passada, pode-se considerar como um sistema alternativo da cortina e air-less, com a desvantagem, no entanto, de ser muito sensível às diferenças de espessura ou grau de maciez dos couros. Útil para couros bem cobertos em todos os tipos de acabamento.

- *Prensa hidráulica de placas planas*: sua função é comprimir a pele, a determinada pressão e temperatura, entre duas superfícies planas. A superior é estática e rígida; e a inferior é móvel. Os fatores de regulagem são três: pressão, temperatura e tempo de retenção.

- *Prensa contínua de acetinar ou gravar*: é a prensa de rolos. A pele é comprimida ao passar entre dois cilindros que giram no mesmo sentido. Um deles é metálico, provido de um sistema calefator, e pode ser perfeitamente liso e polido, ou gravado. O outro cilindro é de apoio ou transporte, podendo ser não metálico. A pele recebe a pressão e temperatura ao longo da linha de contato com o cilindro e conforme avança o transporte.

- *Máquina de abrilhantar*: exclusiva para acabamentos com ligantes proteicos. O deslizamento rápido, sob uma forte pressão do cilindro de cristal sobre a pele, produz um

brilho e toque completamente diferenciados dos obtidos com outras máquinas. Movimento de vai-vem. Cilindro de vidro e aço. A cor do couro escurece e confere lisura ao poro.

- *Máquina de polir*: a ação de polimento é conseguida por fricção, mais ou menos enérgica, da superfície da pele, ao passar entre dois cilindros com uma determinada pressão. Pode-se polir com cilindro de pedra ou feltro, discos de tela ou outro material, papel de lixa sem grão, papel tela, etc.

- *Secadores*: é um elemento comum às máquinas de aplicação de acabamento. Usado para evaporar a água, solventes e diluentes que serviram como veículo para aplicação do acabamento. O sistema mais usado é o ar quente com circulação forçada, mediante uma turbina ou ventilador, que o projeta mediante canais de distribuição ou defletores adequados, sobre a superfície de transporte.

2.11 Controle de qualidade e propriedades mecânicas

A resistência física descreve a durabilidade dos materiais durante seu uso e é um critério importante para avaliar seu desempenho. Os artigos de couro devem exibir um desempenho durável e, por isso, devem ter suas propriedades e seu comportamento analisados frente às mais diversas necessidades de aplicação ou situações em sua vida útil. Durante seu uso e processos especiais, materiais à base de couro são expostos a muitas ações mecânicas e devem estar aptos a resistir a quaisquer forças externas, garantindo a preservação da forma e a estabilidade dimensional do produto ao longo do tempo.

O controle de qualidade dos couros acabados, além de ser feito por meio de análises subjetivas de tato, lisura, flor solta, cobertura e brilho, é feito principalmente através de ensaios físico-mecânicos. Entre estes ensaios estão análise/condensação de substâncias voláteis não fixadas no couro (*fogging test*), ensaio de resistência à fricção e à flexão contínua, resistência à tração e alongamento, resistência ao rasgamento e à passagem de água através de flexão da amostra (Penetrômetro Bally) ou não (Penetrômetro Maeser). Ainda, existem testes com o objetivo de analisar adesão, marca d'água, solidez à luz, migração ao PVC, lavagem, etc.

As propriedades da película polimérica determinam as características fundamentais do acabamento. Propriedades como transparência, cor, flexibilidade, elasticidade, pegajosidade, etc., são analisadas (DILLARD e POCIUS, 2002). A tabela 3 resume os principais testes aplicados em couros e em películas de acabamento.

Tabela 3: Propriedades e análise de ensaios aplicados em couros e em películas de acabamento de couros.

Propriedade	Análise	Teste em couro ou película
Dureza	Resistência à deformação sob pressão de um corpo rígido	Película
Tração e Alongamento na ruptura	Determina a força necessária para romper o material a porcentagem de aumento do seu comprimento até sua ruptura	Couro e Película
Elasticidade	Porcentagem de aumento recuperável, como o ensaio anterior, mas sem chegar à ruptura	Couro e Película
Absorção de água	Quantidade de água por unidade de superfície absorvida pelo material em um tempo dado	Couro e Película
Solidez (dissolventes, à luz, ao frio)	Dissolução, destruição ou deformação estrutural do material por imersão em produtos; resistência da cor à exposição da luz e temperatura mínima, à qual suporta dobras sem romper	Couro e Película
Solidez à flexão/fricção	Resistência à ruptura da flor e seu acabamento quando submetidos à flexão/fricção	Couro
Aderência	Resistência do acabamento ao ser separado da pele	Couro
pH e cifra diferencial	Determinação da presença de ácidos e bases fortes em couros	Couro
Permeabilidade ao vapor d'água	Capacidade que tem o material de absorver, deixar passar e ser permeável ao vapor d'água	Couro e Película

A resistência à tração (resistência à tração na ruptura ou tenacidade de um material) é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área, no momento da ruptura. É um

teste de controle de qualidade rotineiro na indústria do couro, onde estresse máximo e alongação à ruptura do couro são definidos. Estes parâmetros de qualidade são medidos para estar de acordo com os limites ou níveis desejados das demandas dos clientes. Por esta razão é muito importante definir e executar o teste de tensão, que é o mais significativo teste de resposta mecânica dos materiais para os produtos de couro (BASARAN e NALBAT, 2012). A alongação (ou alongamento) é um importante fator na seleção de uma película, uma vez que ela deve ter condições de absorver e dissipar choques mecânicos. Representa o aumento percentual do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura, sendo que alongamentos até 900% são uma característica dos polímeros, em geral (MANO, 1991). É medida na máquina de tração simultaneamente com a carga de ruptura da amostra. A tenacidade é a medida da capacidade do material absorver energia sem romper. A figura 4 exemplifica um gráfico tensão-deformação, em que são observados comportamentos distintos. Em I, o polímero suporta altas tensões até romper, porém, apresenta pouco alongamento (deformação). Em II, a tensão de ruptura suportada é menor, mas o alongamento é maior.

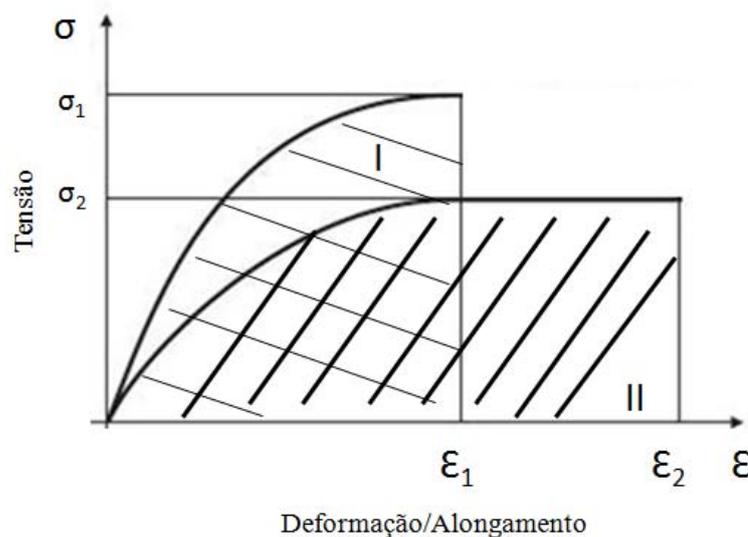


Figura 4. Comportamento de diferentes resinas quando à tensão de ruptura e o alongamento.

A dureza mede a resistência à penetração ou ao risco. É a propriedade mecânica que uma película tem de apresentar resistência ao risco quando submetida ao atrito com outros corpos. Está relacionada com a natureza química do material empregado na sua formação, como por exemplo, do tipo de resina. As ligações cruzadas aumentam muito a dureza, e os plastificantes a diminuem. Os materiais poliméricos são menos duros do que os materiais

cerâmicos, vítreos e metálicos. O ensaio de medição da dureza superficial pelo processo de impressão utiliza o durômetro. Enquanto os ligantes usados na camada base devem ser de preferência macios (baixa dureza shore A e baixa temperatura de transição vítrea), os ligantes para a camada top devem ser mais rígidos (dureza Shore A mais alta, temperatura mais alta de transição vítrea e ponto de amolecimento mais alto) (ECKERT, 1992).

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, é feita a descrição da realização da parte experimental deste trabalho. Inicialmente, será apresentado o método utilizado para confecção dos filmes poliméricos e, na sequência, serão abordados os ensaios realizados para sua análise.

Para avaliar as propriedades dos produtos de acabamento fornecidos pela indústria química para couro, amostras de resinas poliuretânicas, acrílicas e caseínas foram cedidas por duas empresas de produtos químicos para o setor coureiro. Essas resinas foram analisadas por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) e as propriedades dos filmes confeccionados foram verificadas através de análises subjetivas de brilho, maleabilidade, pegajosidade e toque da superfície, medida de opacidade, análise de dureza, testes físico-mecânicos de tração e alongamento, comportamento do filme em água e solvente orgânico. Este trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO), no Departamento de Engenharia Química (DEQUI) da UFRGS e em alguns laboratórios que possuíam equipamentos específicos.

3.1 Obtenção de produtos químicos

Para a obtenção dos produtos químicos utilizados neste trabalho, foi realizado um levantamento das principais indústrias fornecedoras de materiais utilizados na etapa de acabamento de couros, particularmente de materiais poliméricos. De acordo com o Guia Brasileiro do Couro de 2014, das 139 empresas listadas de todo o Brasil, que fornecem produtos químicos, 73 estão localizadas no estado do RS. Destas, 29 (39,7%) fornecem

diversos produtos para o acabamento, sendo que 19 indústrias (26%) oferecem polímeros. Das resinas de acabamento, 10 empresas suprem com poliácridatos, 9 com poliuretanos, 8 com caseínas, 5 com produtos compactos e 3 com resinas diversas.

Para serem utilizadas neste trabalho, foram selecionadas resinas, de uso em camadas base ou de top, sendo que estas recomendações de uso foram passadas pelos fabricantes. As empresas, TFL do Brasil Indústria Química e Corium Química cederam amostras líquidas de resinas poliuretânicas, acrílicas e caseínas. Essas resinas são produtos comerciais preparados para serem aplicados na camada final do couro (revestimento) e podem conter aditivos, não sendo assim, puras. Segundo ensaios prévios de preparação de amostras na forma de filmes (ou películas), de 13 amostras de resinas poliuretânicas testadas, 11 mostraram-se satisfatórias, enquanto que de 5 amostras de resinas acrílicas, 4 foram satisfatórias. As resinas que não foram selecionadas para análise apresentaram pegajosidade em demasia, não formando filmes, ou tiveram problemas de forte adesão na placa Petri que serviu como molde, impedindo a sua retirada. As duas amostras de caseína foram inseridas nos filmes compactos (combinados com outras resinas), pois filmes somente com caseína apresentaram-se quebradiços, impedindo análises posteriores. Ainda, foi estudada a influência da adição de pigmento no filme. A Tabela 4 resume os produtos químicos selecionados para análises e realização de testes.

Na tabela, além da identificação dos ligantes, de acordo com a sua natureza, acrílica ou poliuretânica, são colocados os teores de sólidos (fornecidos pelos fabricantes e comprovados através da norma para cálculo do teor de sólidos), as recomendações de uso em camada base ou top e os efeitos esperados no acabamento de couro. As resinas utilizadas como base são mais macias para dar melhor adesão e podem ser combinadas com pigmentos. A camada base proporciona aos couros cor, cobertura, enchimento, solidez, uniformiza a superfície do couro e confere a cor desejada. Já as resinas utilizadas como top são responsáveis pelo brilho, toque e algumas propriedades físicas de resistência como abrasão, fricção, flexão, etc., sendo assim, mais duras que a camada base.

Tabela 4: Produtos químicos utilizados para confecção de filmes e caracterização de suas propriedades para utilização no acabamento de couros.

Denominação	Produto	% Sólidos Totais	Natureza/ Uso preferencial	Efeito no acabamento de couro
Ac1	Telatop ATM**	26	Acrílico fosco/ Top	Confere efeito de fosqueamento com toque macio
Ac2	Telatop ATB**	25	Acrílico brilho/ Top	Confere efeito de brilho
Ac3	Roda cryl 6126*	35	Acrílico muito macio/ Base	Boa cobertura, fechamento e flexibilidade
Ac4	Roda cryl 6127*	35	Acrílico médio macio/ Base	Boa cobertura, gravação e propriedades físicas
PU1	Telaflex U66**	20	Dispersão de PU alifático fosco/ Top	Confere filme muito fosco, elástico, sem pegajosidade e de toque agradável
PU2	Roda fix 2713*	17	Solução aquosa de PU/ Top	Naturalidade e vivacidade ao couro.
PU3	Roda fix 2712*	15	Solução aquosa de PU/ Top	Confere naturalidade ao couro.
PU4	Roda pur 1814*	20	PU alifático fosco médio/ Top	Melhora fixação e fosqueamento
PU5	Roda fix WF 2185*	16,5	PU fosco modificado/ Top	Efeito fosco
PU6	Roda fix 2186*	18	PU brilho/ Top	Confere brilho natural
PU7	Icafix 947 HG**	32	PU duro alto brilho/ Top	Forma um filme muito duro e transparente
PU8	Telaflex U336**	20	Dispersão aquosa de PU/ Top	Resina dura e filme de alto brilho
PU9	Telaflex U300**	19	Dispersão aquosa de PU/ Top	Resina muito dura e filme de alto brilho
PU10	Roda pur 302*	30	PU alifático médio/ Base	Melhora as propriedades físicas de couros de alta performance
PU11	Telaflex U61**	20	Dispersão de PU alifático/ Base	Forma película macia, transparente, flexível e resistente
Cas1	Glanz F**	10	Caseína média/ Top ou Base	Acabamento natural
Cas2	Glanz D**	15	Caseína com poliamida/ Top ou Base	Acabamento natural
Pigmento	Roda Cor AS Ocre*	27	Pigmento inorgânico/ Base	Boa cobertura, lisura, solidez e dispersão

*TFL; **Corium

Trabalhos de aplicação de resinas poliuretânicas, poliacrilatos e caseínas em camadas de acabamento do couro foram realizados mediante um mini estágio (três dias) na empresa Corium Química. Diversas formulações de produtos químicos foram testadas, aplicadas com pistola sobre o couro e analisadas posteriormente. Além de análise subjetiva de pegajosidade, brilho e maleabilidade, os couros acabados foram submetidos a ensaios de fricção e flexão. Estes trabalhos contribuíram para aprimorar o conhecimento sobre a aplicação e importância das resinas sobre o couro, da diversidade de análises que podem ser realizadas para avaliação do acabamento feito no couro e em escala além da laboratorial.

3.2 Preparação dos filmes poliméricos

Foi desenvolvida uma metodologia para preparação dos filmes fixando-se o teor de sólidos a partir da análise e cálculo do teor de sólidos das resinas (ABNT 11062 - Determinação do teor de sólidos totais e procedimento interno de medição de umidade através de equipamento de termobalança) e com base na norma ABNT 11033 - Preparação do filme de ligantes.

Foram produzidos três tipos diferentes de filme, com o objetivo de analisar as propriedades de acordo com a combinação feita. Filmes puros compreenderam somente a combinação de um único tipo de resina e água, filmes compactos foram obtidos da combinação de duas ou três resinas e água, já os filmes pigmentados tiveram a adição de pigmento na mistura de uma resina e água. Os três tipos de filmes produzidos e testados estão listados a seguir.

- *Filmes com resinas puras*: na elaboração dos filmes constituídos de somente um tipo de resina e água, optou-se por fixar o teor de sólidos da emulsão formada em 10% (% ST), de forma que os filmes que possuíam 30 g ao serem preparados, tivessem massa de 3 g ao final da etapa de secagem. Em placas de Petri de vidro de tamanho 120 mm de diâmetro e 20 mm de altura, a resina foi diluída em água até atingir a proporção de sólidos determinada e massa de 30 g. O restante até atingir as 30 g foi completado com água. A equação (1) indica a relação seguida para o cálculo das quantidades (em gramas) de resina e água para a formação dos filmes (Filme com teor de sólidos de 10%), sendo x a quantidade de resina adicionada na placa para obtenção de um filme com 10% de sólidos totais.

$$x = \frac{(10\%) \times (30g)}{(\%ST \text{ Resina})} \quad (1)$$

O material foi colocado por 24 h em estufa a 60 °C para secagem da mistura até formação do filme (Figura 5). A Figura 6 mostra alguns filmes puros preparados a partir das resinas de acabamento de couros.

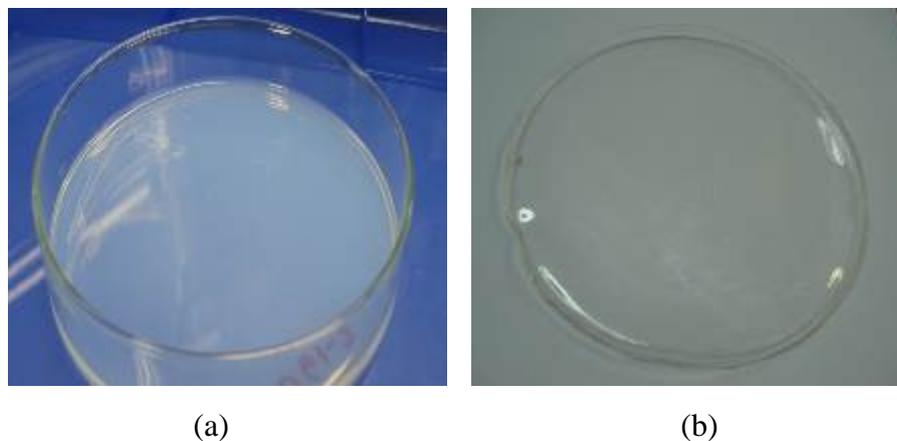


Figura 5. (a) Placa de Petri com a adição da combinação de água e resina PU11 antes da secagem; (b) Filme polimérico produzido após secagem em estufa.

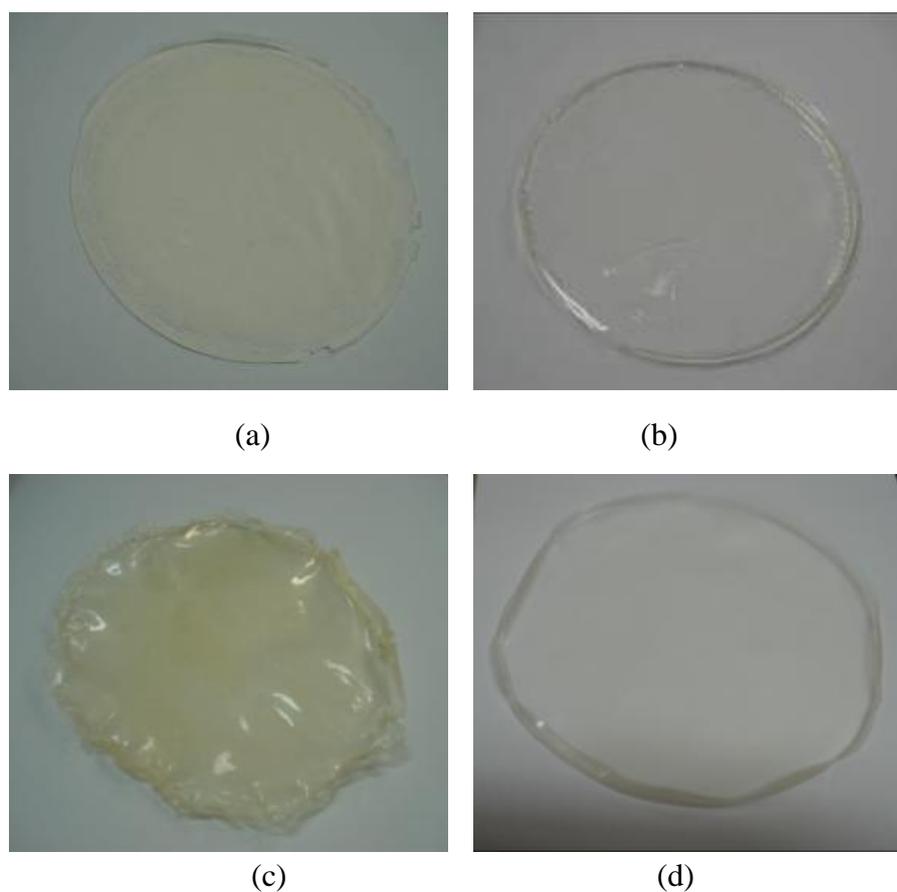


Figura 6. Filmes puros a partir das resinas (a) Ac1, (b) Ac2, (c) PU3 e (d) PU5.

- *Filmes compactos (blendas poliméricas)*: os filmes compactos foram preparados com a combinação de duas ou três resinas para estudo de melhorias nas propriedades. A formulação seguida para a produção dos filmes compactos (Resina 1 + Resina 2) ou (Resina 1 + Resina 2 + Resina 3) foi a mesma utilizada para os filmes puros (filmes com 10% de ST e massa total de 30 g).

Os filmes produzidos com diferentes resinas e seus percentuais nas combinações foram:

- PU 5 + PU 8 → 50/50
- PU 6 + PU 9 → 50/50
- PU 7 + PU 10 → 50/50
- Ac 2 + Cas 2 → 75/25 e 90/10
- Ac 2 + Cas 1 → 50/50, 75/25 e 90/10
- Ac 2 + PU 8 → 50/50
- Ac 2 + PU 11 → 50/50
- Ac 3 + Ac 4 → 50/50
- PU 8 + Cas 2 → 50/50
- PU 8 + Cas 1 → 75/25, 90/10 e 95/5
- PU 8 + Cas 1 + Ac 2 → 75/20/5, 90/7/3 e 95/3/2, respectivamente.

- *Filmes pigmentados*: para filmes pigmentados, foi usada a relação de % de sólidos de 2,5 resina:1 pigmento, conforme Henkel (1986), sendo esta variada de 3:1 para efeitos comparativos.

Sendo M_1 a relação entre o teor de sólidos da resina (T_{sr}) e a massa de resina que deve ser adicionada (x), tem-se:

$$M_1 = T_{sr} \times x \quad (2)$$

M_2 é a relação entre o teor de sólidos do pigmento (T_{sp}) e a massa de pigmento que deve ser adicionada (y):

$$M_2 = T_{sp} \times y \quad (3)$$

O fator de proporção (F) entre resina e pigmento é:

$$F = \frac{M_1}{M_2} \quad (4)$$

Mantendo-se a relação de 10% de sólidos em um filme de 30g:

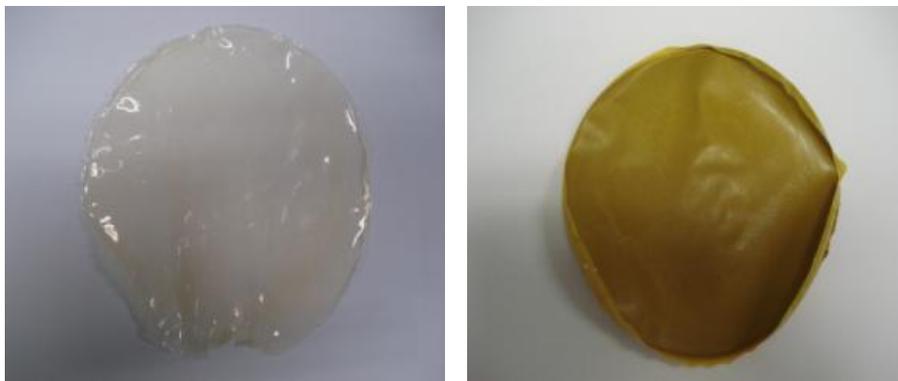
$$M_1 + M_2 = 0,10 \times 30 \quad (5)$$

Substituindo-se (3) em (4) e depois na relação (5), chega-se a:

$$y = \frac{3}{T_{sp} \times (F + 1)} \quad (6)$$

$$x = \frac{F \times T_{sp} \times y}{T_{sr}} \quad (7)$$

A Figura 7 apresenta exemplos de filme compacto (a) (Ac2-75/Cas1-25) e de filme pigmentado (b) 2,5PU10:1P.



(a)

(b)

Figura 7. Filme compacto (a) Ac2-75/Cas1-25, Filme pigmentado (b) 2,5PU10:1P.

3.3 Análise dos filmes poliméricos produzidos

As propriedades das películas poliméricas determinam as características fundamentais do acabamento, como transparência, cor, pegajosidade, resistência à tração, etc. Os filmes poliméricos produzidos a partir das resinas selecionadas foram avaliados através de análises

subjetivas de brilho, maleabilidade, pegajosidade e toque da superfície, análises de resistência à dureza, resistência à tração e percentual de alongamento, sensibilidade à água e ao solvente; e caracterizados quimicamente por infravermelho e termicamente por análise de DSC.

3.3.1 Análise subjetiva dos filmes e medida de opacidade

Os filmes foram avaliados através de análises subjetivas baseadas nos critérios de brilho, maleabilidade, pegajosidade e superfície/ toque pelo pesquisador. A avaliação seguiu a escala de 1 a 4, conforme a Tabela 5. Uma análise descritiva de coloração, sem atribuição de valores, também foi realizada.

Tabela 5: Escala utilizada na avaliação subjetiva dos materiais poliméricos.

Escala	Brilho	Maleabilidade	Pegajosidade	Lisura/toque da superfície
1	Muito brilhoso	Muito maleável	Muito pegajoso	Lisa com toque aveludado
2	Brilhoso	Maleável	Pegajoso	Lisa com toque macio
3	Levemente	Levemente	Levemente	Lisa com toque plastificado
4	Não brilhoso	Não maleável	Não pegajoso	Rugosa

Foi medida a opacidade (razão de contraste) em três pontos da amostra com auxílio de um colorímetro modelo Colorium 2 da marca Delta Color. A escala da medida de opacidade varia de 0% (transparência total) a 100% (opacidade total). A análise subjetiva e a medida de opacidade apresentam grande importância no controle de qualidade dos filmes de acabamento de couros, uma vez que estes devem corresponder às exigências, muitas vezes específicas, do mercado.

3.3.2 Análise de dureza

A análise de dureza é uma informação útil no estudo dos filmes de acabamento de couros, uma vez que indica a resistência à penetração (deformação) e/ou risco que o material apresenta. As resinas das camadas base do acabamento são mais macias e flexíveis em relação às resinas das camadas top, que devem proporcionar um acabamento mais resistente (duro). Dessa forma, essa análise foi realizada de acordo com a norma ASTM D 2240 – Método de

Teste Padrão para determinação de Dureza - com o objetivo de quantificar a dureza do material polimérico. A norma é dividida de acordo com uma escala de tipos de dureza, estando o material analisado enquadrado no tipo shore A, indicado para materiais termoplásticos, entre outros. O procedimento experimental consistiu no preparo de filmes e no corte de corpos de prova de 2,5 cm x 2,5 cm. As lâminas de filmes, de espessura aproximada de 0,3 mm, foram empilhadas até ser atingida uma altura mínima de 6,0 mm, conforme Figura 8.

