

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

**Avaliação das Condições Operacionais da
Produção de Oleína Obtida a Partir de
Tecido Subcutâneo de Peles Bovinas**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Guilherme Pantaleão da Silva Priebe

Porto Alegre

2007

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

Produção de Oleína Extraída do Tecido Subcutâneo de peles Bovinas

Guilherme Pantaleão da Silva Priebe

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

Área de concentração: Materiais da
Indústria Química - Couro

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

Porto Alegre

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 *Avaliação das condições operacionais da produção de oleína obtida a partir de tecido subcutâneo de peles bovinas*, elaborada por Guilherme Pantaleão da Silva Priebe, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Prof. Dr. Joaquim Ariel Morón VillaReyes

Prof. Dr. Oscar Pérez Lopes

Agradecimentos

Aos meus pais, Verner Theil Priebe e Jacira Pantaleão da Silva Priebe, pelo suporte e apoio emocional, financeiro e intelectual, fundamentais para atingir este resultado.

À minha orientadora, Dr^a Mariliz Gutterres, sempre presente, sendo como orientadora no sentido literal, incentivadora e amiga na elaboração desse trabalho.

À minha irmã Amanda P. S. Priebe pelo apoio, amizade e carinho.

À minha namorada Camila Zen pelo apoio emocional e carinho.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFRGS, professores do PPGEQ e funcionários, especialmente Sirley Secchi, Fernando Schunck e Patrício Freitas.

Aos amigos do Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO): Joana Passos, Luciani Amaral e Patrice Aquim e do Laboratório de Processamento de Resíduos (LPR): Ângelo Rozek, Gabriel Teixeira, Samanta Pereira, Bruno Wenzel e Marcelo Godinho, que me auxiliaram tanto na parte experimental como com seu companheirismo e amizade, sempre presentes para ajudar no que fosse necessário.

Aos bolsistas de iniciação científica Natália Honaiser, Jacques Bidone e Maristela Piedade, especialmente, pelo auxílio na execução da parte experimental.

Aos colegas e grandes amigos Flávia Mancopes e Marcelo Hoss pelo apoio e auxílio na finalização do trabalho, André Coutinho e Maurício Kipper que compartilharam seu conhecimento e me auxiliaram sempre que preciso.

Às empresas: Curtume Bender S.A., Anabe Com. e Rep. Ltda., pela parceria e apoio técnico, especialmente aos Srs. Moisés Brum, Derli e Ivan.

A CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro ao projeto de pesquisa, através do Edital CTagro 08/2005.

*"Precisamos decidir como podemos ser valiosos,
em vez de pensar em quão valiosos somos"*

F. S. Fitzgerald

Resumo

O processamento de peles brutas visando a produção de couros é iniciado pela eliminação de materiais indesejáveis, que dificultam a execução do processo de curtimento ou que não devem estar presentes no couro acabado. A etapa de pré-descarne visa a eliminação da hipoderme e caracteriza-se pela grande geração de resíduos sólidos, constituídos basicamente, por tecido subcutâneo e aparas, nos quais são observados conteúdos elevados de materiais graxos, minerais, proteínas e água. Tendo em vista o elevado valor potencial dos materiais graxos constituintes do resíduo de pré-descarne, foi elaborado um estudo do processo de aproveitamento destes subprodutos a partir de um estudo de caso, envolvendo um curtume e uma empresa produtora de oleína. A produção de oleína a partir dos constituintes do resíduo de pré-descarne é realizada através das operações unitárias de extração e posterior fracionamento do material graxo (sebo). A extração é realizada via processamento térmico, no qual ocorre a fusão e parcial emulsão dos constituintes em água. O fracionamento via seca (“winterização”), é realizado visando a separação dos compostos presentes na matéria-prima, em frações com características específicas para a sua utilização posterior. Uma de suas principais aplicações é a confecção de óleos engraxantes para couro, nos quais a presença de compostos saturados (estearinas) pode levar a sérios problemas conhecidos como eflorescências graxas. O método de trabalho parte do elenco de quatro itens: 1) caracterização das correntes de entrada e saída das etapas do processo estudado; 2) identificação dos pontos passíveis de melhoria; 3) trabalhos experimentais visando a determinação dos parâmetros mais adequados para as operações; 3) desenvolvimento de uma metodologia analítica específica para o monitoramento da qualidade dos produtos, por cromatografia. O resíduo foi caracterizado, e o conteúdo de matéria graxa obtido (31,83% em massa) revelou um alto potencial para reaproveitamento. O teor de gorduras no rejeito protéico (15,1% em massa), coletado após a etapa de extração, fornece um indicativo da eficiência do processo que atualmente é elevado, porém, a custo de uma elevada degradação do sebo. Foram realizados ensaios buscando quantificar o efeito dos fatores: presença de agitação, temperatura e tempo de extração, sobre a eficiência da operação e o índice de iodo dos sebos obtidos. Os resultados apontam para uma grande dependência do índice de acidez em função do tempo de processo, sendo que para a eficiência, o tempo e temperatura tem relação direta e positiva, ao contrário da agitação. O procedimento adotado na análise da composição dos óleos parte da determinação das frações mássicas dos ácidos graxos majoritários via cromatografia gasosa. A elaboração de um planejamento estatístico de experimentos, permitiu a observação de uma grande dependência das variáveis teor de saturados e índice de iodo frente à mudanças realizadas sobre os fatores. Tal influência mostra-se positiva nos casos em que o processo é realizado sob agitação e com menores taxas de cristalização.