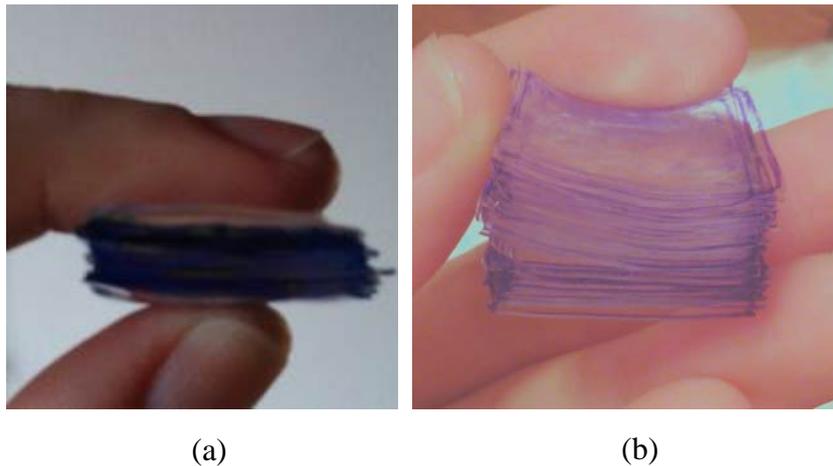


Figura 8. Amostras para ensaio de dureza.

As análises foram realizadas em um durômetro digital Woltest Shore A, modelo GS 709 com suporte para durômetro Woltest SD 300, no Instituto Federal de Sapucaia. O material é submetido a uma pressão definida aplicada através de uma mola calibrada que atua sobre o indentador. Um dispositivo de indicação fornece a profundidade de indentação. O valor da dureza é dado pela profundidade da penetração no material sob teste, durante o tempo de 1 segundo.

3.3.3 Ensaios de tração e alongamento das películas

Do ponto de vista tecnológico, os materiais poliméricos devem apresentar resistência mecânica satisfatória. De acordo com a norma ASTM D 882- Propriedades de tração de plásticos finos - foi realizado o teste de tração dos filmes poliméricos estudados. O molde para preparo dos filmes para ensaio (Figura 9) foi elaborado com adaptação das normas para ensaios em couro ASTM D 638 – Especificações de Ensaios sob Tensão para Moldes Plásticos; e ABNT NBR 11041 – Couro – Ensaios físicos e mecânicos – Determinação da resistência à tração e percentual de extensão. Considerando que o filme polimérico apresenta

seu uso na etapa final do acabamento aplicado sobre o couro, foi de interesse analisar a película em condições de esforço mecânico semelhantes aos testes realizados no próprio couro acabado. O tamanho do molde foi adaptado, reduzindo-se o comprimento da seção estreita do pescoço de 4 cm para 2 cm, de forma que a gama de filmes com resistências e alongamentos distintos pudesse sofrer o esforço mecânico apresentando resposta dentro do limite máximo de alongamento do equipamento de tração (AME 5 kN, Oswaldo Filizola, Brasil), de forma a viabilizar os testes e as comparações. Os filmes, de espessura aproximada de 0,3 mm, depois de prontos, foram desmoldados com auxílio de uma espátula. Cada filme produzido gerou três corpos de prova para tração (teste em triplicata). Os filmes foram feitos com repetição (duplicata dos filmes), somando seis corpos de prova para cada tipo de filme, seja este puro, compacto (blenda polimérica) ou com pigmento. Uma vez que a elongação do material é maior do que 100%, a velocidade de ensaio configurada na máquina de tração foi de 500 mm/min, de acordo com a norma para filmes.

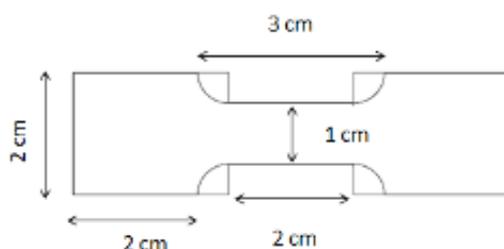


Figura 9. Molde utilizado para os corpos de prova dos filmes para ensaio de tração.

Através dos valores obtidos nos gráficos de tensão versus deformação, a tenacidade da resina foi calculada como sendo a integral referente à área abaixo da curva.

3.3.4 Análise de estabilidade do filme à água ou a solvente orgânico

A estabilidade dos filmes em relação à água ou a solventes orgânicos tem o importante papel de não modificar suas propriedades quando este está em contato com solventes. Propriedades como pegajosidade, coloração, maleabilidade, absorção do solvente, entre outros, podem interferir no acabamento final e uso do artigo feito em couro. Dessa forma, os filmes foram analisados através da metodologia padrão utilizada na empresa de produtos químicos para couros TFL do Brasil.

Algumas amostras de filmes de tamanho 3 cm x 3 cm (para solventes) e 3 cm x 4 cm (para água) foram cortadas e deixadas secar por 16 h em temperatura ambiente (23 °C). As

amostras foram pesadas e a massa anotada (w_1). O material foi submerso em água por 24 h ou em isopropanol por 2 h, tendo sua massa novamente anotada após o banho, com retirada do excesso de água para a pesagem (w_2). As amostras foram colocadas para secagem por 24 h e a terceira medida de massa foi anotada (w_3). Ao longo do experimento, avaliações de mudança de coloração, opacidade, pegajosidade, maleabilidade, etc. foram avaliadas. A diferença entre as massas indica as porcentagens de absorção de água/solvente e componentes solúveis que cada tipo de filme apresenta, conforme equações (11) e (12).

$$\text{Absorção de solvente/água} = \frac{(w_2 - w_3)}{w_1} \times 100\% \quad (11)$$

$$\text{Componentes solúveis} = \frac{(w_1 - w_3)}{w_1} \times 100\% \quad (12)$$

Em primeiros ensaios, a imersão das amostras em banho (Figura 10) ocorreu no mesmo recipiente, afetando a porcentagem de componentes solúveis de uma resina na outra. Dessa forma, o ensaio foi refeito e cada amostra foi imersa em um recipiente separadamente.

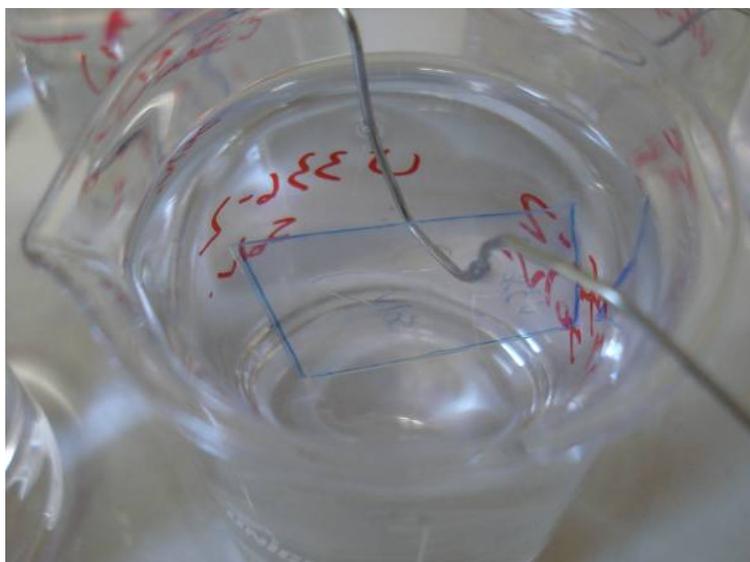


Figura 10. Corpo de prova de filme imerso em banho de água.

Os filmes foram caracterizados também através de análises de infravermelho e DSC com o objetivo de verificar a composição química e comportamento térmico, respectivamente, das resinas que os formaram. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Análise Térmica – LAMAT na UFRGS.

3.3.5 Análise por infravermelho

Amostras de filmes foram analisadas por espectroscopia de infravermelho com transformada de fourier (FTIR) através de um equipamento de FTIR-ATR da marca *Bruker Alpha*. Considerando o aspecto diferenciado do lado inferior do filme formado em contato com a placa de Petri e o lado de cima (exposto ao ar), foram realizados espectros para os diferentes lados da amostra com objetivo de verificar possíveis diferenças de composição, colocando a ponteira de medida na mesma direção.

3.3.6 Análise por DSC

Os filmes foram caracterizados por calorimetria diferencial de varredura em equipamento DSC Q20 da marca *TA Instruments*. Amostras foram recortadas com um dispositivo específico e colocadas em suportes “panelinhas” do tipo *Aluminium Hermetic*. O gás utilizado foi nitrogênio ultra-puro em uma vazão de 50 mL/ min. As rampas de temperatura de aquecimento/resfriamento utilizadas foram baseadas em diversos artigos da literatura. A análise iniciou em temperatura de $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$, com uma isoterma de 3 minutos. Foram utilizadas duas rampas de aquecimento intercaladas por uma rampa de resfriamento a uma taxa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A primeira rampa de aquecimento foi até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ seguida de uma isoterma de 3 minutos. Novo resfriamento foi realizado até $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ com uma isoterma de 3 minutos e a segunda rampa de aquecimento foi até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. A norma ASTM D 3418 especifica que a velocidade de aquecimento adequada para determinação de T_g é de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (LUCAS *et al.*, 2001).

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos. Primeiramente, são apresentados os resultados da análise subjetiva dos filmes poliméricos, acrescidos de medidas de opacidade. Após, são apresentados e discutidos os resultados de ensaios físicos de dureza, tração e alongamento e tenacidade, seguidos de ensaios de estabilidade com relação à água e a solvente orgânico. Por fim, as caracterizações por grupamentos químicos (FTIR) e comportamento térmico das resinas estudadas (DSC).

4.1 Análise subjetiva e propriedades físicas

Os valores atribuídos a cada uma das propriedades analisadas (brilho, maleabilidade, pegajosidade, toque e lisura da superfície), as avaliações de coloração e as medidas de opacidade dos filmes puros produzidos estão na tabela 6, enquanto que os mesmos itens analisados para os filmes compactos (blendas poliméricas) a partir da mistura de duas a três resinas encontram-se na Tabela 7. A tabela 8 apresenta os resultados da análise subjetiva dos filmes com pigmento.

Tabela 6: Análises subjetivas e opacidade dos filmes puros de resinas de acabamento de couros.

Filme	Opacidade (%)	Brilho	Maleabilidade	Pegajosidade	Toque e lisura Superfície	Coloração
Ac1	99,37	4	1	4	1	Branca
Ac2	20,89	2	2	3	3	Incolor amarelada
Ac3	22,34	2	1	2	3	Incolor
Ac4	21,37	1	1	1	3	Incolor
PU1	89,00	4	2	4	2	Branca
PU2	30,32	3	2	3	4	Amarelada
PU3	25,86	3	2	2	2	Levemente amarelada
PU4	34,41	2	2	3	3	Incolor esbranquiçada
PU5	26,32	2	2	4	2	Fosca incolor
PU6	38,75	1	3	3	3	Incolor esbranquiçada
PU7	20,35	1	4	4	3	Incolor
PU8	21,01	1	4	4	3	Incolor
PU9	21,27	1	4	4	3	Incolor
PU10	20,59	1	3	2	3	Incolor
PU11	20,53	3	2	4	3	Fosca
Cas1	31,92	2	4	3	2	Amarelada
Cas2	33,76	2	4	3	2	Amarelada

Analisando a tabela 6, com exceção apenas do filme produzido a partir da resina PU1, com alta opacidade de 89,00%, todos os filmes de resinas PU apresentaram opacidade entre 20,00 e 40,00%. Filmes de resinas acrílicas com exceção da Ac1, com alta opacidade de 99,37%, apresentaram opacidade entre 20,00 e 22,00%. Nota-se que ambas PU1 e Ac1 apresentaram a semelhança de não possuírem brilho nem pegajosidade. Para os valores de opacidade dos filmes das outras resinas, a classificação de brilho se mostrou aleatória, não comprovando uma relação direta. As duas resinas PU base PU10 e PU11 apresentaram filmes com opacidade muito próximas, sendo esse comportamento também observado para as resinas acrílicas base Ac3 e Ac4. As películas das resinas de PU6 a PU10 são as mais brilhosas, apresentando pouca ou nenhuma maleabilidade e pegajosidade e uma superfície lisa com aspecto plastificado.

Com relação à maleabilidade, resinas base são mais maleáveis que as resinas usadas para top, principalmente PU7, PU8 e PU9, o que era esperado, visto que as resinas top devem

proporcionar uma maior dureza ao acabamento de couros, oferecendo uma maior resistência. Os filmes de resinas acrílicas base apresentaram maior pegajosidade com relação às top. Os filmes a partir de resinas PU apresentaram comportamentos distintos quanto à pegajosidade, independente se top ou base. A superfície dos filmes, no geral, apresentou-se lisa, com toque plastificado. As resinas apresentaram, em sua maioria, coloração incolor ou levemente amarelada, incluindo algumas amostras foscas e esbranquiçadas.

Os filmes produzidos a partir da mistura de duas ou três resinas (blendas poliméricas), em diversas proporções, para efeitos de comparação, tiveram sua opacidade medida e suas propriedades também analisadas, conforme Tabela 7, indicando valores intermediários de opacidade em relação aos filmes de resinas puras e até mesmo aumento de opacidade em alguns casos com adição de caseína. No compacto PU5-50/PU8-50, por exemplo, houve um ganho em maleabilidade, uma vez que o filme de PU8 não a possuía, mas não influenciou na pegajosidade que ambos não apresentavam. Compactos de PU8, Cas1 e Ac2, em diversas proporções, apresentaram as mesmas propriedades entre os filmes, mesmo com as proporções variando, com leve variação de opacidade e cor. O filme com maior proporção de caseína não se mostrou totalmente incolor como os outros, uma vez que esta confere certa coloração ao filme. Os itens brilho, maleabilidade, pegajosidade e superfície foram os mesmos que o do filme de PU8 puro, provavelmente por estar em maior quantidade. Os compactos (blendas poliméricas) com somente PU8 e Cas1 tiveram ganhos em maleabilidade e variação na coloração com maior presença de caseína.

Tabela 7: Análises subjetivas e opacidade dos filmes compactos produzidos a partir das resinas de acabamento de couros.

Filmes compactos	Opacidade (%)	Brilho	Maleabilidade	Pegajosidade	Toque e lisura da superfície	Coloração
PU5-50/ PU8-50	24,21	2	2	4	2	Incolor
PU6-50 /PU9-50	24,15	1	2	4	3	Incolor esbranquiçada
Ac2-50/PU11-50	22,97	1	2	4	3	Incolor esbranquiçada
PU7-50/ PU10-50	21,11	1	2	4	3	Incolor
Ac3-50/Ac4-50	21,94	2	1	2	2	Incolor esbranquiçada
Ac2-50/PU8-50	25,59	2	3	4	3	Incolor esbranquiçada
PU8-50/Cas2-50	46,32	2	4	4	3	Amarelo esbranquiçado
Ac2-75/Cas 2-25	48,94	1	4	4	3	Amarelo esbranquiçado
Ac2-90/Cas2-10	28,36	1	3	3	3	Incolor amarelado
Ac2-50/Cas1-50	46,81	2	4	4	3	Amarelo esbranquiçado
Ac2-75/Cas1-25	33,70	2	3	4	3	Incolor amarelado
Ac2-90/Cas1-10	29,46	1	2	4	3	Incolor
PU8-90/Cas1-10	28,34	1	3	4	3	Incolor
PU8-75/Cas1-25	33,11	1	3	4	3	Incolor amarelada
PU8-95/Cas1-5	25,76	1	3	4	3	Incolor
PU8-75/Cas1-5/Ac2-20	28,66	1	4	4	3	Incolor esbranquiçada
PU8-90/Cas1-3/Ac2-7	26,81	1	4	4	3	Incolor
PU8-95/Cas1-2/Ac2-3	25,07	1	4	4	3	Incolor

Para melhor comparação, a Figura 11 e a Figura 12 apresentam os valores de opacidade dos filmes puros e filmes compactos para acabamento de couros. A análise dos gráficos mostra, no geral, maiores valores de opacidade para os filmes compactos em relação aos filmes puros.

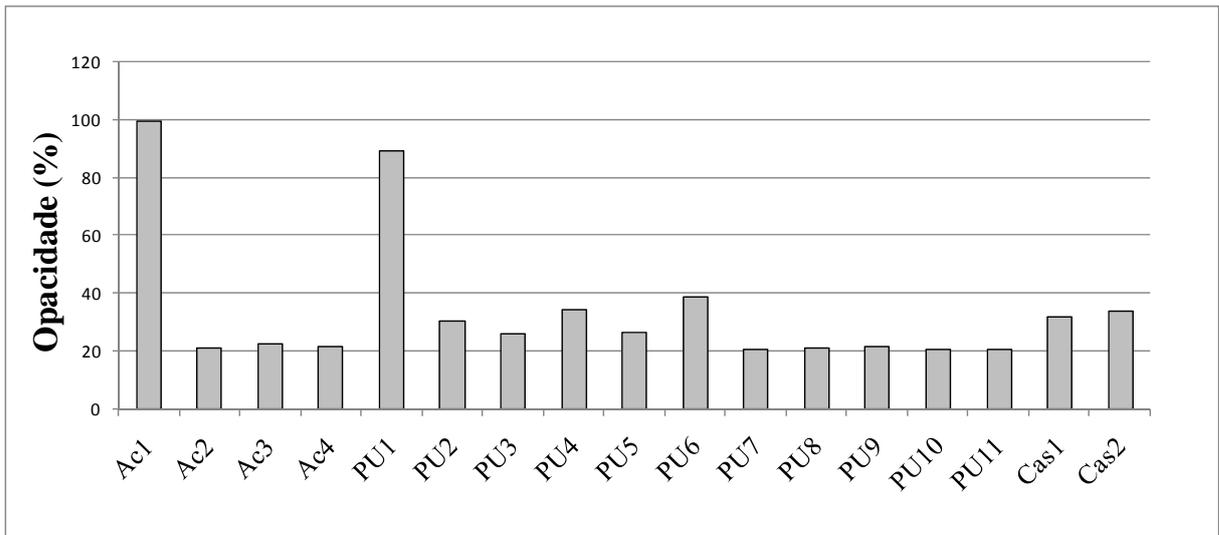


Figura 11. Opacidade dos filmes puros produzidos a partir de resinas de acabamento de couros.

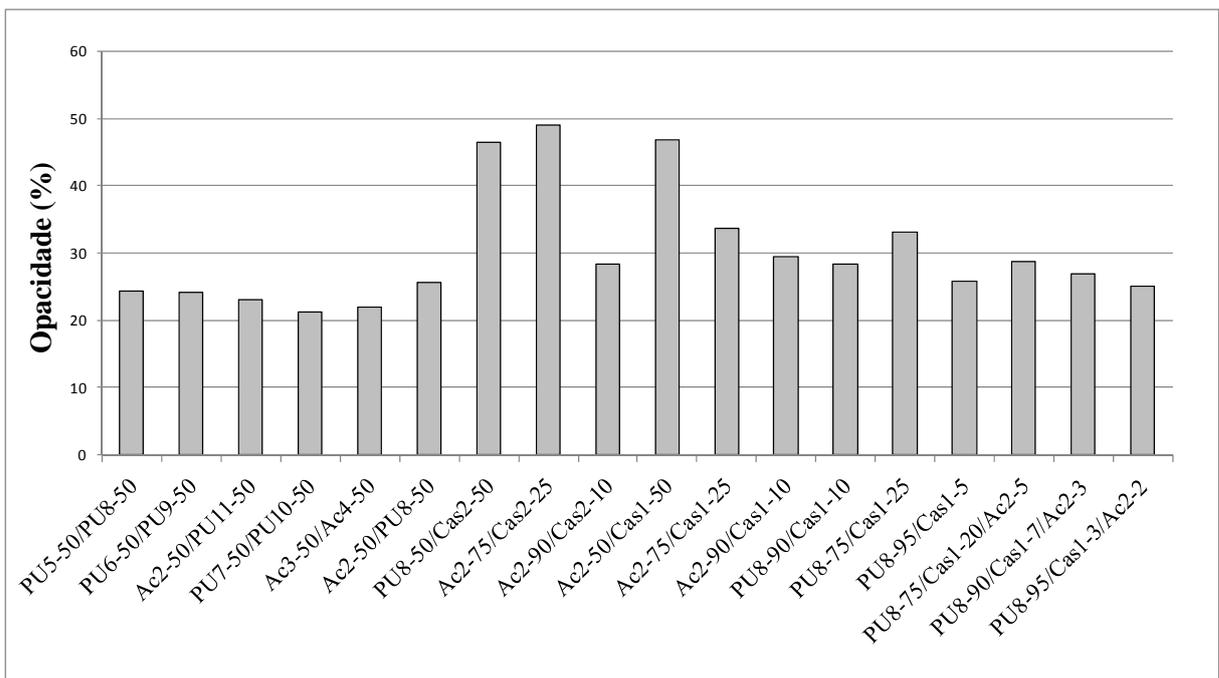


Figura 12. Opacidade dos filmes compactos produzidos a partir de resinas de acabamento de couros.

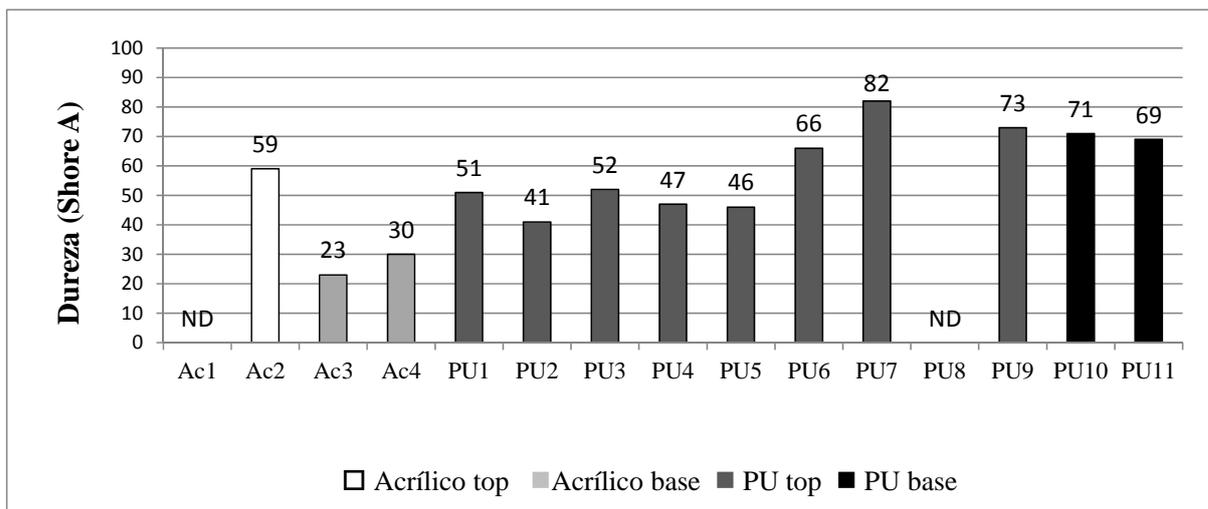
A Tabela 8 apresenta os valores subjetivos dos itens analisados para filmes pigmentados nas relações de porcentagens de sólidos totais de 2,0; 2,5 e 3,0 de resina: 1 pigmento. Com a adição de pigmento, filmes como Ac3 e Ac4 tem, de forma sensível, sua pegajosidade reduzida, assim como PU10, comparados com os filmes puros. Toque e lisura da

superfície basicamente não sofreram mudanças. Os filmes de poliacrilatos mantiveram o brilho, mesmo com a adição de pigmento, mas os de poliuretanos tiveram uma perda, passando de 1 para 2 na escala sensorial. A alta maleabilidade dos filmes de poliacrilatos da proporção de 3:1 foi mantida com relação aos filmes puros, tendo seu valor reduzido nos filmes de proporção 2,5:1, uma vez que, nestes casos, a quantidade de pigmentos sendo relativamente maior já tem sua influência notada. Não era de se esperar maior maleabilidade ao adicionar pigmento ao filme, uma vez que as partículas de pigmento endurecem a película, diminuindo a sua maleabilidade (GRATACOS *et al.*, 1962). A adição de produtos auxiliares hidrofílicos na dispersão de pigmento para formação de filme com o ligante exerce uma influência negativa sobre as propriedades físicas da película (ECKERT, 1992).

Tabela 8: Análise subjetiva dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros.

Filmes pigmentados	Brilho	Maleabilidade	Pegajosidade	Superfície
2PU10:1P	2	3	4	4
2,5PU10:1P	2	2	4	3
3PU10:1P	2	2	4	3
2,5Ac3:1P	1	2	3	3
3Ac3:1P	1	1	3	3
2,5Ac4:1P	1	2	3	3
3Ac4:1P	1	1	3	3

A medida de dureza dos filmes poliméricos (Figura 13) produzidos forneceu a informação quantitativa do quanto cada tipo de resina em sua composição consegue resistir ao risco ou à penetração. As resinas acrílicas de base Ac3 e Ac4 apresentaram as menores durezas, sendo isto coerente pelo fato de resinas de base serem mais macias e flexíveis que resinas de top. Nos poliuretanos, essa diferença não é tão evidente, resinas de base e de top apresentaram durezas elevadas, sendo PU10 e PU11 (resinas de base) mais duras que a maioria das resinas PU top. É possível comparar as análises de dureza com a análise de maleabilidade do item 4.1. Os filmes mais maleáveis são, no geral, os menos duros, conforme análise de Ac3 e Ac4 e de PU1 a PU6.



*ND = Não determinado

Figura 13. Dureza dos filmes puros a partir de resinas de acabamento de couros.

A partir dos ensaios de tração, obtiveram-se os valores de tenacidade característicos para cada tipo de produto de acabamento/amostra (Figura 14), os valores máximos de tensão suportada (Figura 15) e as porcentagens de alongamento (Figura 16). As legendas dos gráficos foram agrupadas de acordo com a natureza da resina (poliuretânica ou acrílica) e seu uso (camada base ou top).

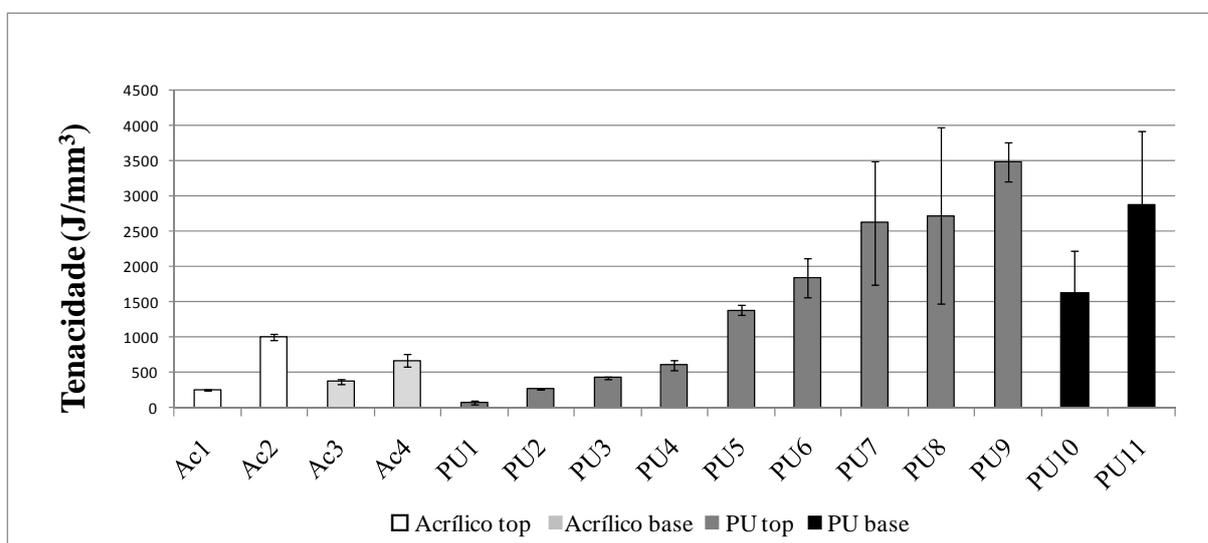


Figura 14. Tenacidade dos filmes puros de resinas de acabamento de couros.

A análise da Figura 14 permite observar que os valores de tenacidade das amostras de filmes poliuretânicos são, em média, superiores aos acrílicos, ou seja, os filmes suportam um maior impacto para levar o material à ruptura. Esses valores de tenacidade são obtidos a partir

da área abaixo da curva em um gráfico tensão versus. deformação. Conforme Canevarolo (2006), a tenacidade e a Tg estão relacionadas. Polímeros com maior mobilidade molecular apresentam um acréscimo de flexibilidade e conseqüentemente um acréscimo de tenacidade.

Com relação à tensão, a máquina de tração aplica na amostra uma força constante, sendo que a variável controlada no ensaio é a velocidade com que a amostra é tracionada. Comparando as resinas segundo sua aplicação como top ou base, não houve um comportamento distinto entre elas, uma vez que as amostras de ambas resinas apresentaram comportamentos variados (Figura 15).

A tensão suportada até o ponto de rompimento da amostra possui valores mais expressivos em amostras poliuretânicas, conforme indicado pela Figura 15. Já o alongamento (Figura 16) é maior nos testes referentes aos filmes acrílicos, chegando a valores em torno de 350%. Tais valores correspondem ao limite da máquina de tração e, portanto, sem rompimento desses filmes. Os filmes que apresentaram uma maior tensão de ruptura tiveram baixo alongamento com relação aos que obtiveram menor tensão e maior alongamento, conforme o observado na comparação entre as Figuras 15 e 16. A resina PU7 exemplifica o primeiro caso, em que é observada uma maior tensão de ruptura da amostra, com uma % de alongamento reduzida ao comparar, por exemplo, com a resina PU5, que apresenta uma menor tensão de ruptura, mas que demonstra maior potencial de alongamento. Ainda, é possível comparar os gráficos de dureza (Figura 13) e de percentual de alongamento (Figura 16), sendo analisado que as resinas que alongam mais, são no geral as menos duras, sendo mais macias e flexíveis. Ainda, as resinas que apresentam a maior porcentagem de alongamento foram aquelas consideradas mais maleáveis na análise subjetiva.

É importante que os filmes analisados suportem uma tensão suficientemente alta para que o acabamento seja resistente aos esforços a que é submetido no couro. Resinas com maior tensão representam filmes com maior resistência e durabilidade.

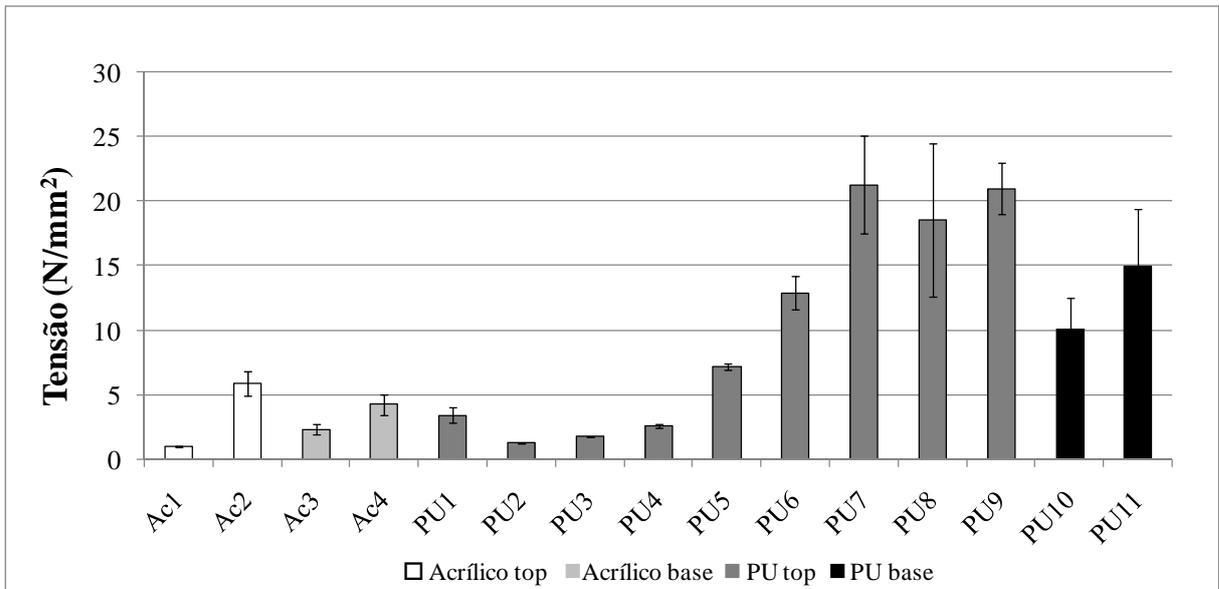


Figura 15. Tensão à ruptura dos filmes puros de resinas de acabamento de couros.

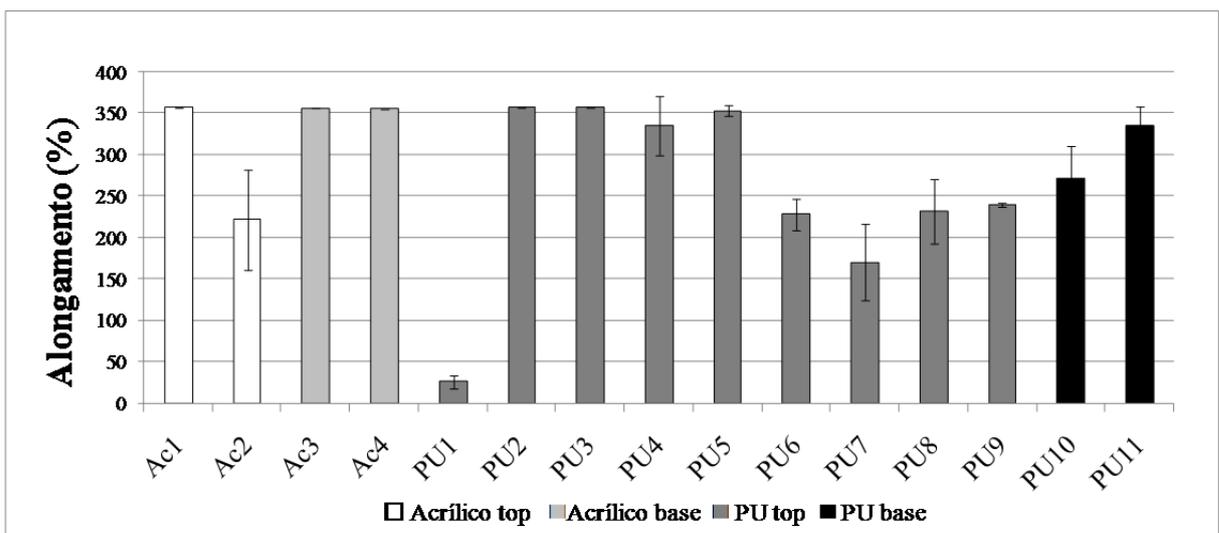


Figura 16. Alongamento dos filmes puros de resinas de acabamento de couros submetidos à tração.

Com o interesse de estudar a influência da mistura de resinas nas propriedades analisadas, os filmes compactos produzidos (blendas poliméricas) também foram avaliados quanto à tenacidade (Figura 17), tensão (Figura 18) e percentual de alongamento (Figura 19).

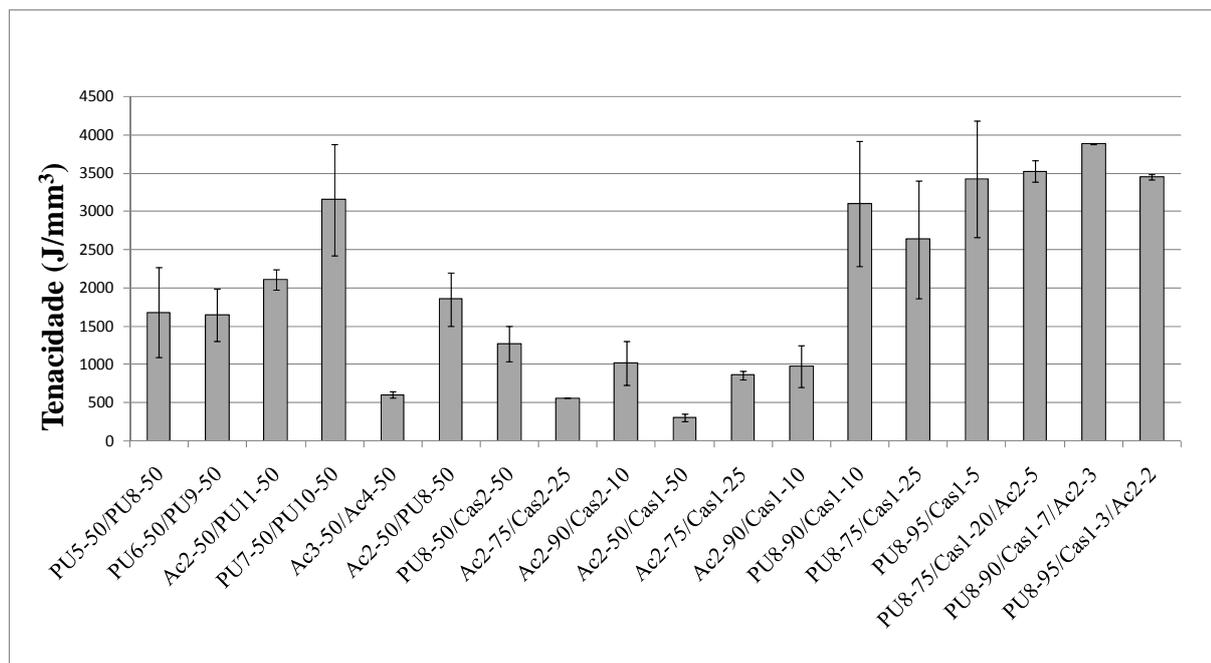


Figura 17. Tenacidade dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros.

Na mistura de resinas para produção dos filmes, espera-se que as propriedades sejam intermediárias ou superiores àquelas dos respectivos filmes a partir de resinas puras. Esse comportamento é comprovado em diversas amostras, como PU5-50/PU8-50, que apresenta valor de tenacidade compreendido entre os valores de PU5 e PU8, de acordo com a Figura 14. O compacto de PU7-50/PU10-50 apresentou valor maior que o esperado, pois superou os valores individuais.

Em algumas combinações, com presença de caseína, é esperada uma diminuição da tenacidade, uma vez que a caseína forma películas duras, mas frágeis (ADZET *et al.*, 1985), o que diminuiria a tenacidade do filme. Compactos de Ac2/Cas2 e Ac2/Cas1 (em diferentes proporções) apresentaram equivalência (Ac-90/Cas-10) ou diminuição da propriedade (Ac75/Cas-25) quando comparadas somente à Ac2. É interessante notar que dentro de cada compacto, com as diferentes proporções estipuladas, a tenacidade aumenta à medida que a proporção de caseína diminui no filme. O compacto PU8/Cas1 é um caso em que a tenacidade aumentou. E nos compactos com PU8/Cas1/Ac2 todas as combinações de proporções entre as resinas aumentaram a tenacidade.

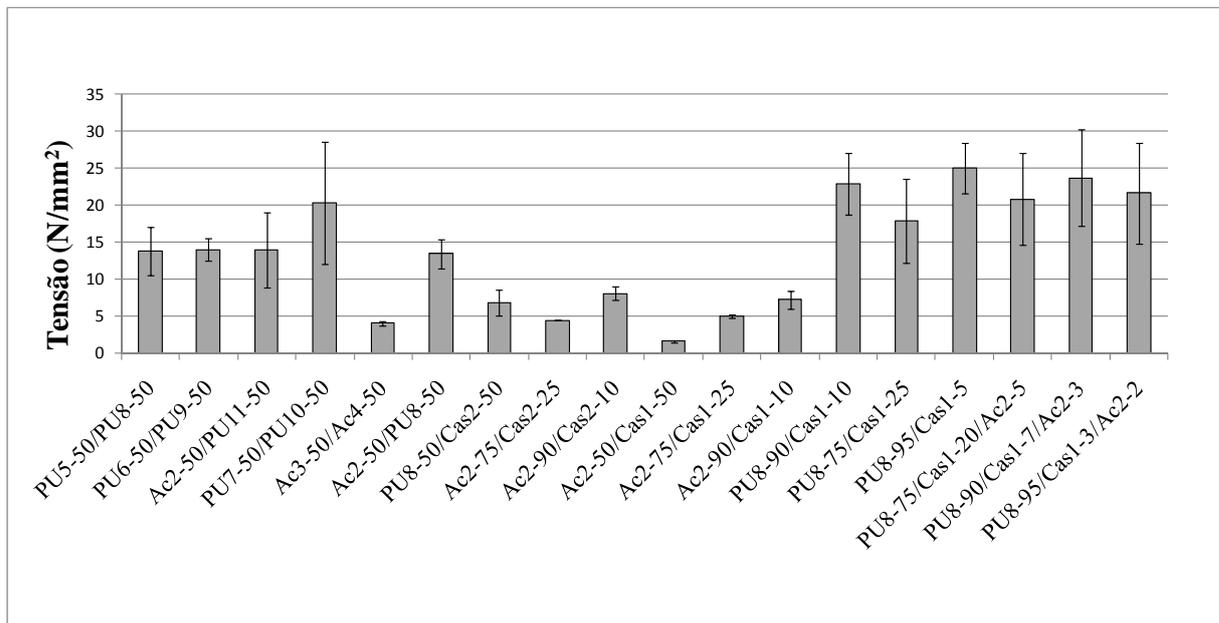


Figura 18. Tensão à ruptura dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros.

A análise comparativa da tensão suportada pelos filmes compactos até a ruptura quando submetidos à tração em relação aos filmes puros (Figura 15), demonstra valores intermediários, o que era esperado. A combinação de PU8-50/Cas2-50 implicou em diminuição da tensão suportada pelo filme com relação ao filme puro de PU8. A adição de caseínas, tanto nos compactos com poliacrilato como em poliuretano, diminuiu a tensão suportada quando as porcentagens de Cas1 e Cas2 foram maiores que 10%, mas essa tensão suportada aumenta em porcentagens de até 10%. E nos compactos com PU 8/Cas 1/Ac2 todas as combinações de proporções entre as resinas aumentaram a tensão suportada. Os ligantes proteicos, como a caseína, formam filmes duros, quebradiços e frágeis ao secar, recebendo, muitas vezes, adição de plastificantes (GRATACOS *et al.*, 1962).

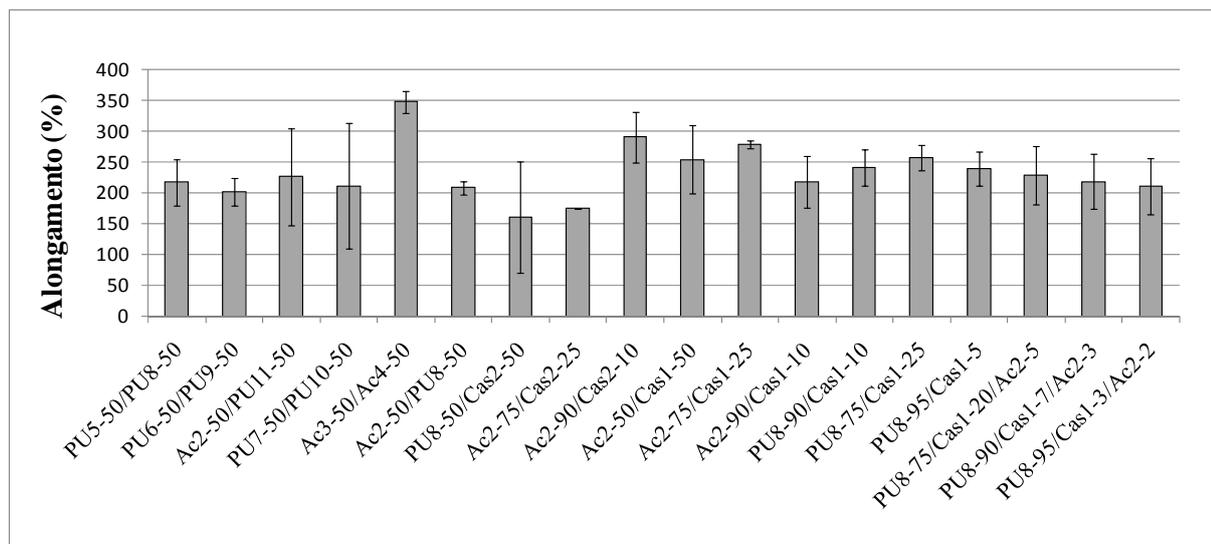


Figura 19. Alongamento dos filmes compactos de resinas de acabamento de couros quando submetidos à tração.

O comparativo de percentual de alongamento dos compactos (Figura 19) com relação aos filmes puros (Figura 16) mostra, no geral, valores intermediários entre as duas resinas, assim como na combinação das três (Cas1/Pu8/Ac2). Nos filmes com Cas1 na combinação, todas as proporções obtiveram um aumento no alongamento do corpo de prova, sendo o aumento mais pronunciado no filme com 25% de caseína. Para filmes com Cas2, o alongamento apresentou diminuição em filme com 25% de caseína e aumento em filme com 10%.

Além dos ensaios realizados com filmes puros e compactos, filmes produzidos com adição de pigmento também foram avaliados quanto à tenacidade (Figura 20), tensão (Figura 21) e percentual de alongamento (Figura 22).

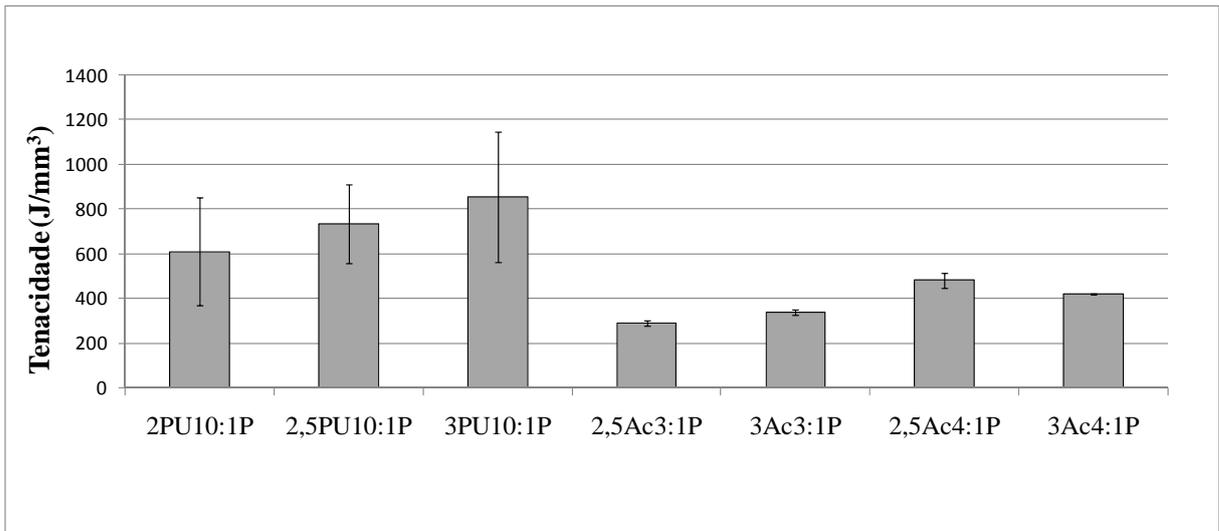


Figura 20. Tenacidade dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros.

A adição de pigmento diminui a tenacidade do filme se comparada a análise dos filmes puros. A comparação das proporções entre resinas e pigmentos mostra que quanto maior é a quantidade de pigmento, menor é a tenacidade. Esse comportamento foi observado nos filmes de poliuretano (PU10) e de poliacrilato (Ac3). Para Ac4, não foi aplicado, sendo observado o inverso.

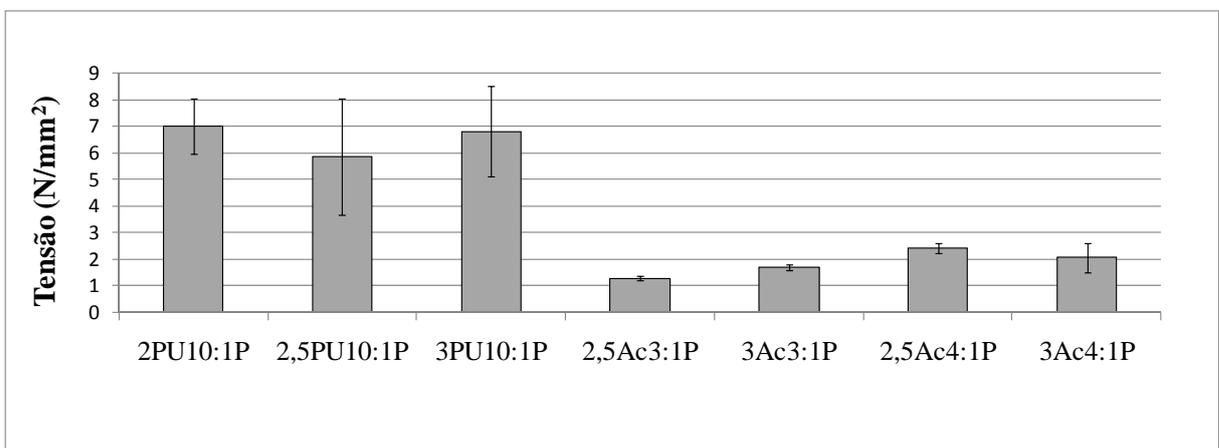


Figura 21. Tensão à ruptura dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros.

A adição de pigmento também diminuiu a tensão à ruptura dos filmes, não havendo diferenças significativas entre as proporções de pigmento para a mesma resina. A diminuição dos valores de tensão com relação aos filmes puros foi proporcional para ambas as resinas.

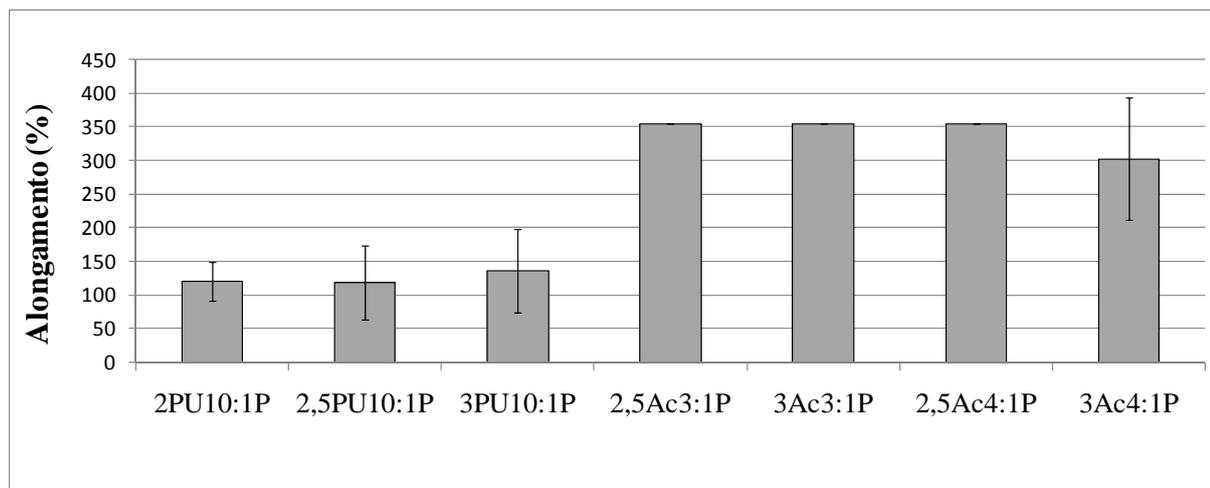


Figura 22. Alongamento dos filmes pigmentados de resinas de acabamento de couros submetidos à tração.

Filmes pigmentados apresentam diminuição do percentual de alongamento quando submetidos à tração, com relação aos filmes puros. Os filmes de PU10, devido ao desvio padrão, mostraram igual percentual de alongamento para as diferentes relações de resina:pigmento. Para os filmes de Ac3, as diferentes proporções de pigmento não implicaram em diferença entre as porcentagens de alongamento dos filmes, atingindo o alongamento máximo da máquina de tração sem romper. Para o filme de Ac4, o alongamento foi máximo para a relação de 2,5:1 e um pouco abaixo para 3:1.