Abstract

The hide processing aiming at producing leather is initiated by the elimination of undesirable materials, that make the execution of the tanning process difficult or that can't be present in the finished leather. The step of pre-fleshing aims at the elimination of the hypoderm and is characterized by a great generation of solid waste, consisting basically, of subcutaneous tissue and shavings, in which high contents of waxes, minerals, proteins and water are observed. Having in mind the high potential value of the fatty matter that constitutes the pre-fleshing waste, a study of the exploitation process of these by-products was elaborated through a case study, involving a tannery and an olein producing company. The production of olein from the pre-fleshing waste constituents is carried out through the operation units of extraction and posterior fractionation of the fatty material (tallow). The extraction is made by thermal processing, in which there is the fusion and partial emulsion of the constituents in water occurs. The dry fractionation (winterization) is carried out to aim the separation of the compounds present in the raw material, in fractions with specific characteristics for its posterior use. One of the main applications is the oil confection or finishing for leather fat liquoring, in whose saturated compounds presence (stearins) may take to well-known problems such as fat efflorescence. The work method starts from the election of four items: 1) the characterization of entry and exit flow in stages of the studied process; 2) the identification of points liable to improve; 3) experimental work aiming at determining the most suitable parameters for the operations; 4) the development of a specific analytical method for monitoring the product quality by chromatography. The residue was characterized, and the fatty matter content obtained (31, 83% in mass) revealed its high potential for reuse. The fat proportion in protein refuse (15,1 % in mass), collected after the extraction stage provides an indication of process efficiency that is now high, but at the cost of tallow degeneration. Experiments were done in order to quantify the effect of these factors: presence of agitation, temperature and extraction time, about the efficiency of operation and the iodine value in the tallow obtained. Results point to a great dependence to the acidity index in relation to the time of process, having time and temperature a direct and positive relation for its efficiency. The procedure adopted in the determination of oil composition starts from the determination of mass fractions of the major fatty acids by gas-chromatography. The elaboration of a statistic design of experiments permitted the observation of a great dependence of variable saturated content and iodine value in relation to the changes made in the process factors (parameters). Such influence seems to be positive in the cases in which the process is carried out under agitation and with lower crystallization rates.