A absorção de pigmento pelos ligantes representa um papel importante em suas propriedades (TRAEUBEL *et al.*, 1988). As partículas de pigmento se alojam em interstícios da resina ainda úmida, antes da secagem do filme, ocupando o espaço que antes estava livre, impedindo sua maior flexibilidade. O filme passa a agregar partículas do pigmento, interferindo na sua continuidade. O aumento do volume de pigmento diminui a aderência e flexibilidade da película, já que se dispõe de menos ligante para fixar no couro. Quanto menor é o tamanho de partícula do pigmento, menos este influi sobre as propriedades da película do acabamento. Para igual volume de pigmento, aqueles de partícula maior endurecem mais intensamente a película, do que os de partícula menor. Por isso que em uma formulação de acabamento, a utilização de pigmentos de partícula grande implica no uso de maior proporção de ligante polimérico e deve-se certificar que pigmento e ligante são compatíveis (GRATACOS *et al.*, 1962). Segundo Eckert (1992), muitas vezes, as preparações de pigmento usado para a produção de acabamentos aquosos de couro contêm agentes dispersantes muito hidrofílicos (ex: caseína ou produtos sintéticos) para dispersar os pigmentos. Ainda, exigem-

se agentes espessantes em preparações de pigmento estáveis que não precipitem para evitar a sedimentação. Ambos os produtos auxiliares apresentam em comum um caráter fortemente hidrofílico que, por isso, exercem uma influência negativa sobre as propriedades físicas do acabamento resultante.

Algumas resinas foram destacadas para análise de seu filme puro, compacto e com pigmento, conforme mostrado na Figura 23.

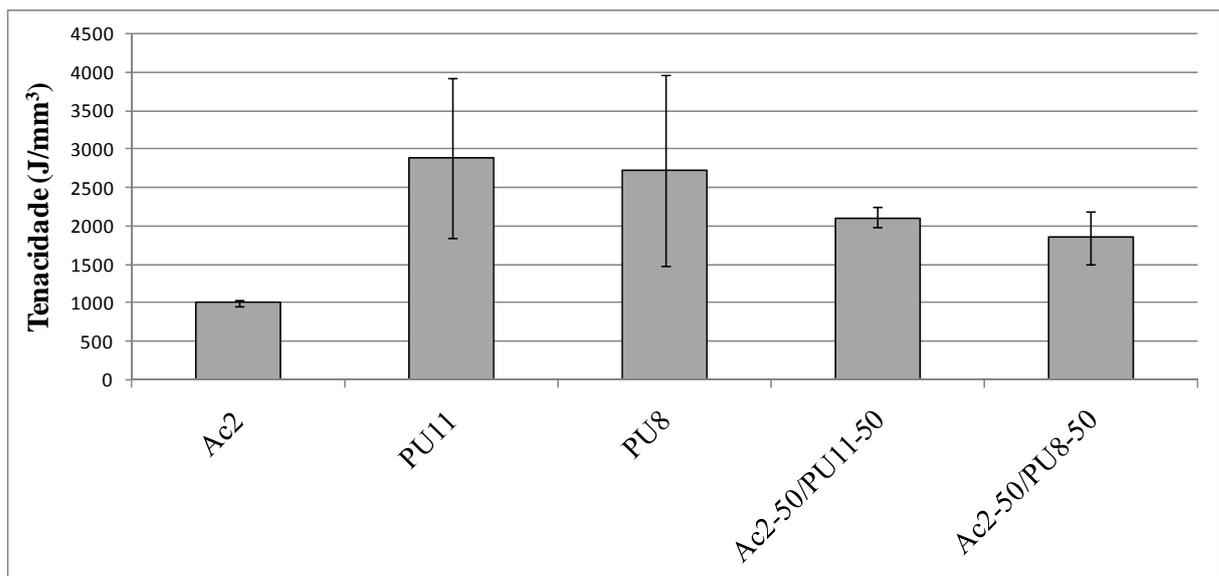


Figura 23. Tenacidade de filmes acrílicos, poliuretânicos e do seu compacto a partir de resinas de acabamento de couros.

Conforme visto anteriormente, as propriedades de resinas acrílicas e poliuretânicas apresentam diferenças. Com a formulação de filmes compactos, nota-se que as combinações de resinas poliuretânicas diferentes (PU11 base e PU8 top) com a resina acrílica (Ac2 top) na dispersão apresentam um valor intermediário ao valor dos filmes das respectivas resinas puras, assim como as análises de tensão e alongamento. Na combinação de outros compactos como, por exemplo, junção de duas resinas acrílicas base Ac3 e Ac4 (Figura 24), é possível analisar o comportamento do filme puro de cada resina, seu compacto e a adição de pigmento em cada uma delas e avaliar a propriedade da tenacidade, que se mostra intermediária com relação aos filmes puros e diminuída com adição de pigmento.

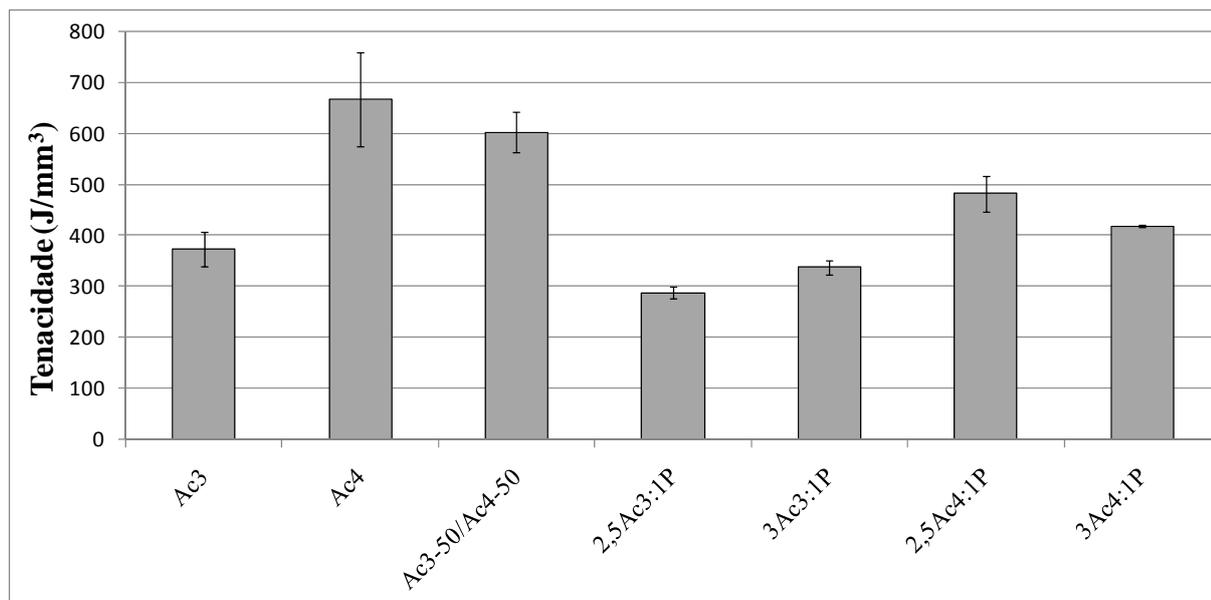


Figura 24. Tenacidade de filmes acrílicos puros, do seu compacto e com adição de pigmento a partir de resinas de acabamento de couros.

A Figura 25 demonstra mais um exemplo de combinação possível, podendo-se observar a tenacidade intermediária do compacto de PU8-50/Ac2-50 com relação aos dois filmes puros. No compacto de caseína e poliuretano (Cas1 e PU8), observa-se que um teor de 10 % (PU8-90/Cas1-10) de caseína não interfere na tenacidade do filme, enquanto que com 25% é observada uma diminuição de tenacidade. Para o caso da dispersão de Ac2 com adição de caseína, a tenacidade é praticamente mantida. E, ainda, os compactos compostos, em diferentes proporções, por PU8/Ac2/Cas1 apresentam melhoria na tenacidade do filme. Os valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento, com os respectivos desvios, de todos os filmes poliméricos produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros encontram-se no apêndice sob forma de tabela (Tabela A.1) e gráficos de tenacidade (Figura A.1), tensão (Figura A.2) e percentual de alongamento (Figura A.3). A variação dos valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento de todos os filmes compactos e pigmentados produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros em relação aos filmes puros encontram-se na Tabela A.2.

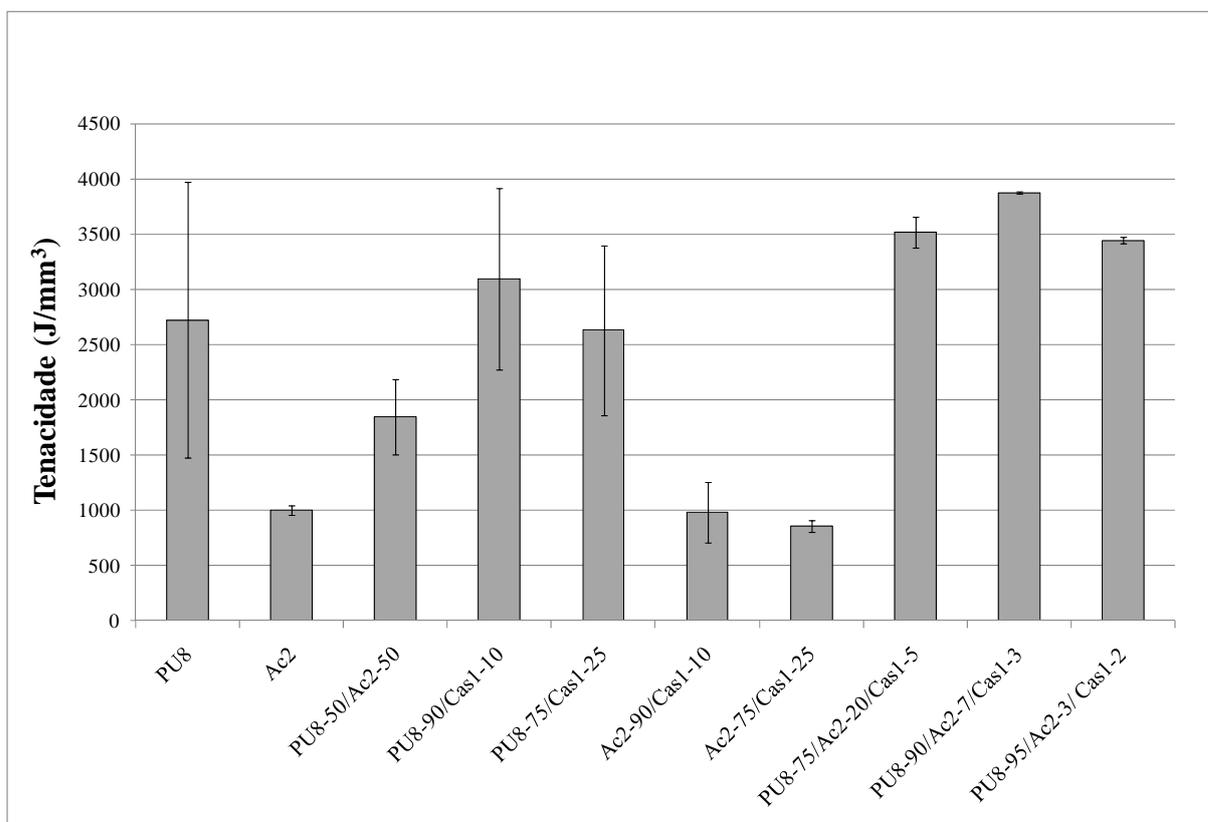


Figura 25. Tenacidade de filmes acrílicos puros, poliuretanos puros e seus compactos.

4.2 Sensibilidade do filme à água e ao solvente orgânico

Conforme a metodologia especificada, os filmes foram analisados após imersão em água e isopropanol, sendo avaliados com relação à absorção de solvente/ água e componentes solúveis. A Tabela 9 indica a variação de opacidade das amostras em cada etapa do ensaio com isopropanol: Opacidade 1- antes do banho; Opacidade 2- após o banho; Opacidade 3- após 24 h de secagem.

Conforme pode ser observado através da Tabela 9, a imersão das amostras no banho de isopropanol influencia de forma expressiva a opacidade do filme. Filmes analisados logo após o banho (opacidade 2) apresentam uma opacidade maior do que estes antes da imersão (opacidade 1), destacando-se a amostra de PU1 que teve seu valor de opacidade dobrado. Após 24 h de secagem em temperatura ambiente (opacidade 3), as amostras retornaram à

opacidade original, com valores próximos ao inicial, exceto a amostra de PU1 que continuava com sua coloração alterada.

Tabela 9: Opacidade das amostras dos filmes a partir das resinas de acabamento de couros em cada etapa do ensaio com isopropanol: 1-antes do banho, 2-após o banho, 3- após 24 h de secagem.

Amostra	Opacidade 1 (%)	Opacidade 2 (%)	Opacidade 3 (%)
Ac2	22,40	34,73	23,69
Ac3	22,65	26,77	24,36
Ac4	23,85	22,49	22,20
PU1	41,78	90,00	81,18
PU7	22,17	25,51	24,23
PU8	23,23	30,45	23,47
PU9	25,15	27,88	25,08
PU10	21,90	23,00	22,30
PU11	22,23	35,76	34,92

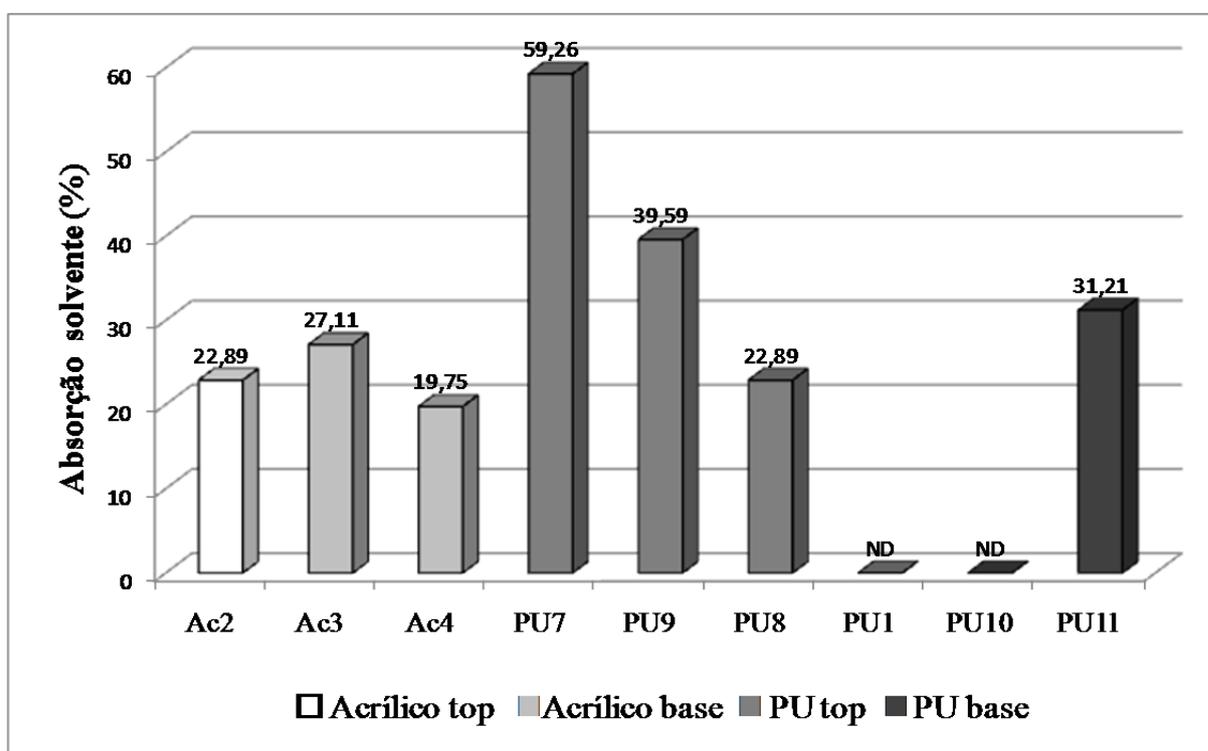
A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com relação à absorção de solvente dos filmes ao longo do ensaio e seus percentuais de componentes solúveis no banho. Os filmes PU1 e PU10 não foram pesados pós-banho, uma vez que dissolveram em parte no isopropanol e aumentaram sua pegajosidade, impossibilitando a medida. De acordo com Schweitzer (2006), por ser um material polar, o poliuretano é resistente a solventes orgânicos não polares, mas é facilmente dissolvido por solventes orgânicos polares. Para conseguir a resistência máxima ao solvente e à água, é preciso reticular as dispersões de poliuretano (HAMMOND, 1992).

Tabela 10: Absorção de solvente e componentes solúveis dos filmes de resinas de acabamento de couros em banho de isopropanol.

Amostra	Absorção de solvente (%)	Componentes solúveis (%)
Ac2	22,89	0,63
Ac3	27,11	0,82
Ac4	19,75	1,71
PU1	-	22,23
PU7	59,26	0
PU8	22,89	3,69
PU9	39,59	0,42
PU10	-	-
PU11	31,21	0,14

Para melhor comparação, os valores de absorção de solvente e componentes solúveis em isopropanol foram plotados, conforme Figura 26 e Figura 27, respectivamente, de acordo

com a natureza da resina e o seu uso preferencial (base ou top). Para efeitos de análise do comportamento decrescente dos filmes de PU top, estes não estão na mesma ordem da tabela 10. Ao comparar os filmes Ac3 e Ac4 (ambos base), é possível perceber um comportamento inverso entre absorção (Figura 26) e componentes solúveis em isopropanol (Figura 27), visto que Ac3, que apresentou maior absorção de solvente, possui menor percentual de componentes solúveis, enquanto que o comportamento da Ac4 foi o inverso. Para os filmes de PU top, o mesmo comportamento inverso foi observado (Figuras 26 e 27), sendo que PU7 não apresentou componentes solúveis no álcool. Uma provável justificativa é que neste caso o poliuretano apresenta ligações cruzadas, absorvendo um grande percentual de solvente (inchamento), sem que haja a solubilização da resina. Quanto maior o grau de reticulação, mais dura é a película e menor é a solubilização. De acordo com o gráfico das análises de dureza (Figura 13), o filme PU7 apresentou os maiores valores de dureza, e assim, com menor solubilização no solvente. Os filmes de PU9, PU11 e Ac2 apresentaram o mesmo comportamento, com altos valores de dureza e pequenos percentuais de componentes solúveis. A absorção de solvente está vinculada à porosidade do filme. Quanto maior a porosidade, mais material do banho ele consegue absorver.



ND= não determinado

Figura 26. Absorção de isopropanol pelos filmes de resinas de acabamento de couros.

Uma vez que a análise de componentes solúveis depende apenas das massas antes do banho (w1) e após secagem de 24 h (w3), foi possível observar este comportamento no filme de PU1.

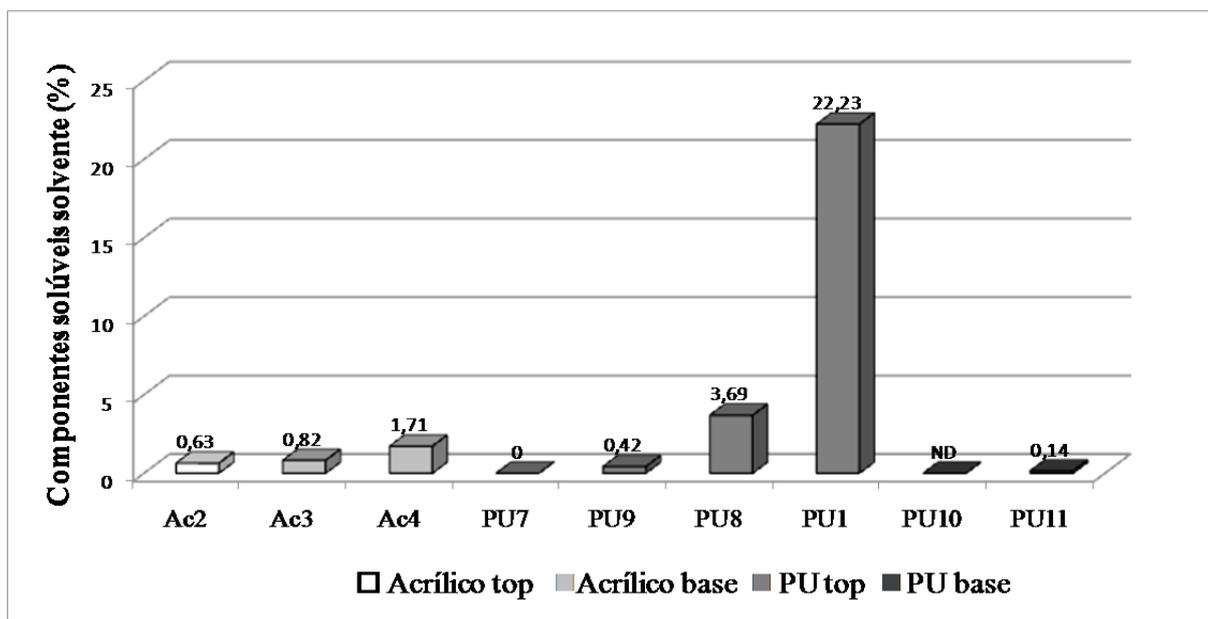


Figura 27. Componentes solúveis em isopropanol dos filmes de acabamento de couros.

As mesmas análises de opacidade foram realizadas para amostras imersas em água, conforme Tabela 11. Nota-se que a opacidade após o banho (opacidade 2) também apresentou valores maiores, similar ao comportamento em isopropanol, porém mais amostras tornaram-se expressivamente mais opacas após o banho, destacando-se Ac3, Ac4, PU1, PU9 e PU11.

Tabela 11: Opacidade dos filmes a partir das resinas de acabamento de couros em cada etapa do ensaio com água: 1-antes do banho, 2-após o banho, 3- após 24 h de secagem.

Amostra	Opacidade 1 (%)	Opacidade 2 (%)	Opacidade 3 (%)
Ac2	22,40	38,70	23,21
Ac3	22,65	77,26	23,11
Ac4	23,85	73,14	24,04
PU1	41,78	84,86	34,10
PU7	22,17	22,04	22,00
PU8	23,23	52,53	22,42
PU9	25,15	73,13	22,50
PU10	21,90	26,62	23,52
PU11	22,23	73,36	25,81

Com relação ao comportamento de absorção de água e componentes solúveis nesse banho, a Tabela 12 indica os valores obtidos para as amostras de filmes de resinas.

Tabela 12: Absorção e componentes solúveis dos filmes de acabamento de couros em água.

Amostra	Absorção de água (%)	Componentes solúveis (%)
Ac2	14,43	1,40
Ac3	37,59	0,95
Ac4	33,17	0,97
PU1	56,70	4,93
PU7	2,07	0
PU8	13,66	0,19
PU9	40,79	2,27
PU10	6,51	0
PU11	21,53	0

As resinas acrílicas de base (Ac3 e Ac4) apresentaram praticamente o mesmo percentual de componentes solúveis em água. Para os poliuretanos, PU8 apresentou um percentual muito pequeno de componentes solúveis, acompanhado de PU7, PU10 e PU11 que não solubilizaram. Novamente, comparando esse percentual com a dureza (Figura 13), PU7, PU10 e PU11 apresentam durezas elevadas, podendo estar relacionadas ao grau de reticulação da resina, interferindo na solubilização do filme em água. Maiores absorções de água foram observadas para os filmes de PU1, PU9, Ac3 e Ac4. As resinas de PU top apresentaram relação direta entre absorção de água e componentes solúveis quando imersas nesse meio. O filme que apresentou menor absorção de água, mostrou menor percentual de componentes solúveis e o mesmo vale para as outras amostras, conforme Figura 28 e Figura 29.

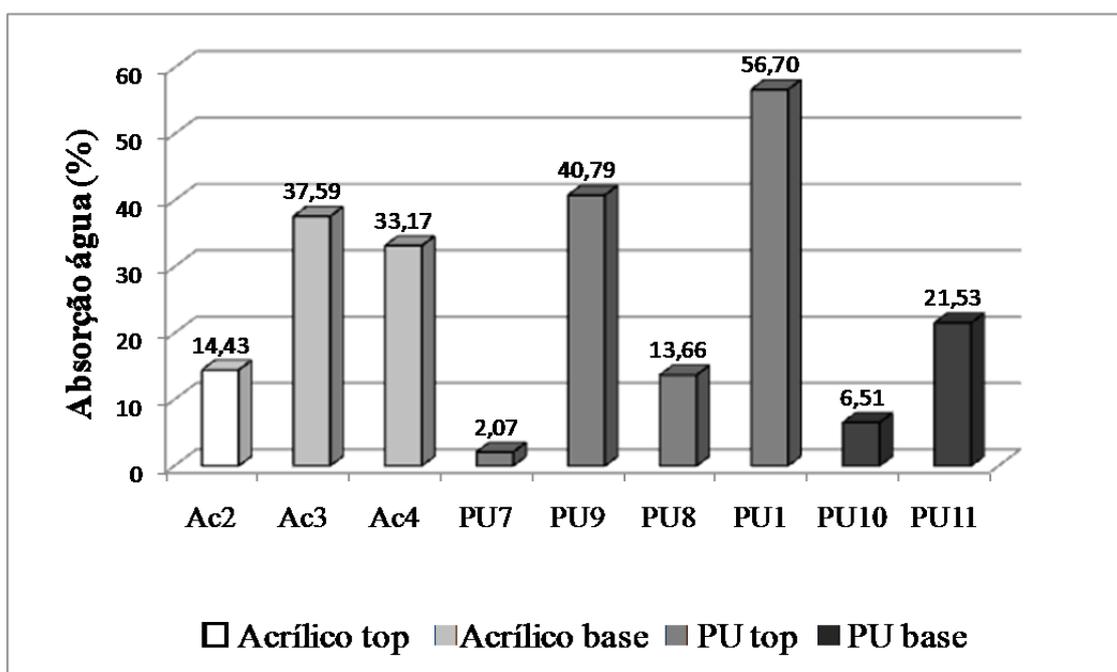


Figura 28. Absorção de água pelos filmes de resinas de acabamento de couros.

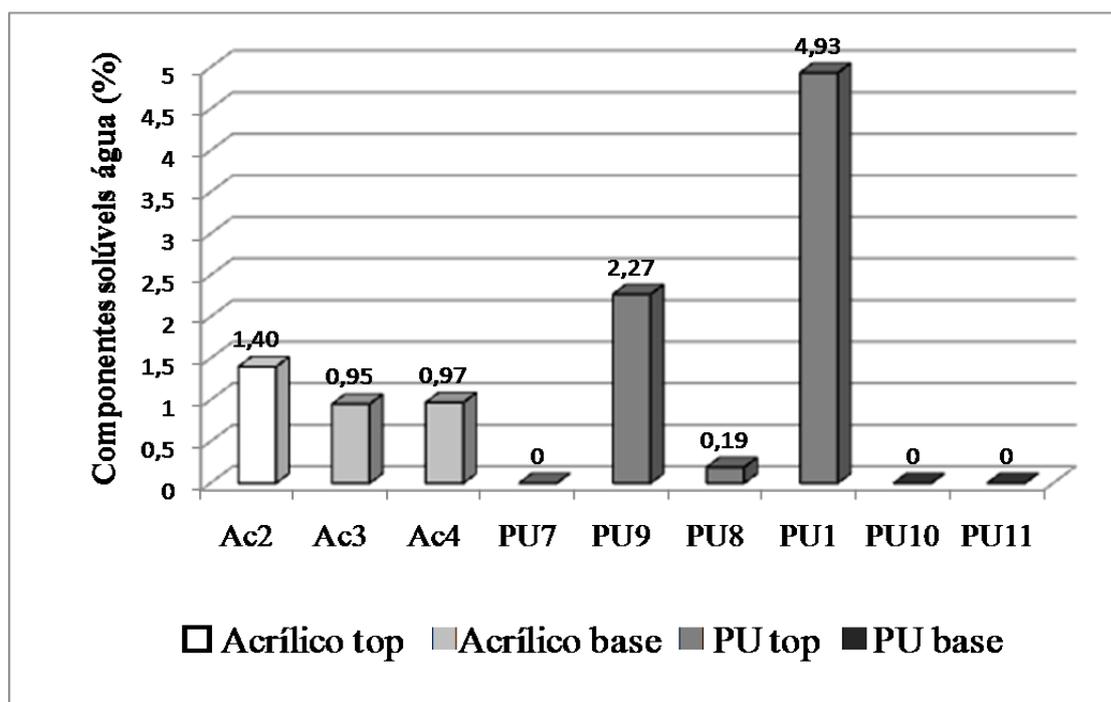


Figura 29. Componentes solúveis dos filmes de resinas de acabamento de couros em água.

Os mesmos experimentos foram realizados com algumas amostras de filmes com adição de pigmentos. A adição do pigmento ao filme tinha como objetivo analisar sua influência nos parâmetros de absorção e percentual de solubilidade. Analisando a Figura 30, nota-se que a adição de pigmento contribuiu para uma maior absorção de água pelo filme tanto para filmes de poliacrilatos como para poliuretanos. Isto ocorre, provavelmente, pois o pigmento introduz maior porosidade, acrescentando descontinuidade ao filme, promovendo caminhos preferenciais para absorção de água. A Figura 31 mostra que os componentes solúveis em água também aumentaram com a adição de pigmento para todos os tipos de resinas. Segundo Adzet *et al.* (1985), recomenda-se que os pigmentos devem ser o mais insolúvel possível em água, solventes orgânicos, óleos e plastificantes, a fim de evitar eventuais migrações com a consequente variação da matiz do acabamento, assim como solidez à luz e que não se altere com o calor produzido em operações mecânicas.

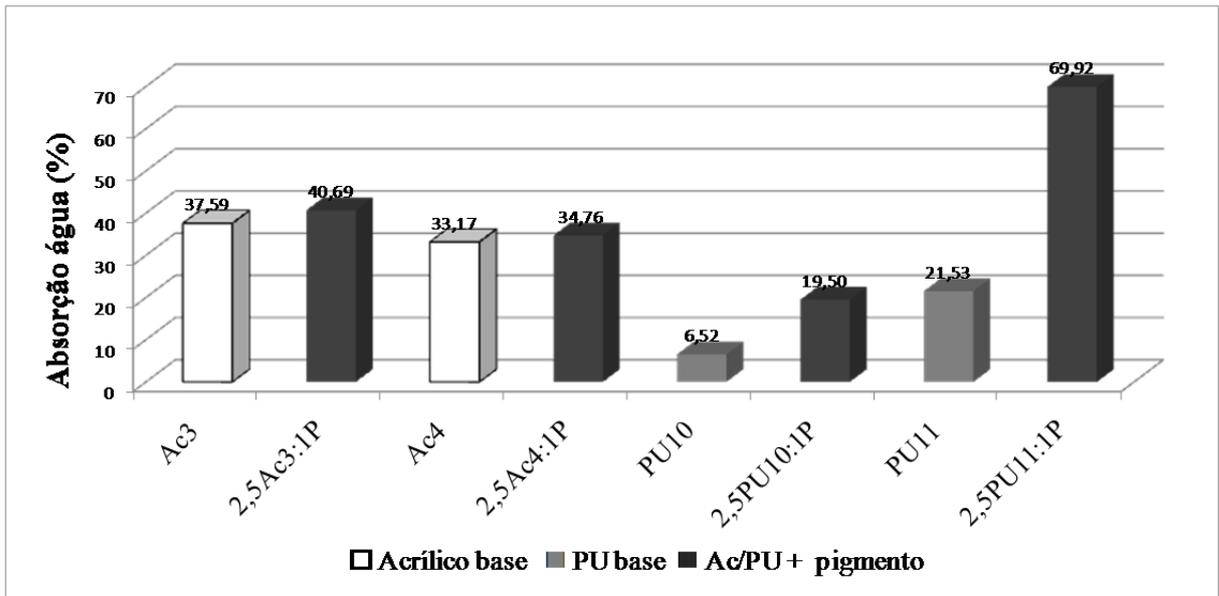


Figura 30. Absorção de água pelos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem adição de pigmento.

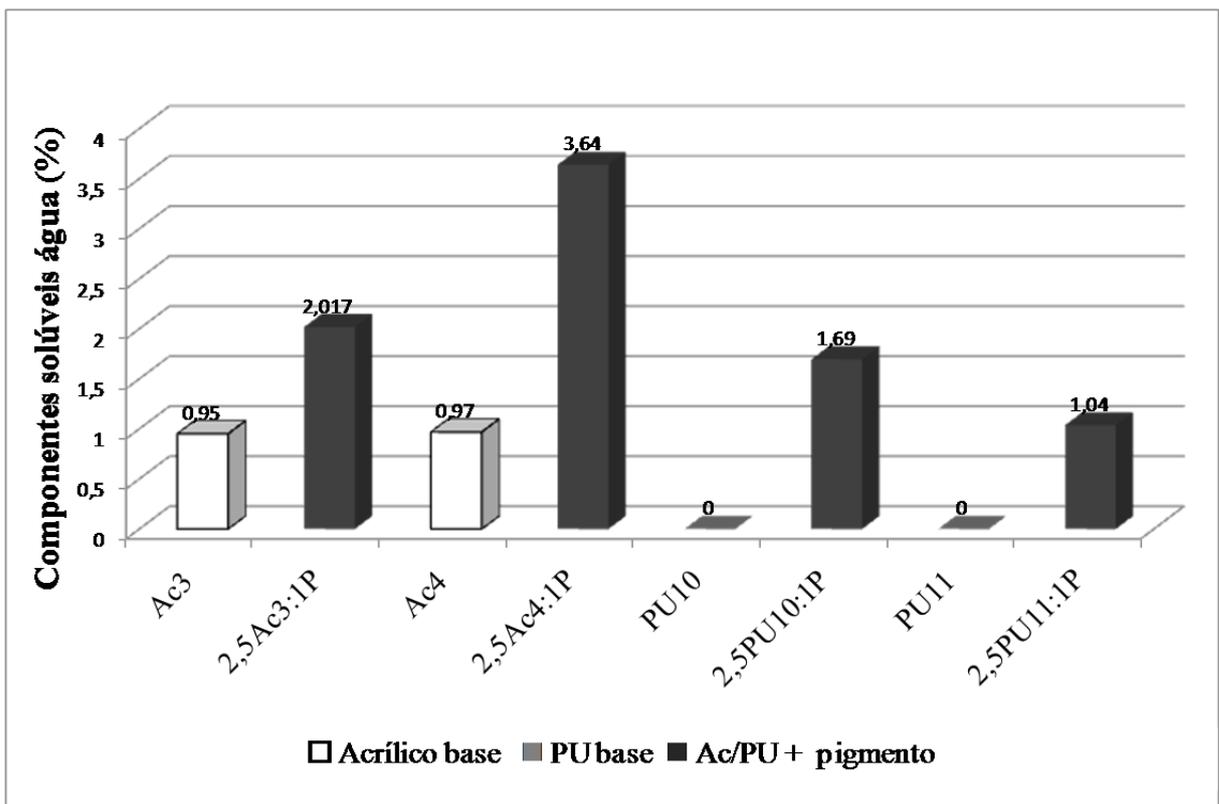


Figura 31. Componentes solúveis em água dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento.

Em relação ao solvente isopropanol, a adição de pigmento diminuiu a absorção de

solvente nos filmes analisados (Figura 32), que pode ser devida à incompatibilidade do solvente (orgânico) com o pigmento (inorgânico), porém aumentou o percentual de componentes solúveis (Figura 33).

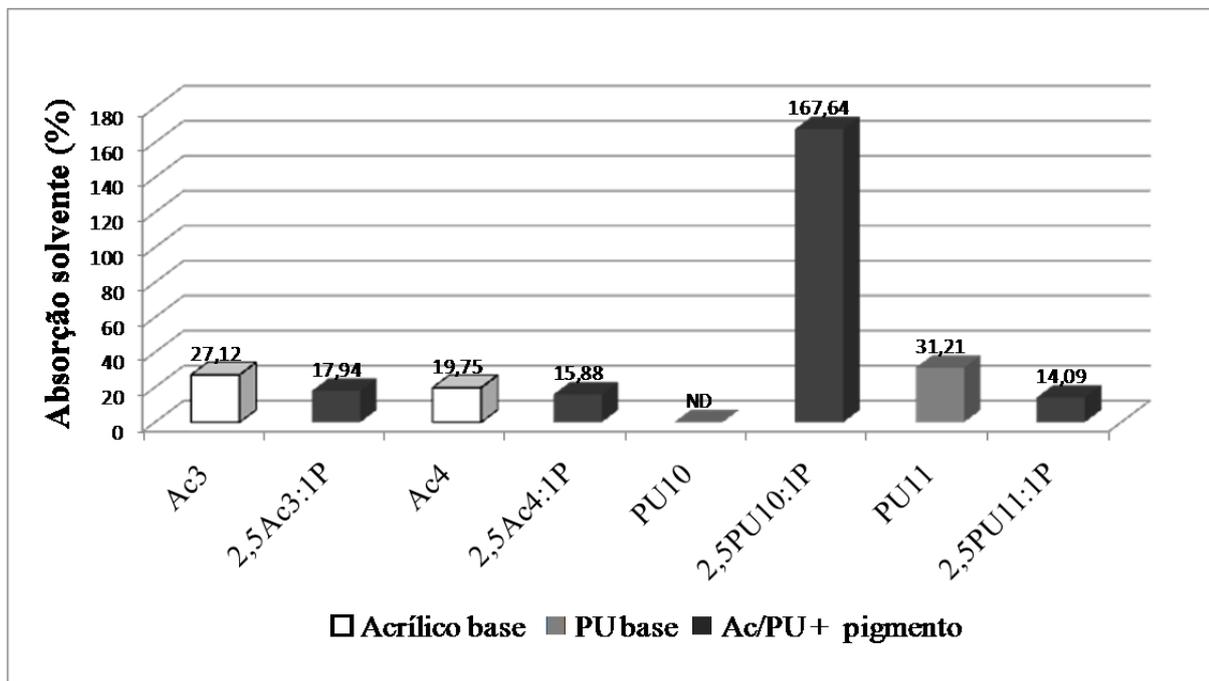


Figura 32. Absorção de isopropanol dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento.

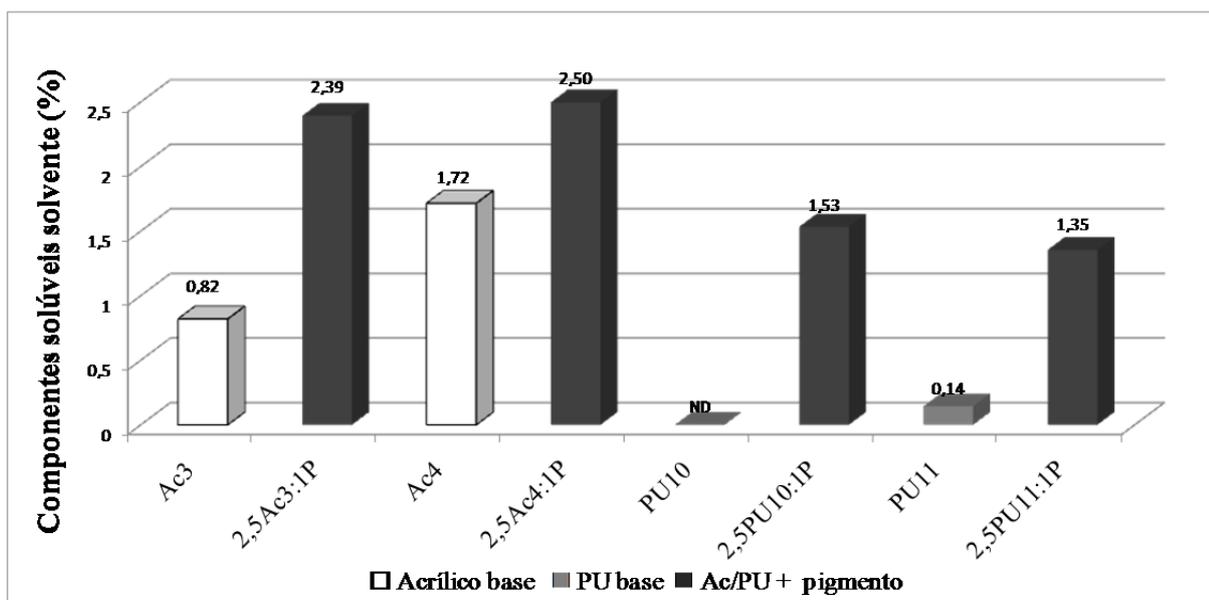


Figura 33. Componentes solúveis em isopropanol dos filmes produzidos a partir de resinas de acabamento de couros com e sem pigmento.

4.3 Caracterização térmica dos filmes de resinas de acabamento de couros

Os filmes foram caracterizados por infravermelho no modo absorvância e pelo comportamento térmico através de técnica de calorimetria diferencial de varredura. Considerando a ampla gama de abrangência da técnica de DSC para avaliação de diferentes propriedades, este trabalho limitou-se a encontrar a faixa de temperatura de transição vítrea das resinas para efeito de caracterização e comparação com relação às outras propriedades estudadas.

A análise de DSC consistiu em um ciclo de duas rampas de aquecimento até 200°C, intercaladas por uma rampa de resfriamento até -85°C, a uma taxa de 20 °C/min. A Figura 34 exemplifica o ciclo completo de uma corrida desta análise. A importância da primeira rampa de aquecimento está vinculada a destruir a história térmica do material, assim como evaporação da água. Por esse motivo, são feitas duas corridas de aquecimento para cada amostra na técnica de DSC.

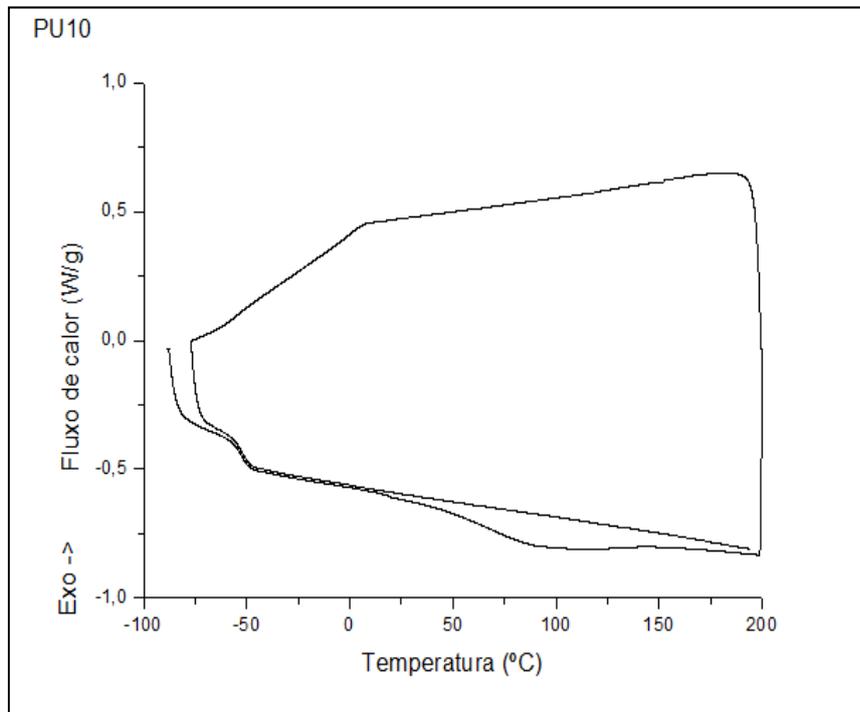


Figura 34. Ciclo completo de aquecimento e resfriamento do filme de PU10 evidenciando a importância do primeiro aquecimento para eliminação da história térmica do material.

A Figura 35 mostra as curvas da segunda rampa de aquecimento das resinas de PU10 e PU4. É possível notar que PU4 apresenta um provável pico endotérmico correspondente à temperatura de fusão (T_m), enquanto esse não é observado para PU10, sugerindo que esta resina seja totalmente amorfa. Uma vez que a amostra não apresentou pico de fusão, esta também não teve pico de cristalização. A T_g para a resina PU10 (base) é de aproximadamente $-55\text{ }^\circ\text{C}$, enquanto que para PU4 (top) é de $-40\text{ }^\circ\text{C}$, caracterizando amostras de poliuretano, que podem ser comprovadas em combinação com os espectros de absorção do infravermelho (Figura 36 e Figura 37). Resinas base, normalmente são mais macias que resinas top. A T_g de um polímero está relacionada com a maciez deste, sendo que quanto mais negativa é sua T_g , mais macio, ou melhor, menos duro o polímero vai ser. Conforme Agnelli (1997), dependendo dos ligantes do uretano ou a mistura física, a T_g pode variar da faixa de -50 a $-30\text{ }^\circ\text{C}$.

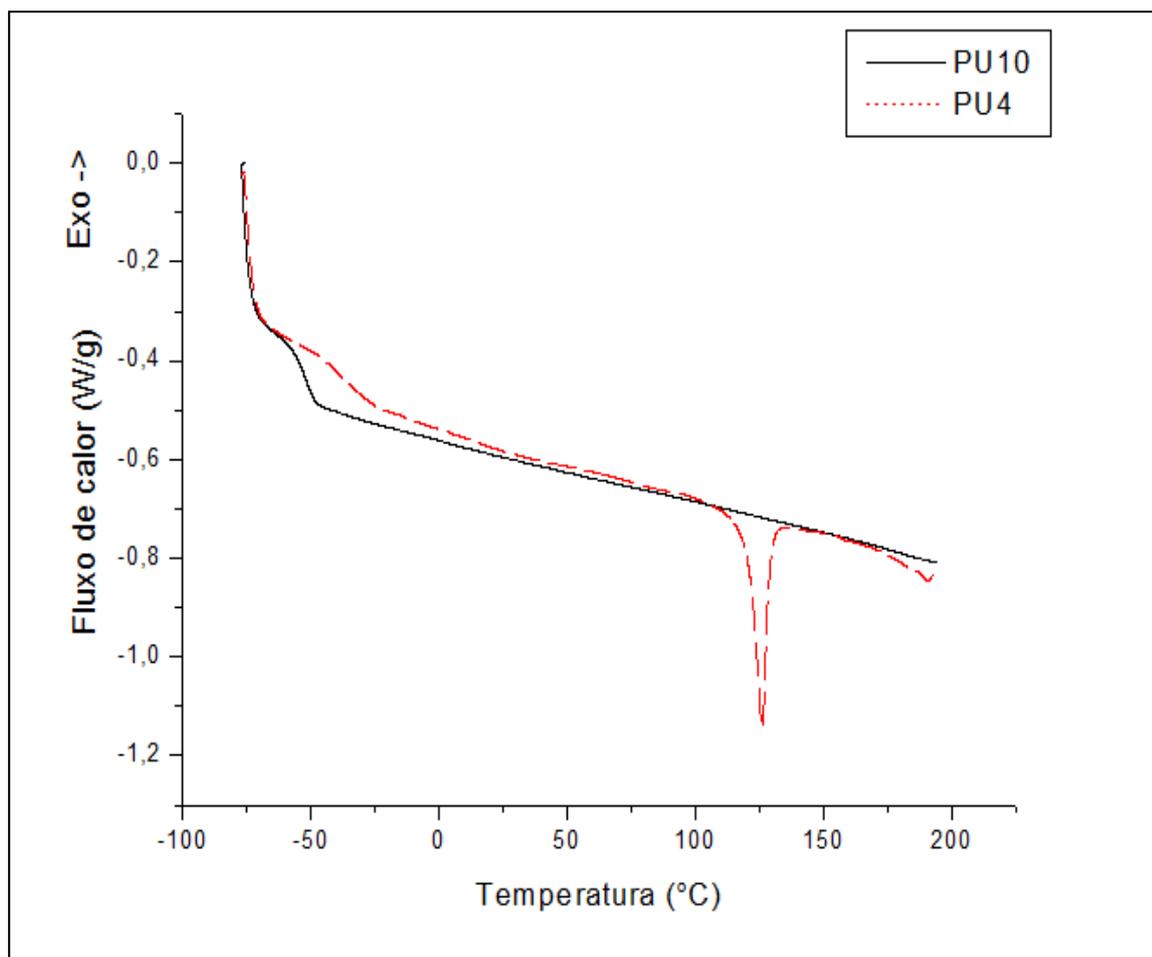


Figura 35. Curvas de DSC da segunda rampa de aquecimento dos filmes de PU10 e PU4.

Ao analisar os espectros de absorção no infravermelho dos filmes das duas resinas (Figura 36 e Figura 37), observam-se os picos de absorção característicos de poliuretanos, de acordo com a literatura. Pico em 3330 cm^{-1} é característico da banda de estiramento N-H, 2928 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento de CH referentes a CH_2 alifáticos ou CH_3 , 1700 cm^{-1} é devido à banda de estiramento C=O e 1100 cm^{-1} é característico de espinha dorsal de poliéter (C-O-C) ou grupo éter (PEIZHI *et al.*, 2010; SUNDAR *et al.*, 2006; KAYA e KAMACI, 2012; VÉLEZ-PAGÉS e MARTÍN-MARTÍNEZ, 2005; CARBONELL-BLASCO *et al.*, 2013; BACARDIT *et al.*, 2009a). Os espectros apresentam os picos específicos dos poliuretanos, mas com a diferença que o pico em 1700 cm^{-1} é muito mais intenso no PU4. Comparando com a análise de DSC, é possível notar que a amostra de PU4 que apresenta o pico de absorção mais intenso, apresenta pico de T_m , enquanto que a amostra de PU10 não apresenta o pico de absorção tão pronunciado e não apresenta T_m . Provavelmente, a diferença nas intensidades dos picos pode estar relacionada à espessura da amostra, água não totalmente evaporada ou a algum grupamento que esteja conferindo um grau de cristalinidade ao filme. Ainda, pode ser influência de algum aditivo, cujo uso é comum em formulações de acabamento.

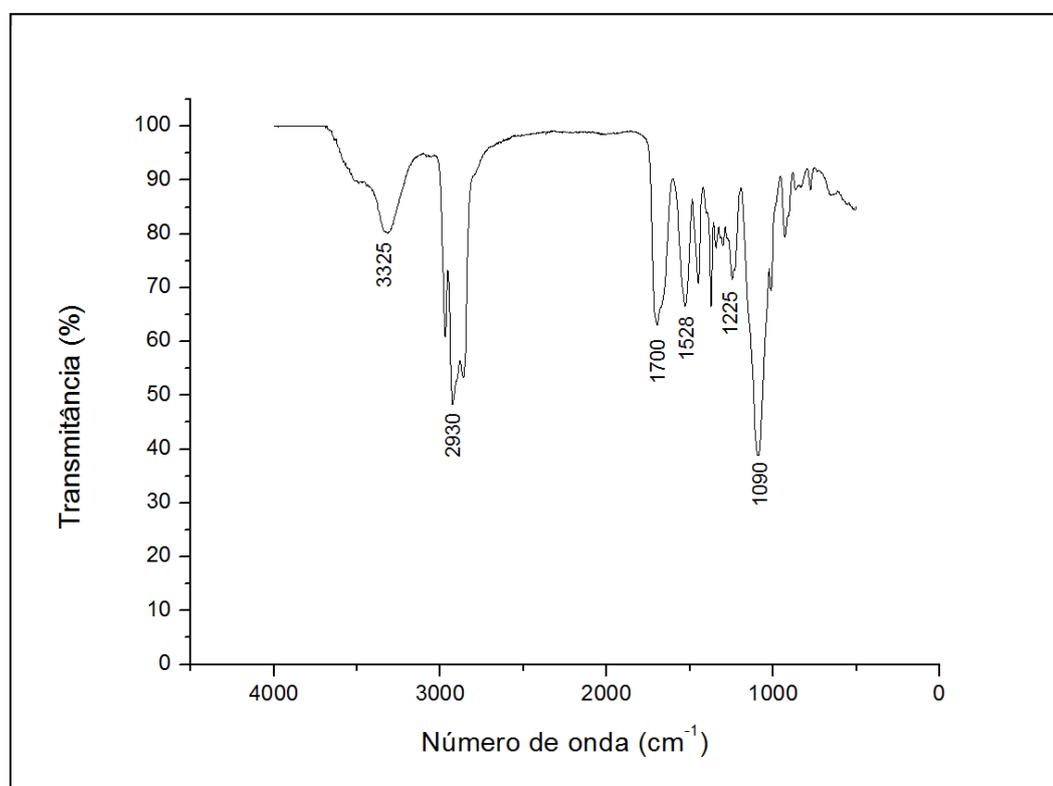


Figura 36. Espectro de infravermelho do filme de PU10.

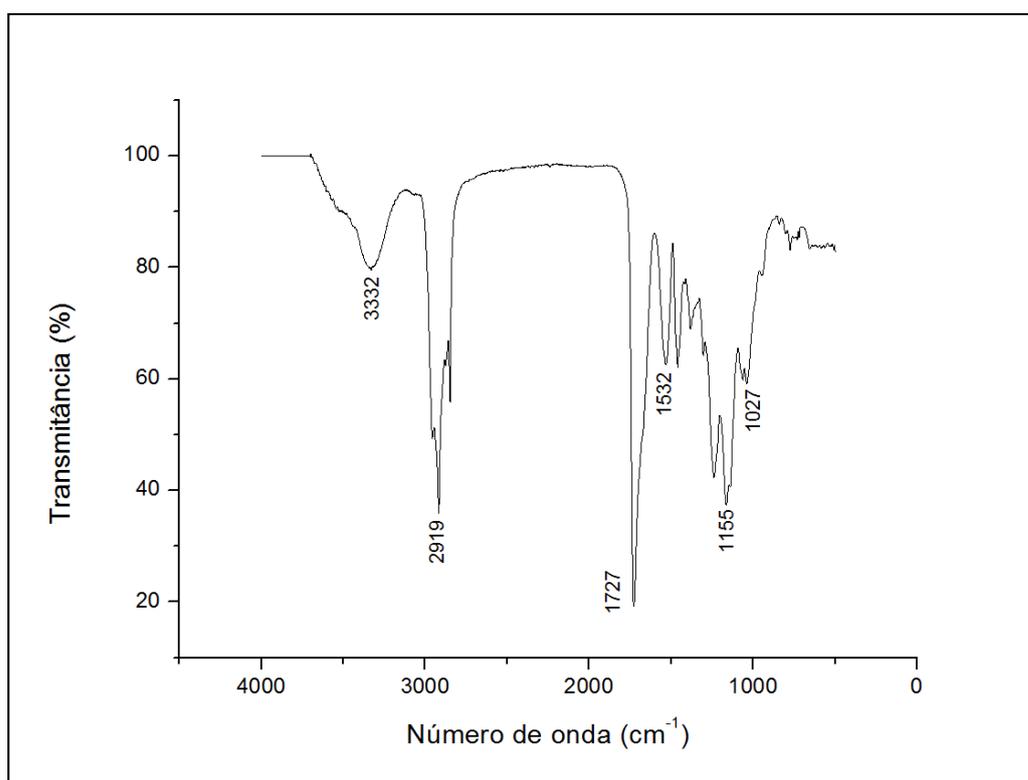


Figura 37. Espectro de infravermelho do filme de PU4.

Com relação aos poliacrilatos, a Figura 38 mostra o comportamento térmico muito semelhante das duas resinas acrílicas base Ac3 e Ac4, as quais tiveram os resultados analisados bastante próximos ao longo de todas as avaliações deste estudo. A T_g para as amostras é de aproximadamente $-25\text{ }^\circ\text{C}$. De acordo com estudos da literatura, com valores de referência para diversos tipos de poliacrilatos, que se encontram na Tabela 1, o valor de T_g encontrado para esta resina caracteriza acrilato de etila, cujas propriedades de película incluem pegajosidade e certa maciez, conforme constatado na análise subjetiva (Tabela 6).

Os espectros de absorção do infravermelho para resina Ac3 (Figura 39) e para a resina Ac4 (Figura 40), através de suas bandas características, indicam acrilatos, conforme literatura (JING *et al.*, 2008a; SUNDAR *et al.*, 2006; BACARDIT *et al.*, 2009a; YILMAZ, 2014). Os picos: 2975 cm^{-1} : vibrações de estiramento de CH do CH_2 . Em 1723 cm^{-1} : banda de estiramento do -C=O ; em 1440 cm^{-1} : vibração de dobramento do CH do CH_2 ; picos em 1240 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} são devido à vibração assimétrica e simétrica da ligação C-O, respectivamente. Nos dois espectros, os picos são idênticos, com pequenas variações nos valores, indicando a mesma absorbância da combinação de acrilatos.

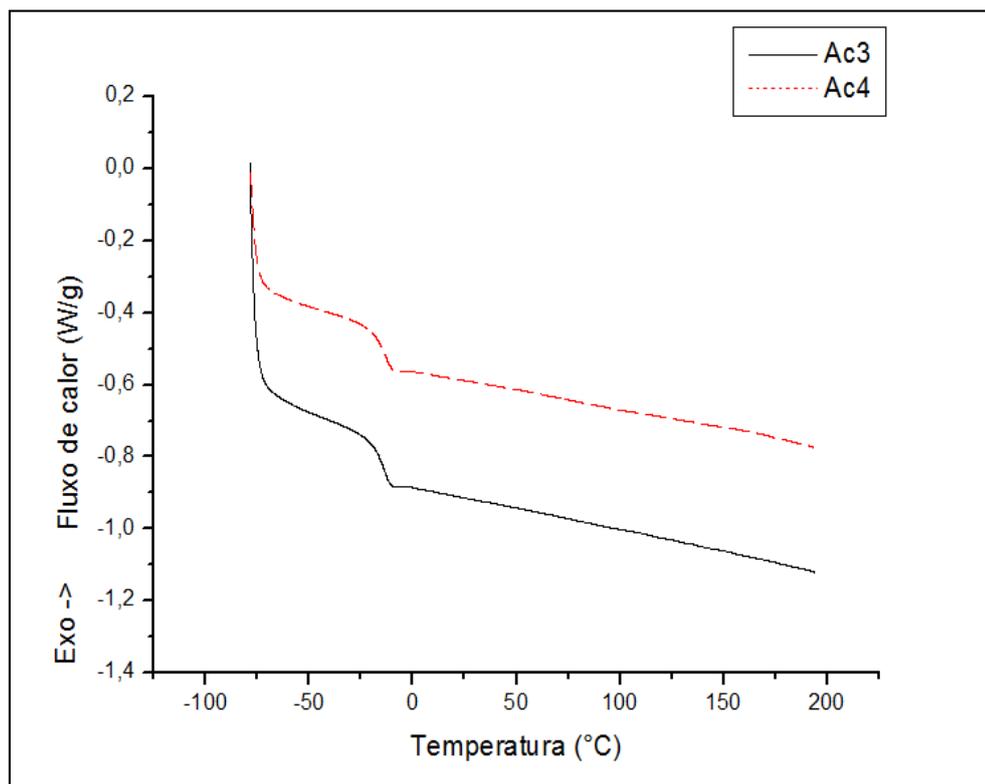


Figura 38. Curvas de DSC da segunda rampa de aquecimento muito semelhantes dos filmes de Ac3 e Ac4.

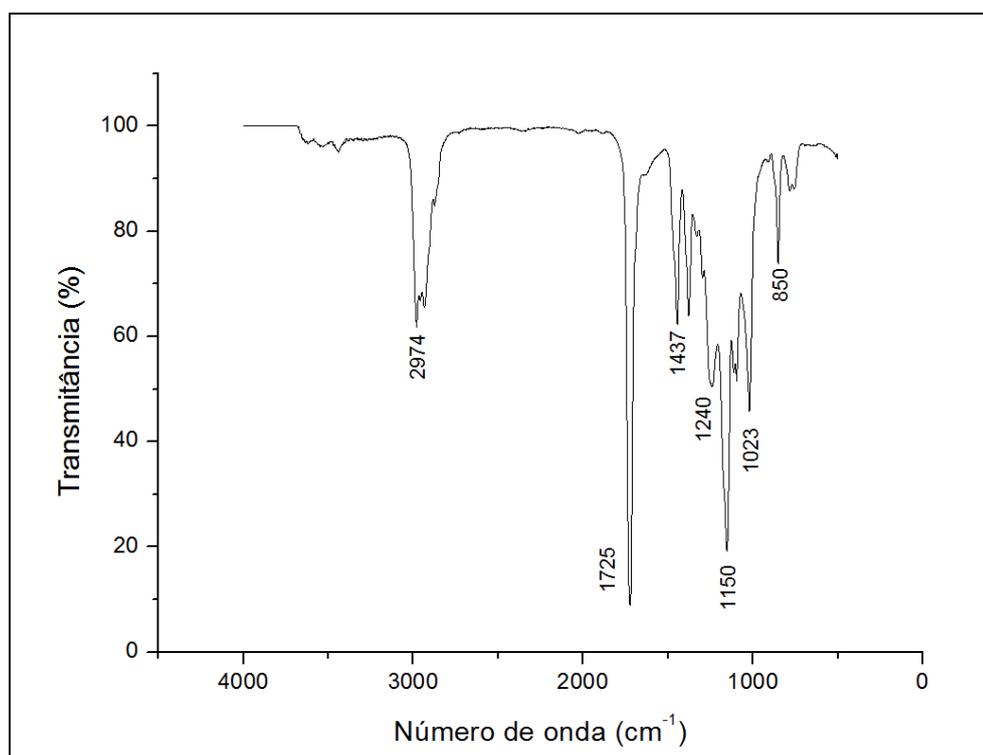


Figura 39. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac3.

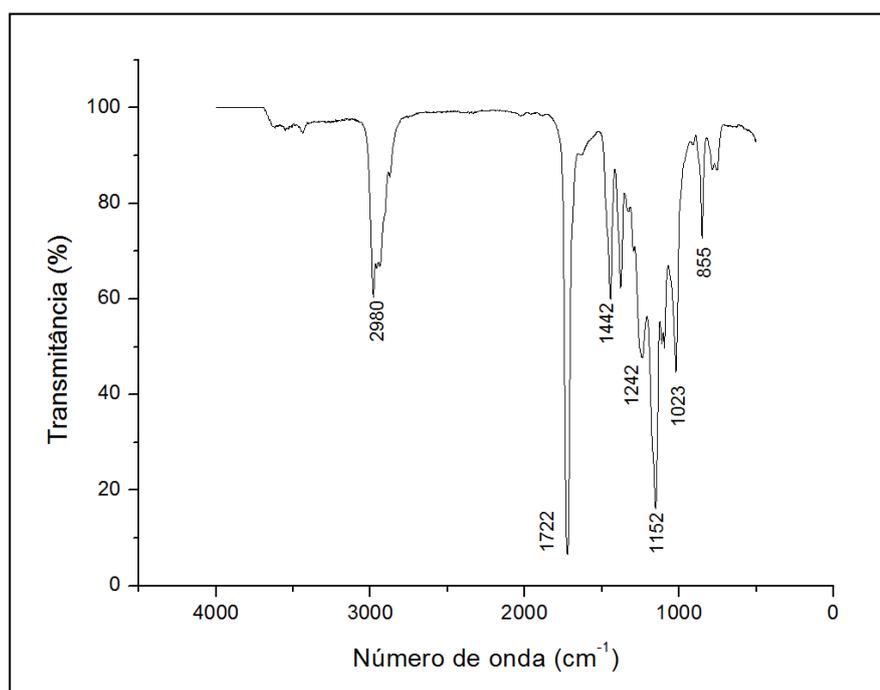


Figura 40. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac4.

Analisando a curva de DSC da resina Ac1 (Figura 41) e comparando o seu valor de T_g de -52°C com os valores da Tabela 1, sugere-se que a resina seja acrilato de butila, a qual é muito macia e tem sua faixa de temperatura de transição vítrea compatível com o valor obtido. Uma vez que as resinas podem vir a ter aditivos em sua composição, estes podem interferir no valor exato de T_g ou em alguma característica, como pegajosidade, maciez, etc. Podem, ainda, consistir de mistura física de acrilatos ou copolímeros de acrilatos, que não os homopolímeros de acrilatos listados na literatura. No espectro de infravermelho (Figura 42), o pico de absorção em 2940 cm^{-1} pode ser devido à vibração assimétrica do CH_3 do butil acrilato (YILMAZ *et al.*, 2010). Pico de absorção próximo a 973 cm^{-1} é característico de butil acrilato (HAO *et al.*, 2012). Espectros de infravermelho e curvas de DSC de alguns outros filmes encontram-se no apêndice (Figura A.4 a Figura A.13).

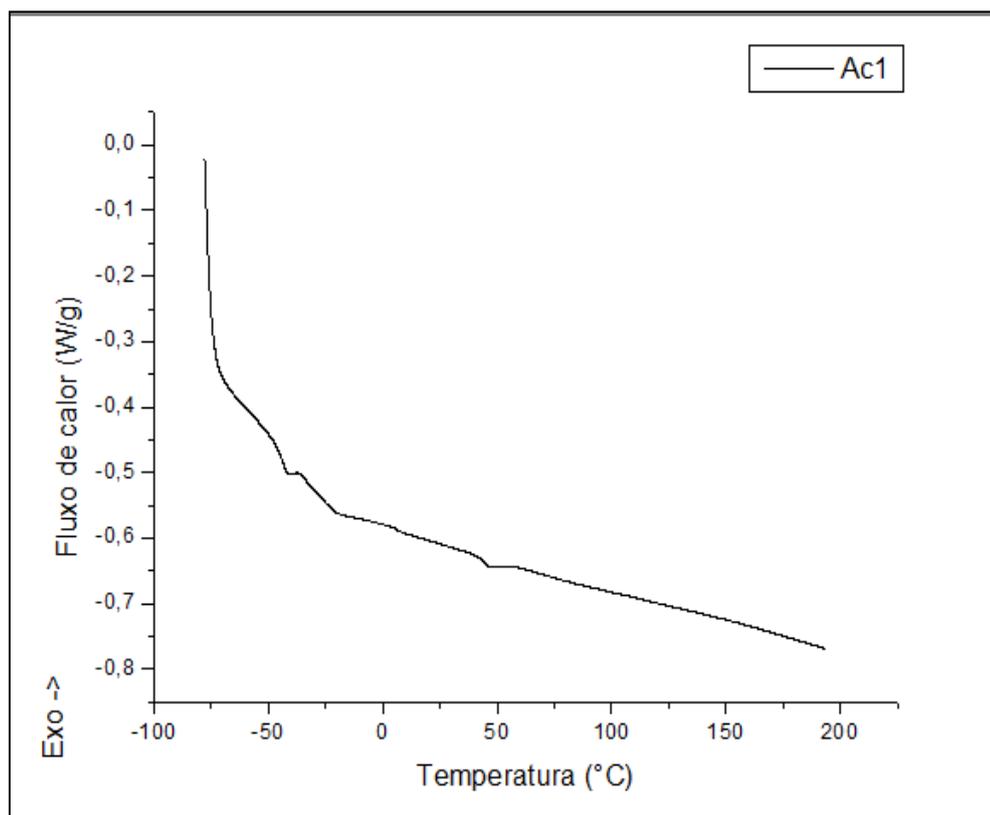


Figura 41. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de Ac1.

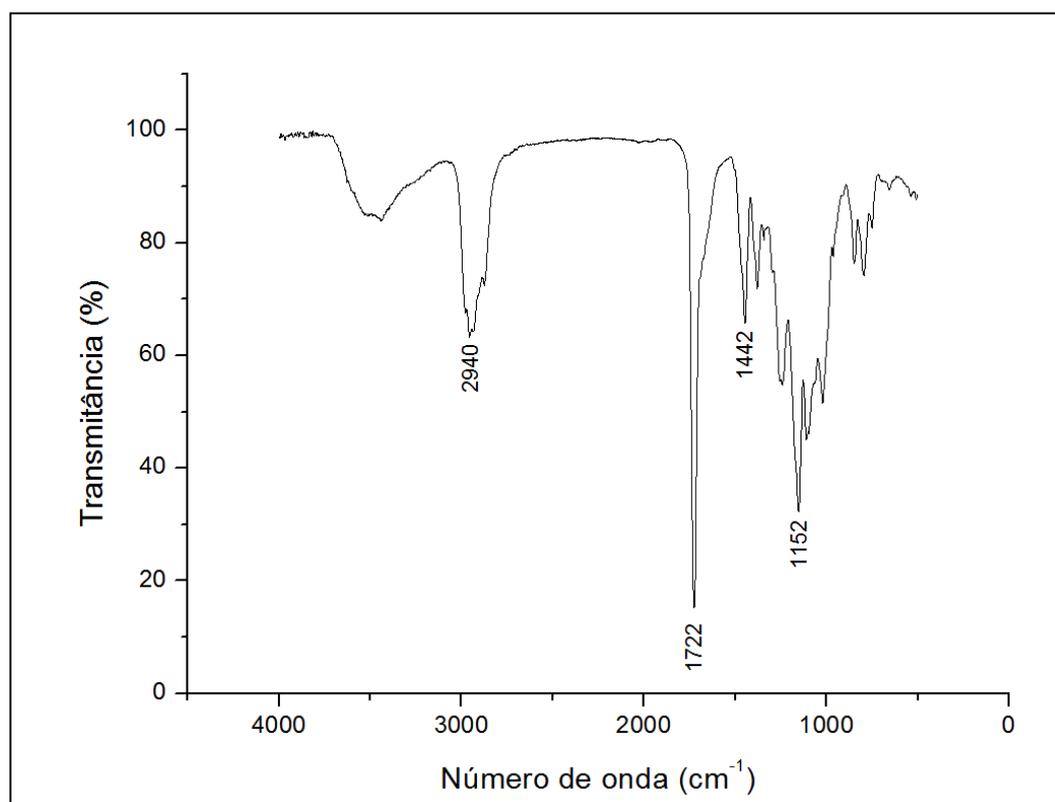


Figura 42. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac1.

4.4 Compilação dos resultados de caracterização dos filmes

Considerando a ampla gama de possibilidades de uso dos polímeros aplicados no acabamento de couros, a Tabela 13 reúne todas as resinas selecionadas e os valores de suas propriedades testadas ao longo deste trabalho, através da produção de filmes. Ao analisar todas as propriedades apresentadas pelos filmes, torna-se mais fácil a escolha do material para um fim específico. Resinas que formam filmes mais maleáveis e macios apresentam uma maior flexibilidade, sendo estes indicados para acabamentos em que essa característica é exigida, como estofamentos, vestuário. Resinas com menor absorção de água e mais rígidas podem ser usadas em calçados, entre outros. A combinação de resinas, chamadas de blendas poliméricas, agregam as características de cada resina presente na mistura, ampliando a gama de aplicação e atendendo às exigências cada vez mais específicas.

Capítulo 5

Conclusões

A seguir serão apresentadas as conclusões deste trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Após a avaliação dos resultados apresentados e discutidos no capítulo anterior, chegaram-se às seguintes conclusões:

- Das propriedades testadas, tensão, tenacidade e alongamento, existem diferenças entre as resinas poliuretânicas e acrílicas. Ensaio de tração mostraram que os filmes de resinas poliuretânicas, no geral, apresentam uma maior resistência à tração quando comparados com os filmes de resinas acrílicas, assim como os valores de tenacidade, indicando que esses filmes suportam um maior impacto para levar o material à ruptura. Em contrapartida, todos os filmes acrílicos testados apresentaram uma maior capacidade de alongamento. Não houve um comportamento distinto entre os filmes de resinas base ou top, apresentando comportamentos variados de tensão suportada, tenacidade e percentual de alongamento. Com relação à dureza, as resinas que se mostraram mais flexíveis e com maior alongamento, foram as que apresentaram menor dureza
- Tanto fatores econômicos, quanto tecnológicos e de inovação, buscam, na preparação de compactos, a ampliação de possibilidades de uso, contribuindo para a qualidade final do artigo e para a satisfação de exigências do cliente. Para suprir

requisitos de produção, a indústria está em constante desenvolvimento de misturas de resinas, que aliam características individuais, proporcionando inovações que ampliem possibilidades de uso e atendam à maior gama possível de aplicação desses produtos, cobrindo, assim, maiores especificações. Os filmes compactos apresentaram, no geral, nas características físicas que foram testadas, valores intermediárias com relação aos filmes puros.

- A adição de pigmentos, de fato, interfere nas propriedades do filme polimérico, melhorando quesitos, como pegajosidade. E afeta a resistência à tração, a tenacidade e o percentual de alongamento, tanto em resinas acrílicas quanto em resinas poliuretânicas.
- A estabilidade dos filmes com relação à água e solvente orgânico mostrou que os componentes solúveis em água e em solvente aumentam com a presença de pigmento e que a absorção de água é maior e de solvente é menor em filmes com pigmento, tanto para poliacrilatos quanto para poliuretanos.
- As caracterizações dos filmes a partir de análise por infravermelho confirmaram as bandas de absorção referentes a grupamentos químicos característicos de poliacrilatos e poliuretanos, sendo complementadas pelas propriedades térmicas obtidas por curvas de calorimetria diferencial de varredura, indicativas de temperaturas de transição do material estudado (T_g e T_m).
- A partir dos diferentes resultados obtidos nos ensaios, comprovou-se que as resinas utilizadas para o preparo de filmes no acabamento de couros apresentam uma grande diversidade de propriedades. Dessa forma, torna-se conveniente o conhecimento prévio da finalidade para a qual a resina será usada, assim como suas características específicas. Foi possível relacionar propriedades, comprovando sua correspondência. Ressalta-se que uma resina não é melhor do que outra, e sim, apresenta aplicação mais apropriada dependendo do caso.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Aplicar as resinas de acabamento no couro, submetendo-o a ensaios de resistência à fricção e à flexão contínua, análise/condensação de substâncias voláteis não fixadas no couro (*fogging test*), resistência à tração e alongamento, resistência ao rasgamento e à passagem de água através de flexionamento da amostra (Penetrômetro Bally) ou não (Penetrômetro Maeser). Ainda, fazer testes com o objetivo de analisar adesão, marca d'água, solidez à luz, lavagem, etc.
- Caracterizar mais especificamente as resinas estudadas, através de análises a partir de técnicas de cromatografia, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), entre outros.
- Testar novas combinações de resinas, com porcentagens diferentes das testadas, com adição de outros componentes, como fillers, espessantes, etc.

Referências Bibliográficas

ABNT. Couro – Ensaio físicos e mecânicos – Determinação da resistência à tração e percentual de extensão. NBR 11041: 5 p. 2012.

ABNT. Determinação do teor de sólidos totais. NBR 11062: 2 p. 2004.

ABNT. Preparação do filme de ligantes. NBR 11033: 2 p. 2004.

ABQTIC (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro). Guia Brasileiro do Couro. 2014.

ABQTIC (Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro). Guia Brasileiro do Couro. 2013.

ADZET, A. J. M.; BALLESTER, B. J., GRATACOS, M. E. Química-Técnica de teneria. Igualada, Espanha, Editora Romanyà/Valls, 1985. 823 p.

ADZET, J. M. Acabado de La Piel, Barcelona, Espanha, Editora Romanyà/Valls, 1988.

AGNELLI, J. A. M. Caracterização de polímeros por espectroscopia no infravermelho. In: 4º congresso brasileiro de polímeros, Bahia. Apostila ABPOL - Associação brasileira de polímeros, 1997.

AMORIN, M. C. e MELILLO, G. Poliuretano: Altíssima performance em acabamento de couros. *Setor Couro*, v.22, 69-70, 1989.

- AQUIM, P. M. Balanço de massa: uma ferramenta para otimizar os processos de ribeira e curtimento. 181 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- ASTM. Standard Test Method for Rubber Property – Durometer Hardness. D 2240: 13 p. 2005.
- ASTM. Standard Test Method For Tensile Properties of Plastics. D 638: 13 p. 2002a.
- ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D 882: 10 p. 2002.
- ASTM. Standard Test Method for Transition Temperatures of Polymers by Thermal Analysis. D 3418: 7 p. 2008.
- AWAJA, F.; GILBERT, M.; KELLY, G.; FOX B.; PIGRAM, P. J. Adhesion of polymers. *Progress in Polymer Science*, 34, 948-968, 2009.
- BACARDIT, A.; SHENDRIK, A.; COMBALIA, F.; JORGE, J.; OLLÉ, L. Study of Cross-linking Reactions on Butadiene Binders in Aqueous Finishing. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 248-252, 2010.
- BACARDIT, A.; CANALS, T.; COBOS, M.; SHENDRYCK, A.; SOLÉ, O.; OLLÉ, L. L. Characterization and evaluation of four types of finish topcoats. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 93, 130-139, 2009a.
- BACARDIT, A.; OLLÉ, L.; BORRÁS, M. D.; COBOS, M.; JERICÓ, A.; SOLÉ, O. Aqueous Finishing with Polycarbodiimide Cross-Linked Binders. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 117-123, 2009b.
- BACARDIT, A.; OLLÉ, L.; MORERA, J. M.; BARTOLÍ, E.; FERNÁNDEZ, D. Cross-Linked Polymers for Aqueous Finishing. Binders Cross-Linked with Polyaziridine. Part II: Behaviour of Acrylic Binders. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 92, 157-161, 2008.
- BAO, Y.; JIANZHONG, M.; LIU, J.; LU, J. Polyurethane/Polyacrylate/Silica Nanocomposite Prepared by Seeded Emulsion Polymerization and the Properties of Finished Leather. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 97, 238-243, 2013.

BARBOSA JR., V.; RAMIRES, E. C.; RAZERA, I. A. T.; FROLLINI, E. Biobased composites from tannin phenolic polymers reinforced with coir fibers. *Industrial Crops and Products*, 32, 305-312, 2010.

BASARAN, B. and NALBAT, S. A Study of the Realistic Strength of Leather: True Stress. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 107, 342-347, 2012.

BASF. Vade-mécum do Curtidor. 4^o edição, revisada e ampliada, 2004.

BAYER. Curtir teñir acabar. Leverkusen: 6^a ed., 482 p. 1987.

BLIEVA, M. V. The influence of the nature of the synthanes and emulsifiers on the adhesion of latex polymers to leather. Part 2. *Plasticheskie Massy*, 3, 60-61, 2011.

BRYDSON, J. A. Plastic Materials, 7^a ed., Woburn, Butterworth Heinemann, 1999. p. 398-424.

BUNK, J. K. G.; POSPIECH, D. U.; EICHHORN, K. J.; MÜLLER, M.; WERNER, C.; BELLMANN, C.; SIMON, F.; PLEUL, D.; GRUNDKE, K. Studying the influence of chemical structure on the surface properties of polymer films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 362, 47-57, 2010.

CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos Polímeros, 2^a ed., São Paulo, Artliber, 2006. 282 p.

CARBONELL-BLASCO, P.; MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M.; ANTONIAC, I. V. Synthesis and characterization of polyurethane sealants containing rosin intended for sealing defect in annulus for disc regeneration. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 42, 11-20, 2013.

CHAI, S. and ZHANG, Z. Comparison of Finishing Application for Aliphatic Polyurethane Dispersions and Polyurethane/Polyacrylate Composite Emulsions. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 105, 41-50, 2010.

CHEN, Y.; FAN, H.; SHI, B. Nanotechnologies for Leather Manufacturing: A Review. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 106, 241-277, 2011.

CHEN, Y.; LIU, Y.; CHEN, S.; FAN, H.; SHI, B. Oxygen Plasma Treated Polyurethane Leather Coating with Enhanced Water Vapour Permeability. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 205-211, 2009.

CHEREMISINOFF, N. P. *Advanced Polymer Processing Operations*, New Jersey, U.S.A, Noyes Publications, 1998. 287 p.

CHUAN, W. X.; TAO-TAO, Q.; LONG-FANG, R. Hyperbranched Polymers – A primer for their uses in the leather industry. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90, 54-57, 2005.

CICB. Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil. *Brazilian Leather*. 177 p., 2014.

CLARIANT S/A Equipe técnica. Superando seus problemas - stucco system nova tecnologia em sistemas de stucco. *Revista do Couro*, ed. 170, 70-73, 2004.

CORIUM QUÍMICA, disponível em <www.corium.com.br>; acessado em agosto 2014.

COSTELLO, B. A.; LUCKHAM, P. F.; MANIMAARAN, S. The viscoelastic properties of confined polymer layers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 86, 291-293, 1994.

CUERONET, disponível em <www.cueronet.com>; acessado em agosto 2014.

DAVIS, F. J. *Polymer Chemistry - The Practical Approach in Chemistry*, 1ª ed., UK, Oxford University Press, 2004. p. 18-21.

DILLARD, D. A. and POCIUS, A. V. *Adhesion Science and Engineering I - The mechanics of adhesion*, 1ªed, USA, Elsevier, 2002. 790 p.

DOMENECH, S. C.; SOLDI, V.; CÓRDOVA, J.; ÁVILA, A. O. V. Reciclagem de poliuretanos – técnicas e alternativas. *Revista Tecnicouro*, ed. 196, 42-60, 2004.

ECKERT, G. Possibilidades e limites da produção de acabamentos de couro isentos de solvente. *Revista do Couro*, ed. 88, 89-92, 1992.

FAO. *World statistical compendium for raw hides and skins, leather and leather footwear 1993–2012*. Rome (Italy): Food and Agriculture Organization of the United Nations: 169 p., 2013.

FAZANO, C. A. T. V. *Tintas – Métodos de Controle de Pinturas e Superfícies*, 1ª ed., São Paulo, Hemus, 1995.

GRATACOS, E.; BOLEDA, J.; PORTAVELLA, M.; ADZET, J. M.; LLUCH, G. *Tecnologia química del cuero*, Barcelona, Editora Romanyà/Valls, 1962. 442 p.

GUTTERRES, M. *Apostila Tecnologia do Couro II*, 2014 (graduação), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

HAMMOND, R. Os poliuretanos na manufatura do couro. *Revista do Couro*, ed. 88, 86-88, 1992.

HAO, L.; AN, Q.; XU, W.; HUANG, L. Synthesis, film morphology and hydrophobicity of novel fluorinated polyacrylate emulsion and solution on silicon wafer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, 83-89, 2012.

HARPER, C. A. *Handbook of plastics, elastomers & composites*, 4ª ed., Massachusetts, McGraw-Hill Handbooks, 2004. p. 55-57.

HEIDEMANN, E. *Fundamentals of leather manufacturing*, Darmstadt: Eduard Roether KG, 1993. p. 23-74.

HENKEL S. A. *Indústrias químicas – Curso extraordinário de tecnologia do couro*. Estância Velha, RS, 1986.

HEPING, X.; FENGXIAN, Q.; YINGYING, W.; DONGYA, Y., WENLING, W.; ZUSHENG, C.; JUNHUA, Z. Preparation, Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane and Crosslinked Polyurethane-Acrylate Composite. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, 958-968, 2011.

HIEMENZ, P. C. *Polymer Chemistry - The basic Concepts*, Califórnia, 1984. 738p.

HO, P. S.; POONS, T. W.; LEU, J. Molecular structure and thermal/mechanical properties of polymer thin films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55, 1115-1124, 1994.

HOEFLER, J.; HAGEMAN, B.; CHUNG, C. J.; SMITH, R. High Performance Acrylic Polymer Technology for Use in Leather Finishing Processes. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108, 311-317, 2013.

HOINACKI, E. Peles e couros:origens, defeitos e industrialização. SENAI/RS, 1989.

HUANHUAN, S.; YI, C.;HAOJUN, F.; JUN, X.; BI, S. Thermosensitive Polyurethane Film and Finished Leather with Controllable Water Vapor Permeability. *Journal of Applied Polymer Science*, 117, 1820-1827, 2010.

JAINSANKAR, S. N.; LAKSHMINARAYANA, Y.; RADHAKRISHNAN, G. Compatibility of Poly (vinyl chloride-vinyl acetate)/ Polyester-based Polyurethane Blends. *Polymer International*, 43, 368-372, 1997.

JIANZHONG, M.; QUNNA, X.; DANGGAE, G.; JIANHUA, Z.; JING, Z. Blend Composites of Caprolactam-modified Casein and Waterborne Polyurethane for Film-forming Binder: Miscibility, Morphology and Properties. *Polymer Degradation and Stability*, 97, 1545-1552, 2012.

JIANZHONG, M.; ZHIJIE, Z.; LINGYUN, L.; JING, H. Application of Acrylic Resin Coating Agente Modified by Nano SiO₂. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 90, 188-196, 2005.

JING, H.; JIANZHONG, M.; WEIJUN, D. Properties of acrylic resin/nano-SiO₂ leather finishing agent prepared via emulsifier-free emulsion polymerization. *Materials Letters.*, 62, 2931-2934, 2008a.

JING, H.; JIANZHONG, M.; WEIJUN, D. Synthesis of alkali-soluble copolymer (butyl acrylate/acrylic acid) and its application in leather finishing agent. *European Polymer Journal*, 44, 2695-2701, 2008b.

JOHN, G. Posibles fallas en el cuero y en su producción - conceptos, causas, consecuencias, remedios y tipos de cueros. Lampertheim, Impresión Partner Rübemann GmbH, 1998. 378 p.

JOHNSON, S. R. The theory of modern leather finishing. In: Regional Seminar on Leather Finishing in Africa. Nairobi, Kenya: 32 p. 1994.

KADIOGLU, E.; ZENGIN, G.; AFSAR, A. The Effect of Nano Polysiloxanes on the Permanence of Feel Touch of Finished Leathers. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 107, 92-101, 2012.

KAYA, I. and KAMACI, M. Synthesis, optical, electrochemical, and thermal stability properties of poly(azomethine-urethane)s. *Progress in Organic Coatings*, 74, 204-214, 2012.

KOZAKIEWICZ, J. Polysiloxane urethanes: new polymers for potential coating applications. *Progress in Organic Coatings*, 27 123-131, 1996.

KRINGS, L.; JIMENEZ, M.; OLIVERAS, M.; PONT PI, J. M. Acrylic-Urethane Hybrid Polymers: Materials with High Potential in Leather Finishing. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 105, 388-394, 2010.

LENGYEL, I. Macromoléculas no Acabamento. In: IV Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Rio de Janeiro, 1979.

LICARI, J. J. Coating Materials for Electronic Applications – Polymers, Processing, Reliability, Testing, 1ª ed., New York, William Andrew Norwicj, 2003. p. 66-108.

LIU, L.; LIU, Q; LI, J.; DU, G.; C. K. Characterization of Gelatin and Casein Films Modified by Microbial Transglutaminase and the Application as Coating Agents in Leather Finishing. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 107, 13-20, 2012.

LUCAS, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. Caracterização de Polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro, Editora e-papers, 2001. 261 p.

MANO, E. B. e MENDES, L. C. Introdução a Polímeros, 2ª ed., São Paulo, Blücher, 1999. 191 p.

MANO, E. B. Polímeros como Materiais de Engenharia, 2ª ed., São Paulo, Blücher, 1991. 197 p.

MARK, J. E. Polymer Data Handbook, Oxford University Press, Inc., 1999. 1012 p.

MARTINS, F. P.; PALENCIA, F.; MALLEEN, E. O benefício do silicone em acabamento de couro. *Revista do Couro*, ed. 182, 98-101, 2006.

- MIESSL, K. – BASF. Acabamento de qualidade. *Revista do Couro*, ed. 130, 60-62, 1998.
- MK QUÍMICA do Brasil LTDA. A físico-química e o acabamento. *Revista do Couro*, ed.152, 27-29, 2001.
- MOHAMED, O. A.; MOUSTAFA, A. B.; MEHAWED, M. A.; EL-SAYED, N. H. Styrene and Butyl Methacrylate Copolymers and Their Application in Leather Finishing. *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 1488-1495, 2008.
- NIDHIN, M.; ARAVINDHAN, R.; JANARDHANAN, K. Green Synthesis of Monodispersed Iron Oxide Nanoparticles for Leather Finishing. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 109, 184-188, 2014.
- NIE, L.; LIU, J.; ZHENG, X. J.; TAMG, K. Synthesis and Characterization of Collagen Hydrolysate/Poly (vinyl alcohol)/Silica Biodegradable Ternary Composite film. *National Natural Science Foundation of China and Natural Science Research Plan of Henan Province*, 2009.
- ODIAN, G. Principles of polymerization, 4^a ed., NY, John Wiley & Sons Inc., 2004. p. 4.
- OLLÉ, L.; SOLÉ, M. M.; SHENDRICK, A.; LABASTIDA, L.; BACARDIT, A. Synthesis of Highly Carboxylate Acrylic Resins for Leather Impregnation. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 107, 8-12, 2012.
- OLLÉ, L.; BACARDIT, A.; MORERA, J. M.; BARTOLÍ, E.; ARGELICH, G. Cross-Linked Polymers for Aqueous Finishing. Binders Crosslinked with Polyaziridine. Part I: Behaviour of Polyurethane. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 92, 96-102, 2007.
- PEIZHI, L.; YIDING, S.; XIAOWU, Y.; GANGHUI, L. Preparation of Cationic Fluorinated Polyurethane - Micro-emulsion and its Application in Leather Finishing. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 240-247, 2010.
- PIETRUCHA, K. Radiation grafting processes and properties of leathers modified with butyl acrylate. *Radiation Physics and Chemistry*, 19, 219-225, 1981.

QINHUAN, Y.; TINGYOU, Z.; ZHENGJUN, L. Characterization and Application of Low Surface Energy Fluorinated Polymer in Leather Finishing, *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 106-110, 2009.

SANTOS, S. S. Design e tecnologia: estudo da aplicação do processo de corte e gravação a laser em couro bovino acabado e semi-acabado. 181 p. Dissertação (mestrado em Design). Programa de Pós-graduação em Design, UFRGS, Porto Alegre, 2012.

SANTOS, S. S.; GUTTERRES, M.; KINDLEIN JR., W. Análises microscópicas de couros em etapas de acabamento. VI Congreso Internacional de Materiales - CIM. Bogotá, D.C, Colombia, 2011.

SCHWEITZER, P. A. Corrosion Engineering Handbook - Corrosion of polymers and elastomers, 2ª ed., USA, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006. p. 138.

SILVA, R. C. Influência da massa molar e estrutura de polímeros acrílicos monodispersos como recurtentes em couros. 118 p. Dissertação (mestrado em Química). Programa de Pós-graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 2007.

SILVERSTEIN, R. M. e WEBSTER, F. X. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos, 6ª ed., RJ, LTC Editora, 2000. p. 67-135.

SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. *Progress in Polymer Science*, 36, 1257-1276, 2011.

SOLOMONS, G. e FRYHLE, C. Química orgânica, 10ª ed., RJ, LTC Editora, 2012. p. 64-75.

SOUZA, F. R. Aplicação de enzimas no processamento de couros: comparação entre processos químicos e co-enzimáticos. 133 p. Dissertação (mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, UFRGS, Porto Alegre, 2010.

STAHL – LEVY, J. F. Reticulação de acabamentos – Atualização sobre reticulação de acabamentos de couro com polycarbodiimidias. *Revista do Couro*, ed. 188, 73-83, 2007.

STAHL – VIAL, R. Acabamento livre de solventes. *Revista do Couro*, ed. 179, 74-76, 2005.

- SUDHAHAR, S.; SIVARAJ, C.; GUPTA, S. Application of Titanium Metal Oxide Nanoparticles for Leather Coating. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 108, 108-114, 2013.
- SUNDAR, S.; VIJAYALAKSHMI, N.; GUPTA, S.; RAJARAM, R.; RADHAKRISHNAN, G. Aqueous dispersions of polyurethane-polyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing. *Progress in Organic Coatings*, 56, 178-184, 2006.
- TANG, K.; ZHENG, X.; LI, W.; SHELLY, D. C.; CASADONTE JR, D. J. Modification of Polyurethane Finishing Agent Using Collagen Hydrolysate from Chrome Shavings. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 105, 25-31, 2010.
- TANG, K.; ZHU, B.; ZHENG, X.; SHELLY, D. C.. Preparation and Properties of Polyurethane Finishing Agent using Butylamine as Chain-extension Agent. *Journal of the American Leather Chemists Association*, 104, 295-301, 2009.
- TFL do Brasil Indústria Química LTDA. Sistema catiônico de acabamento. *Revista do couro*, ed. 170, 60-63, 2004.
- THAMIZHARASI, S.; SRINIVAS, G.; SULOCHANA, N.; REDDY, B. S. R. Copolymerization of 4-Chlorophenyl Acrylate with Methyl Acrylate: Synthesis, Characterization, Reactivity Ratios and Their Applications in the Leather Industry. *Journal of Applied Polymer Science*, 73, 1153-1160, 1999.
- TOKI IBIS QUÍMICA S. A. – Apostila Divisão couros – Produtos para acabamentos de couros/ Recobrimento de superfícies e solventes. Sem ano.
- TRAEUBEL, H.; TORK, L.; ZORN, B. In.: Colóquio da BAYER PORTUGAL, Leiria, 1988.
- TURI, E. Thermal Characterization of Polymeric Materials, New York, Academic Press, 1997.
- UDDIN, M. K.; KHAN, M. A.; IDRIS, K. M. Development of Polymer Films and Its Application on Leather Surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 887-895, 1996.
- VÉLEZ-PAGÉS, T. and MARTÍN-MARTÍNEZ, J. M. Application of one-component primer to avoid the roughening of leather and increase its adhesion to polyurethane adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 25, 320-328, 2005.

- WANG, N. G.; ZHANG, L. N.; LU, Y. S.; DU, Y. M. Properties of Crosslinked Casein/waterborne Polyurethane Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 91, 332-338, 2004.
- WEN, J. Physical Properties of Polymers Handbook, 2^a ed., Springer, 2007, 1073 p.
- WENZEL, W. Ecologia no acabamento de couros. *Revista do Couro*, ed. 148, 44-51, 2001a.
- WENZEL, W. Crosslinking – Agentes reticulantes em acabamento de couros. *Revista do Couro*, ed. 148, 32-36, 2001b.
- WILL, H. and ECKERT, G. Acabamento de couro isento de solvente – Limites e possibilidades. *Revista do Couro*, ed. 81, 70-82, 1991.
- WUNDERLICH, B. Thermal Analysis of Polymeric Materials, 1^a ed., Knoxville TN, Springer, 2005. 894 p.
- YILMAZ, O. A hybrid polyacrylate/OMMT nanocomposite latex: Synthesis, characterization and its application as a coating binder. *Progress in Organic Coatings*, 77, 110-117, 2014.
- YILMAZ, O.; CHEABURU, C.N.; GÜLÜMSER, G.; VASILE, C. Rheological behaviour of acrylate/montmorillonite nanocomposite latexes and their application in leather finishing as binders. *Progress in Organic Coatings*, 70, 52-58, 2011.
- YILMAZ, O.; CHEABURU, C.N.; DURRACCIO, D.; GÜLÜMSER, G.; VASILE, C. Preparation of stable acrylate/montmorillonite nanocomposite latex via in situ batch emulsion polymerization: Effect of clay types. *Applied Clay Science*, 49, 288-297, 2010.
- ZHANG, J. L.; WU, D. M.; YANG, D.Y.; QIU, F. X. Environmentally Friendly Polyurethane Composites: Preparation, Characterization and Mechanical Properties. *Journal of Polymers and the Environment*, 18, 128-134, 2010.
- ZHANG X.; CHEN Y.; FAN H.; SHI, B. Waterborne Polyurethane/O-MMT Nanocomposites for Flame Retardant Leather Finishing. *Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists*, 94, 77-83, 2009.

ZUBER, M.; ZIA, K. M., BHATTI, I. A.; JAMIL, T.; REHMAN, F.; RIZWAN, A. Modification of cellulosic fabric using polyvinil alcohol, part-II: Colorfastness properties. *Carbohydrate Polymers*, 87, 2439-2446, 2012.

Apêndice A

Tabela A.1: Valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento dos filmes poliméricos produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros.

Filmes	Tenacidade (J/mm ³)	Desvio	Tensão (N/mm ²)	Desvio	Alongamento (%)	Desvio
Ac1	247,47	7,72	0,99	0,07	357,13	0,04
Ac2	999,23	43,14	5,90	0,92	221,75	59,85
Ac3	373,58	33,67	2,31	0,40	356,02	0,03
Ac4	667,99	92,10	4,27	0,77	355,79	0,01
PU1	75,64	30,41	3,43	0,61	26,20	7,70
PU2	269,60	-	1,27	-	356,99	-
PU3	422,64	17,48	1,76	0,02	356,86	0,04
PU4	602,21	68,17	2,57	0,14	335,47	35,94
PU5	1379,50	71,33	7,15	0,25	353,33	6,24
PU6	1840,88	268,41	12,90	1,33	228,14	19,13
PU7	2621,88	872,57	21,26	3,81	170,64	46,67
PU8	2723,06	1247,91	18,53	5,90	231,75	38,92
PU9	3483,22	274,90	20,99	2,03	239,53	1,93
PU10	1633,24	591,75	10,09	2,45	271,47	38,44
PU11	2881,10	1034,12	14,96	4,40	335,00	23,30
PU5-50/PU8-50	1675,12	588,15	13,81	3,27	216,75	38,20
PU6-50/PU9-50	1644,49	341,43	13,99	1,51	201,19	22,94
Ac2-50/PU11-50	2104,85	131,54	13,95	5,05	226,20	78,56
PU7-50/PU10-50	3147,12	731,67	20,27	8,26	210,64	102,06
Ac3-50/Ac4-50	602,46	39,46	3,98	0,33	347,76	18,19
Ac2-50/PU8-50	1848,44	344,40	13,40	2,01	208,42	10,71
PU8-50/Cas2-50	1263,29	229,64	6,78	1,79	160,65	90,25
Ac2-75/Cas2-25	561,89	-	4,4	-	173,96	-
Ac2-90/Cas2-10	1018,22	281,72	8,06	0,87	290,64	41,13
Ac2-50/Cas1-50	308,44	45,50	1,56	0,17	253,97	55,48
Ac2-75/Cas1-25	857,60	53,67	4,90	0,22	278,42	6,94
Ac2-90/Cas1-10	980,81	272,10	7,175	1,21	217,31	42,55
PU8-90/Cas1-10	3097,23	817,38	22,88	4,20	240,64	29,06
PU8-75/Cas1-25	2630,28	768,34	17,85	5,67	257,30	20,82
PU8-95/Cas1-5	3422,52	761,90	25,00	3,39	239,54	27,76
PU8-75/Cas1-20/Ac2-5	3520,65	139,99	20,81	6,21	228,41	47,88
PU8-90/Cas1-7/Ac2-3	3877,16	8,73	23,68	6,54	218,42	44,40
PU8-95/Cas1-3/Ac2-2	3445,66	31,91	21,61	6,84	210,64	46,19
2PU10:1P	610,61	242,13	6,99	1,05	119,53	28,74
2,5PU10:1P	733,60	177,49	5,86	2,18	118,43	55,81
3PU10:1P	857,46	292,90	6,78	1,70	135,08	62,03
2,5Ac3:1P	287,87	12,22	1,27	0,09	355,28	0,04
3Ac3:1P	337,44	14,13	1,70	0,11	355,07	0,05
2,5Ac4:1P	481,70	34,68	2,41	0,19	355,17	0,04
3Ac4:1P	418,42	2,73	2,05	0,55	302,41	1,03

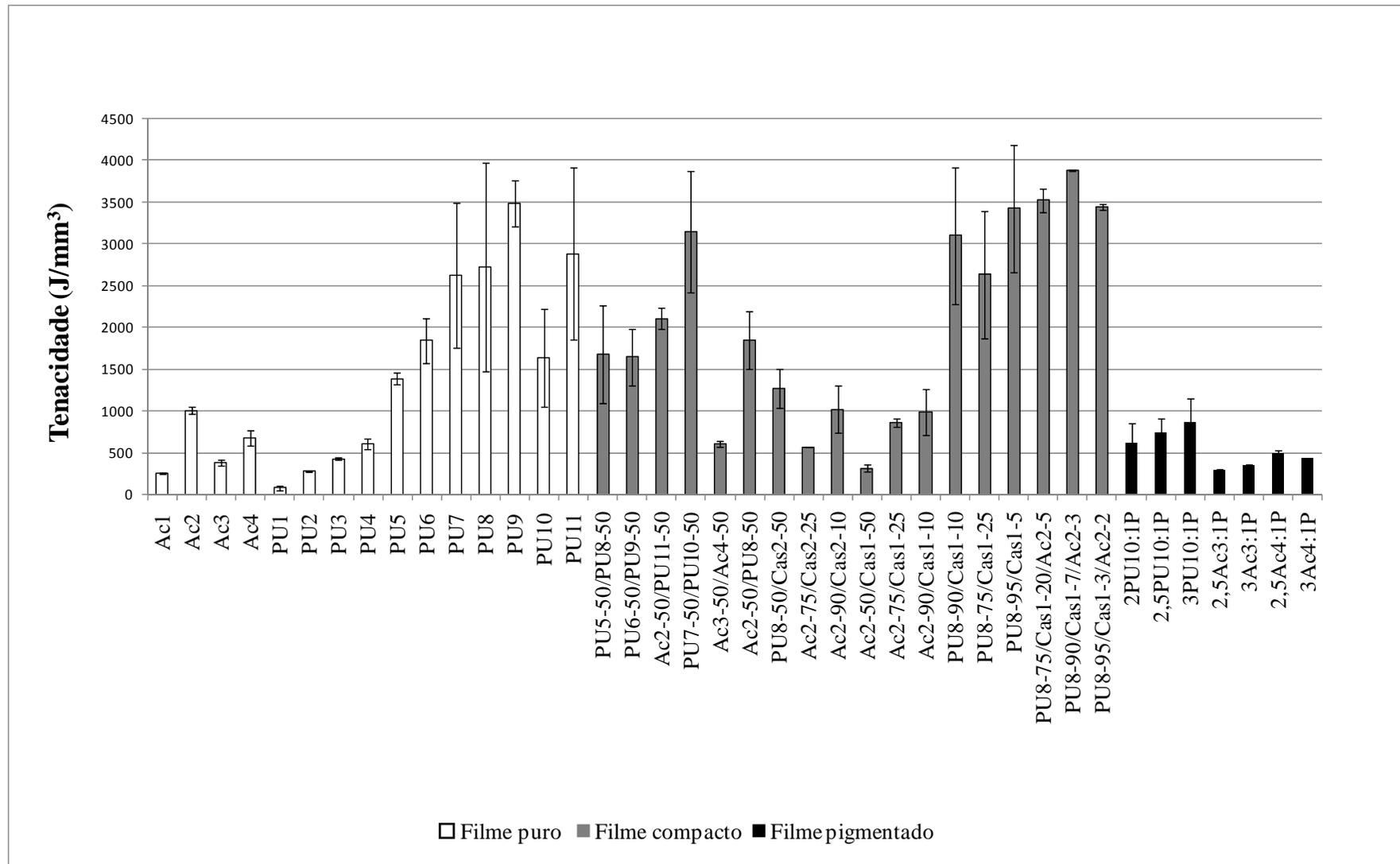


Figura A.1. Tenacidade dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros.

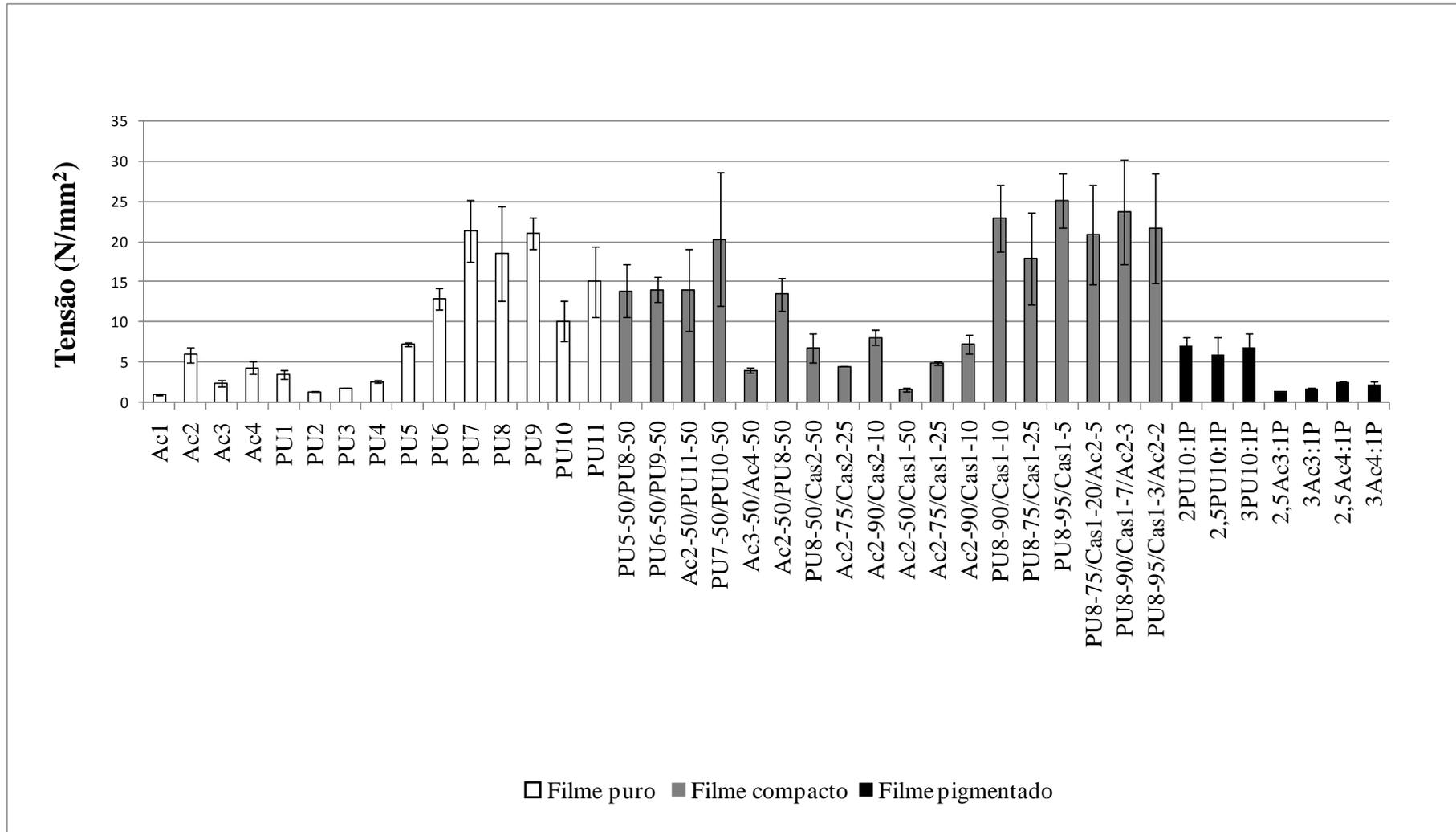


Figura A.2. Tensão à ruptura dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros.

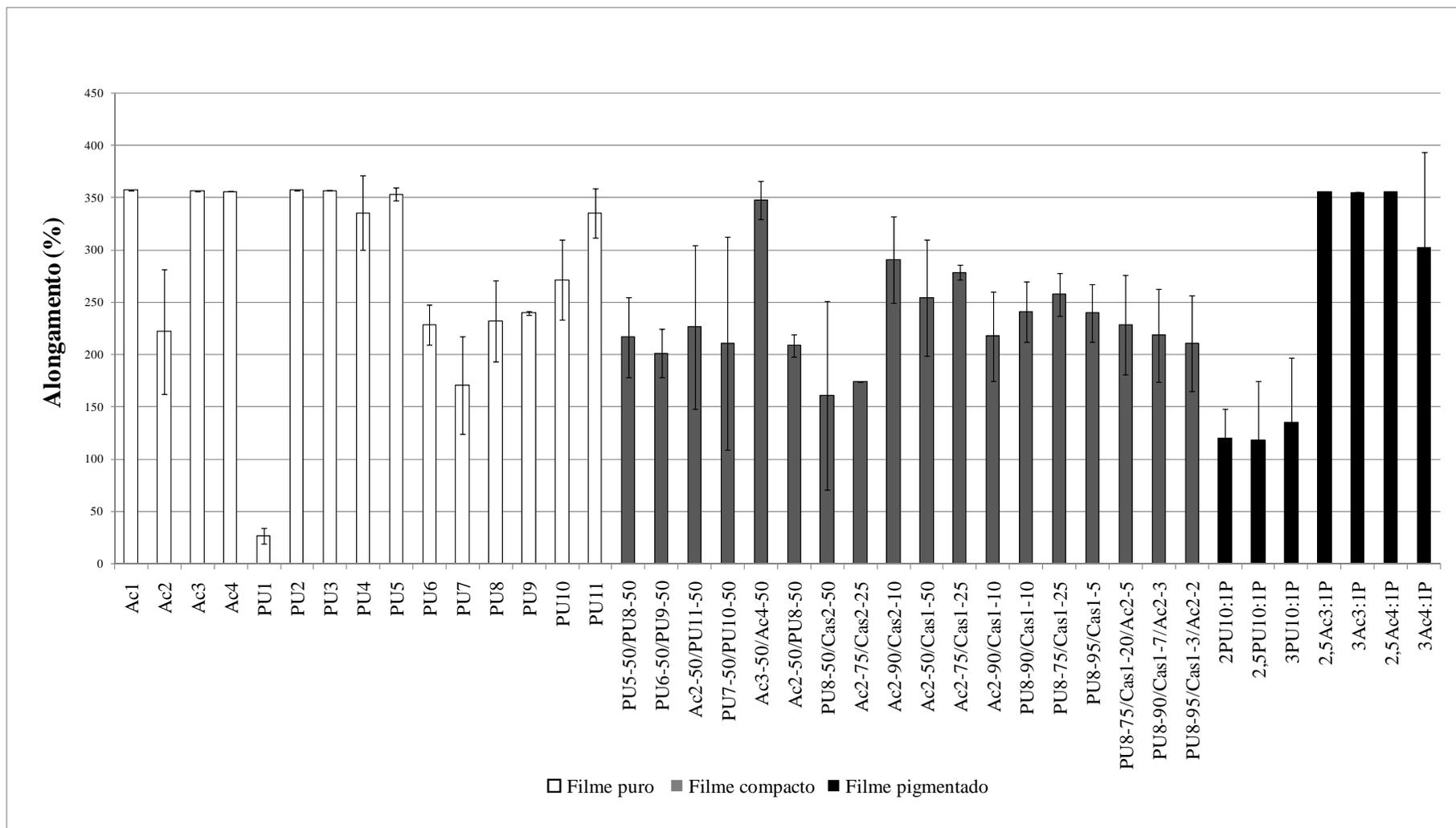


Figura A.3. Percentual de alongamento dos filmes puros, compactos e pigmentados a partir de resinas de acabamento de couros.

Tabela A.2: Variação dos valores de tenacidade, tensão e percentual de alongamento dos filmes compactos e pigmentados produzidos a partir de resinas comerciais utilizadas no acabamento de couros em relação aos filmes puros.

Filmes	Variação de tenacidade (%)		Variação de tensão (%)		Variação de alongamento (%)	
	Em relação à 1ª resina que compõe o filme	Em relação à 2ª resina que compõe o filme	Em relação à 1ª resina que compõe o filme	Em relação à 2ª resina que compõe o filme	Em relação à 1ª resina que compõe o filme	Em relação à 2ª resina que compõe o filme
PU5-50/PU8-50	21,43	-38,48	93,25	-25,48	-38,65	-6,47
PU6-50/PU9-50	-10,67	-52,79	8,45	-33,32	-11,81	-16,01
Ac2-50/PU11-50	110,65	-26,94	136,47	-6,72	2,01	-32,48
PU7-50/PU10-50	20,03	92,69	-4,68	100,91	23,44	-22,41
Ac3-50/Ac4-50	61,27	-9,81	72,02	-6,82	-2,32	-2,26
Ac2-50/PU8-50	84,99	-32,12	127,17	-27,67	-6,01	-10,07
PU8-50/Cas2-50	-53,61	-	-63,42	-	-30,68	-
Ac2-75/Cas2-25	-43,77	-	-25,43	-	-21,55	-
Ac2-90/Cas2-10	1,90	-	36,63	-	31,07	-
Ac2-50/Cas1-50	-69,13	-	-73,49	-	14,53	-
Ac2-75/Cas1-25	-14,17	-	-16,94	-	25,56	-
Ac2-90/Cas1-10	-1,84	-	21,59	-	-2,00	-
PU8-90/Cas1-10	13,74	-	23,48	-	3,84	-
PU8-75/Cas1-25	-3,41	-	-3,69	-	11,03	-
PU8-95/Cas1-5	25,69	-	34,91	-	3,36	-
PU8-75/Cas1-20/Ac2-5	29,29	252,34	12,31	252,74	-1,44	3,00
PU8-90/Cas1-7/Ac2-3	42,38	288,02	27,77	301,29	-5,75	-1,50
PU8-95/Cas1-3/Ac2-2	26,54	244,83	16,62	266,29	-9,11	-5,01
2PU10:1P	-62,61	-	-30,72	-	-55,97	-
2,5PU10:1P	-55,08	-	-41,92	-	-56,38	-
3PU10:1P	-47,50	-	-32,75	-	-50,24	-
2,5Ac3:1P	-22,94	-	-44,97	-	-0,21	-
3Ac3:1P	-9,67	-	-26,48	-	-0,27	-
2,5Ac4:1P	-27,89	-	-43,58	-	-0,17	-
3Ac4:1P	-37,36	-	-51,89	-	-15,00	-

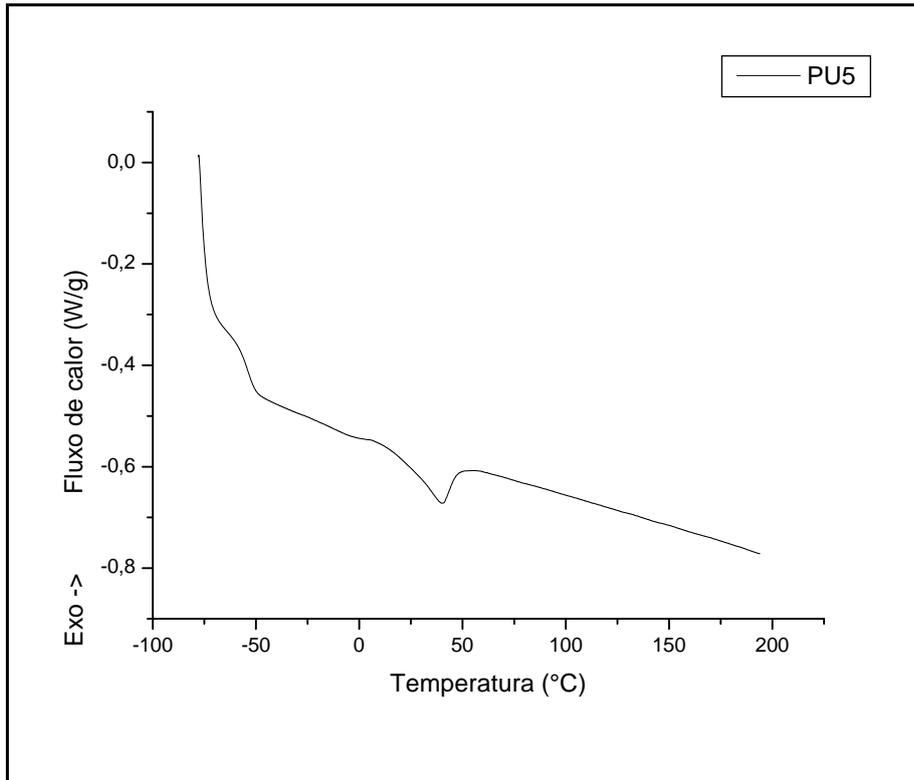


Figura A.4. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU5.

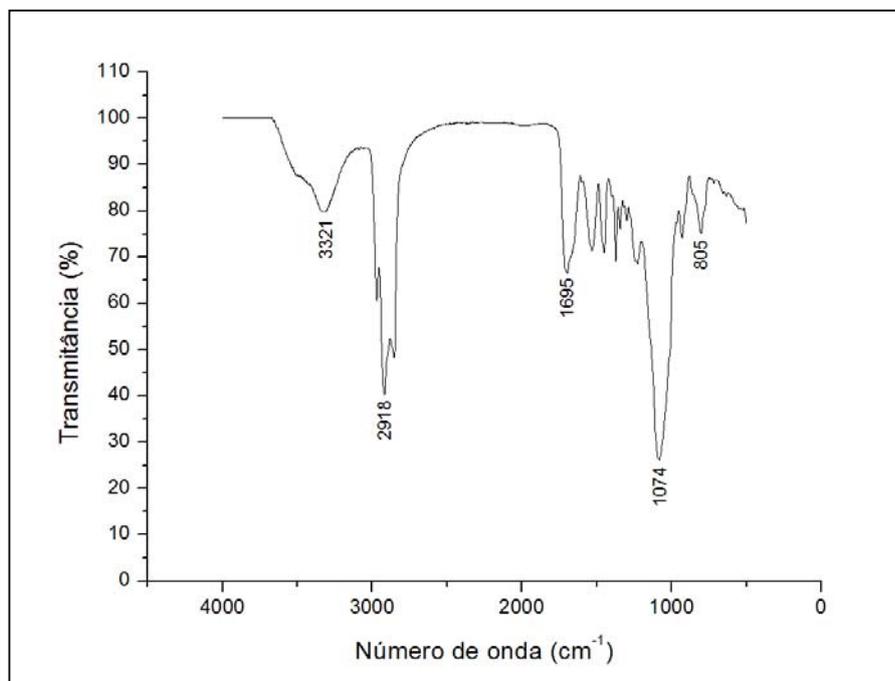


Figura A.5. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU5.

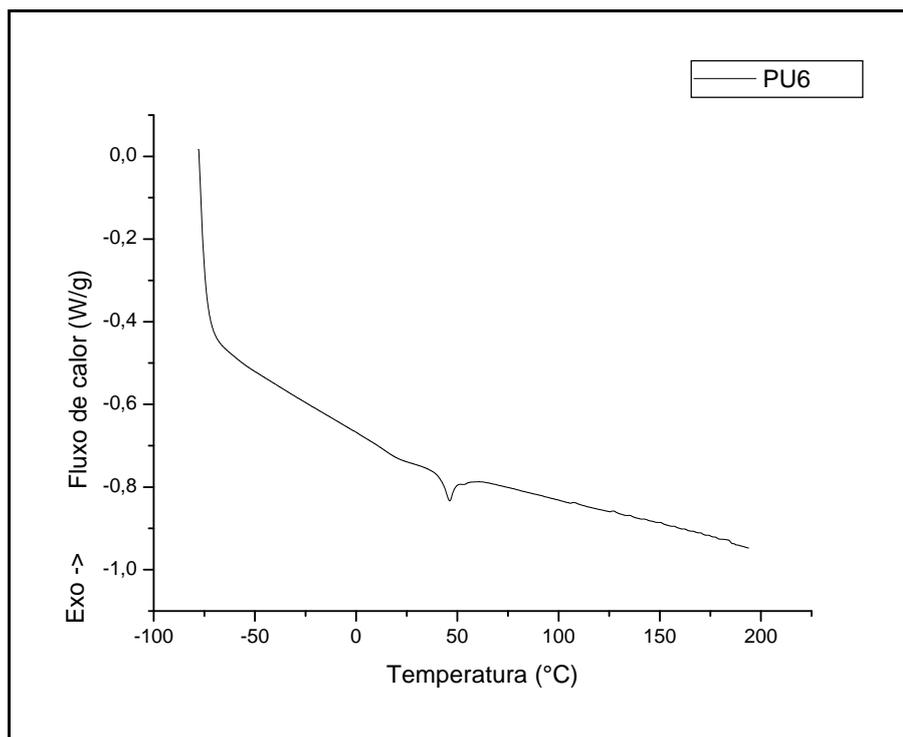


Figura A.6. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU6.

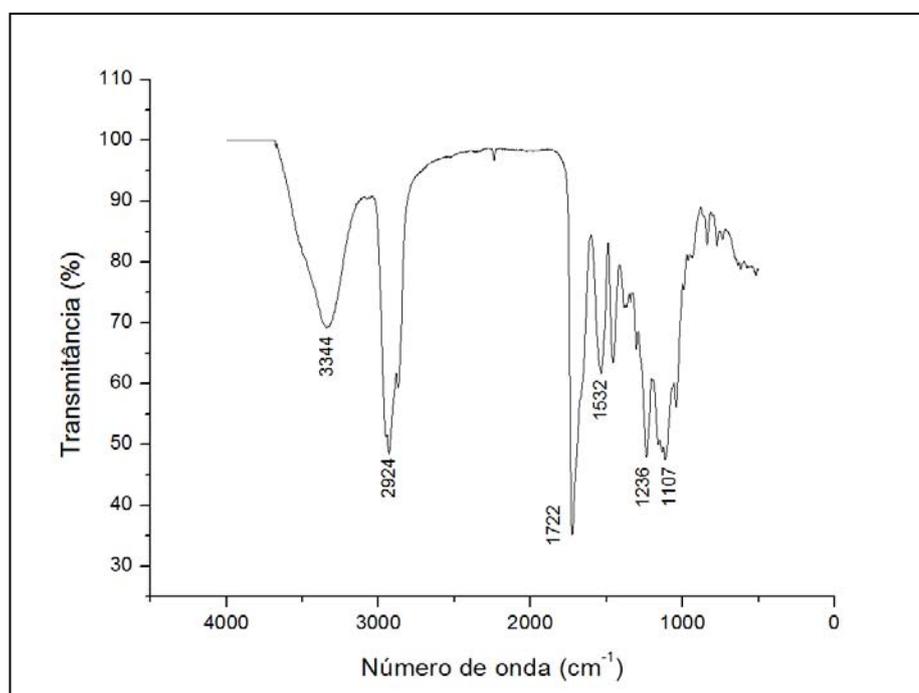


Figura A.7. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU6.

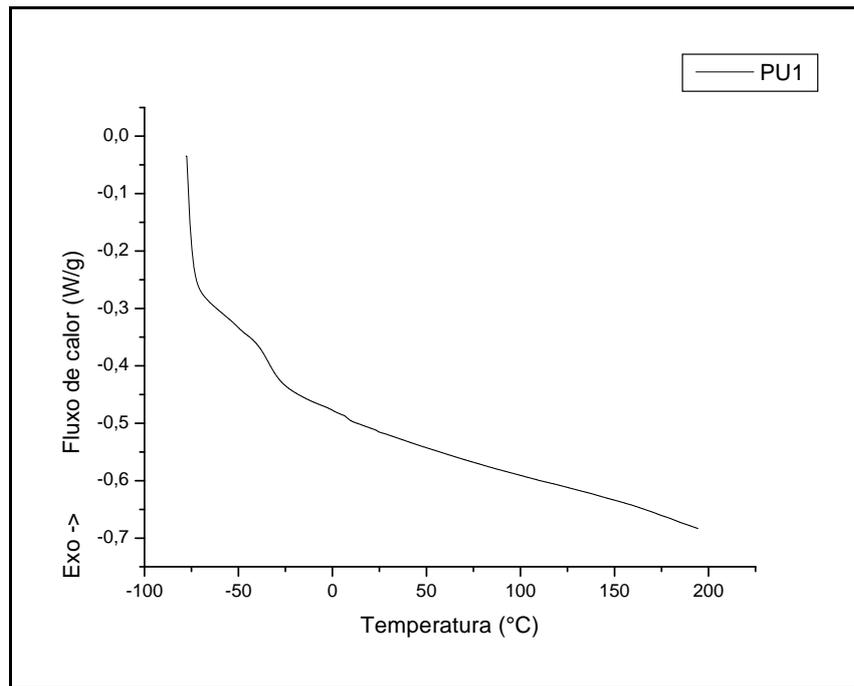


Figura A.8. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU1.

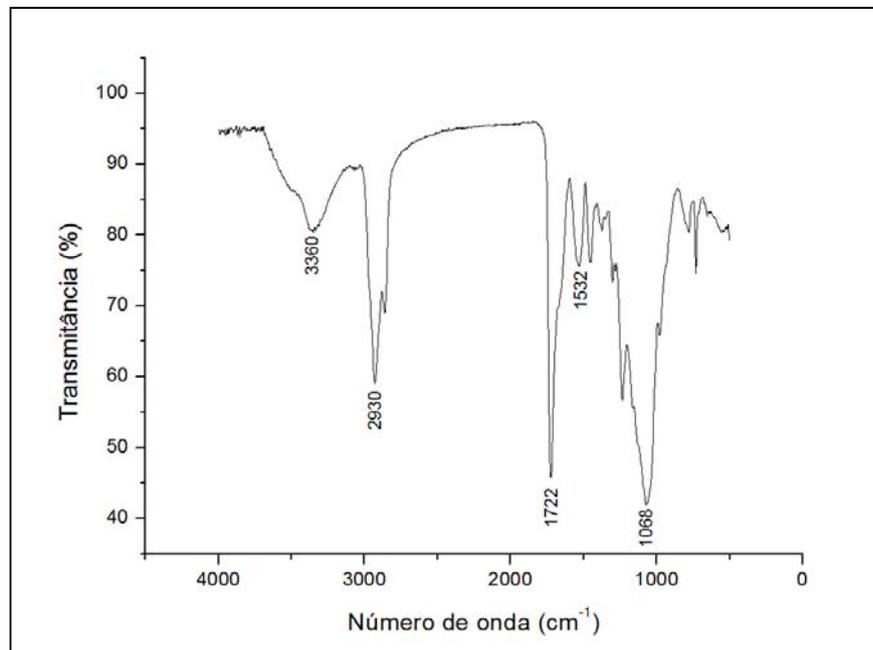


Figura A.9. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU1.

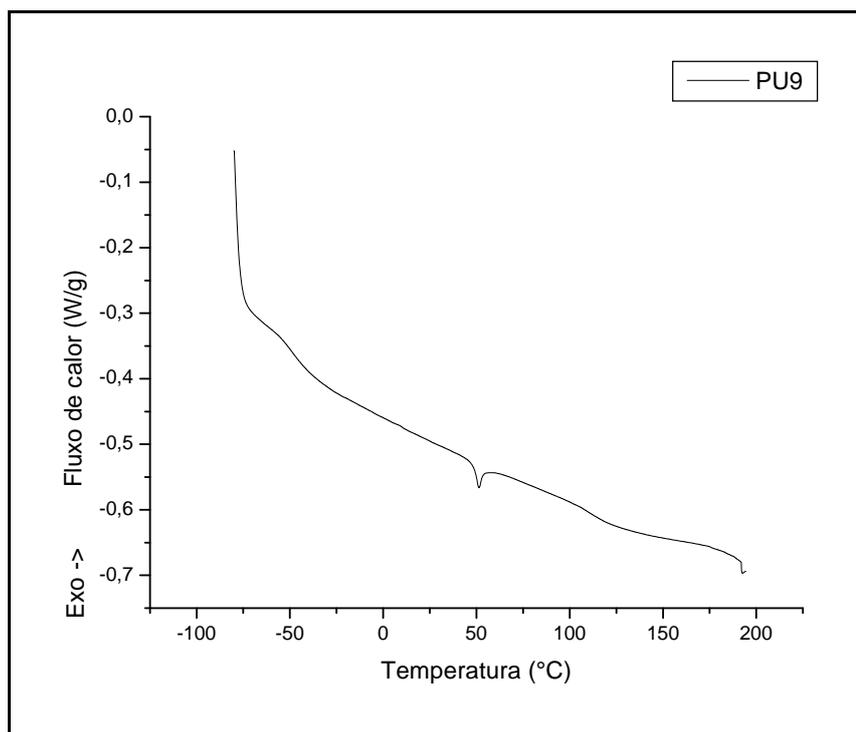


Figura A.10. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de PU9.

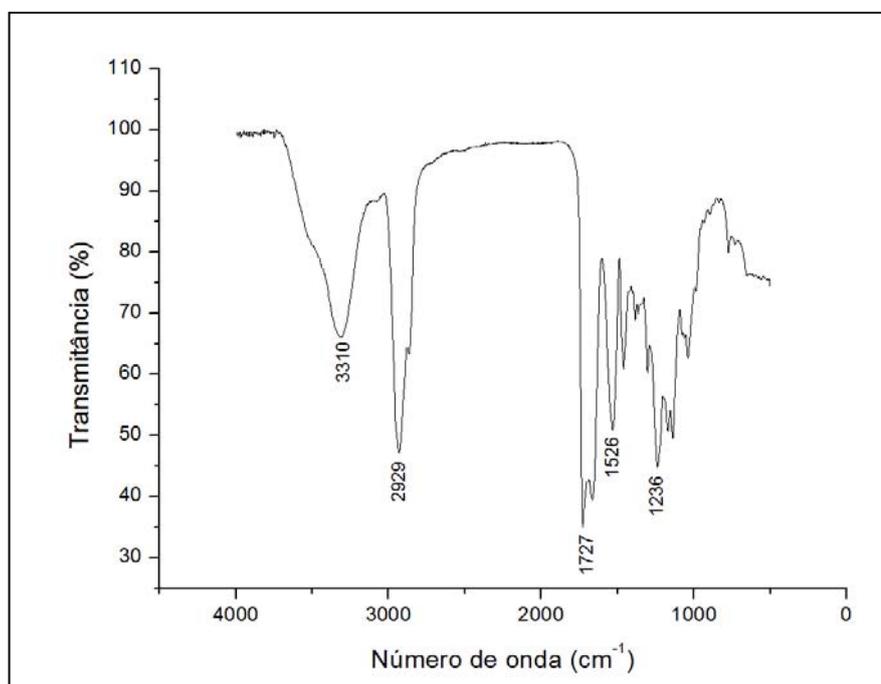


Figura A.11. Espectro de absorção no infravermelho do filme de PU9.

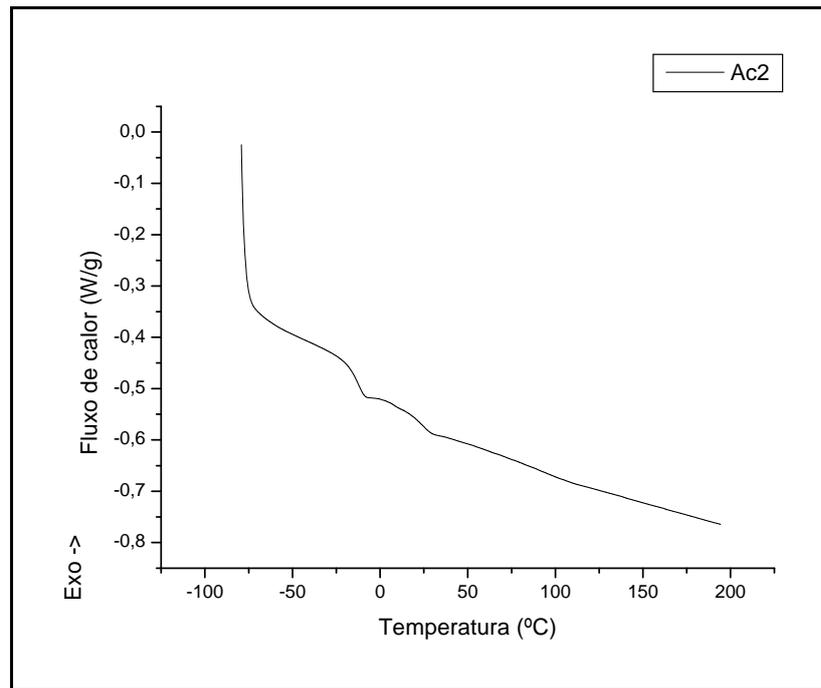


Figura A.12. Curva de DSC da segunda rampa de aquecimento do filme de Ac2.

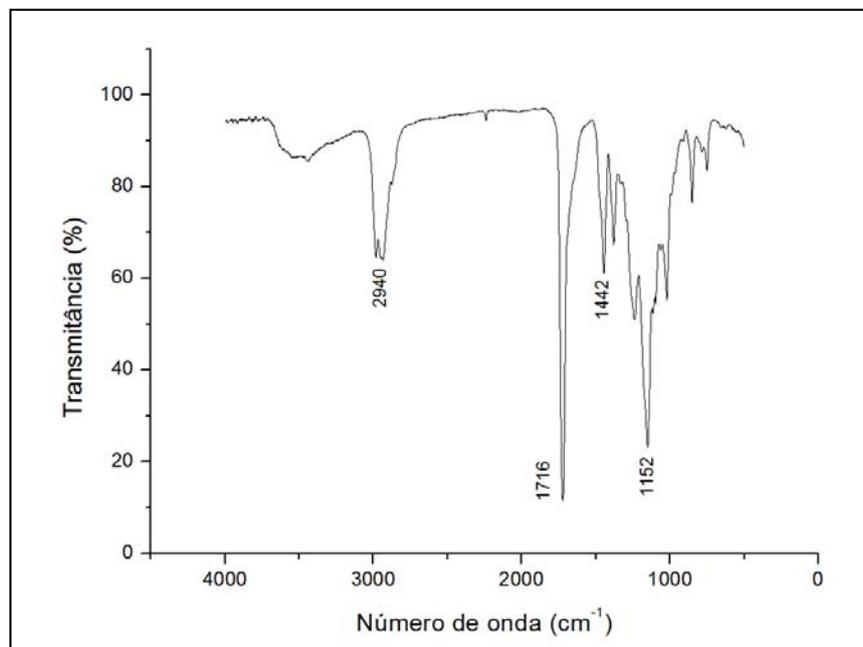


Figura A.13. Espectro de absorção no infravermelho do filme de Ac2.