Sumário

Sumário.....	viii
1. Introdução.....	1
1.1 Motivação.....	2
1.2. Objetivos.....	3
1.3. Empresas parceiras.....	4
1.3.1. Curtume Bender S.A.....	4
1.3.2. ANABE Com. e Rep. de Couros Ltda.....	4
1.4. Estrutura da dissertação.....	4
2. Revisão Bibliográfica.....	6
2.1. Matéria-prima pele (peles salgadas).....	6
2.1.1. Histologia.....	6
2.1.2. Colagênio.....	8
2.1.3. Conservação das peles (peles salgadas).....	8
2.2. Operações mecânicas na ribeira.....	9
2.2.1. Etapa de pré-descarne.....	11
2.2.2. Etapa de descarne e divisão.....	11
2.3. Curtimento mineral (curtimento ao cromo).....	12
2.4. Operações de acabamento de couros.....	13
2.5. Resíduos sólidos do processamento.....	14
2.5.1. Tipos e quantificação de resíduos não-curtidos.....	15
2.5.2. Alternativas para a utilização dos subprodutos (resíduos).....	16
2.6. Óleos e gorduras na pele.....	17
2.7. Engraxe de couros.....	19
2.7.1. Emulsões de engraxe.....	19
2.7.2. Processo de engraxe.....	20
2.7.3. Eflorescências graxas.....	20
2.8. Processamento de óleos naturais.....	21
2.8.1. Matérias-primas.....	22
2.8.2. Extração.....	22
2.8.3. Refino.....	24
2.8.4. Processamento químico de óleos para engraxe de couros.....	26
2.9. Planejamento de experimentos.....	30
2.9.1. Passos no projeto de experimentos.....	32
2.9.2. Planejamento fatorial 2^k	33
2.9.3. Planejamento composto central.....	34
2.10. Cromatografia gasosa.....	35
2.10.1. Injetores.....	37
2.10.2. Colunas cromatográficas.....	37
2.10.3. Detectores.....	38
2.10.4. Análises quantitativas.....	39
2.10.5. Análises de triglicerídeos.....	41
3. Materiais e Métodos.....	42
3.1. Descrição do processo de produção de oleína.....	44
3.2. Materiais (matérias-primas e produtos).....	46
3.2.1. Resíduo de pré-descarne (Carnaça).....	46

3.2.2. Sebo bovino (matéria graxa extraída dos resíduos).....	47
3.2.3. Produtos Intermediários e Finais do Processo.....	47
3.3. Métodos analíticos.....	48
3.3.1. Caracterização dos resíduos.....	49
3.3.2. Avaliação dos processos (variabilidade e eficiência das operações).....	51
3.3.3. Análise da composição das correntes (em ácidos graxos).....	53
3.4. Estudo da extração do sebo contido nos resíduos (Carnaça).....	56
3.4.1. Procedimento experimental.....	58
3.4.2. Condições de operação.....	59
3.5. Processo de fracionamento do sebo (Winterização).....	60
3.5.1. Planejamento Estatístico dos Experimentos de Fracionamento.....	61
4. Resultados e Discussões.....	65
4.1. Caracterização dos resíduos de pré-descarne.....	65
4.2. Caracterização das correntes intermediárias do processo.....	67
4.2.1. Rejeito protéico da extração.....	67
4.2.2. Análise do Sebo.....	68
4.2.3. Análise das frações obtidas a partir do sebo.....	69
4.3. Resultados dos experimentos de extração.....	71
4.3.1. Variabilidade devida ao erro experimental (Ind. Acidez e Teor de Gorduras).....	71
4.3.2. Influência dos fatores (Temperatura, Tempo, Agitação).....	73
4.4. Método cromatográfico (análise de ácidos graxos).....	75
4.4.1. Identificação dos ácidos graxos por cromatografia associada à espectrometria de massas.....	76
4.4.2. Resultados das análises dos perfis graxos.....	77
4.5. Processo de fracionamento do sebo (Winterização).....	78
4.5.1. Caracterização do sebo empregado nos experimentos de fracionamento... ..	78
4.6. Resultados do processo de fracionamento.....	79
4.6.1. Avaliação das variáveis significativas no fracionamento do sebo.....	81
4.6.2. Avaliação da significância das condições de processo.....	83
5. Conclusões e Sugestões.....	86
5.1 Conclusões.....	87
5.2 Sugestões para trabalhos futuros.....	90
Referências Bibliográficas.....	92
Apêndices:	
A. Metodologias Analíticas.....	97
A.1. Análises dos Resíduos não Curtidos (Carnaça).....	97
A.1.1 Teor de Matéria Volátil (umidade).....	97
A.1.2. Teor de Substâncias Extraíveis (Teor de Gorduras).....	98
A.1.3. Cloretos em Peles.....	100
A.1.4. Cinzas.....	101
A.1.5. Teor de Nitrogênio e substância dérmica (S.D.).....	103
A.2. Análises dos Óleos.....	105
A.2.1. Teor de matéria volátil.....	105
A.2.2. Índice de Saponificação.....	106

A.2.2. Índice de Acidez	107
A.2.3. Índice de Iodo	108
B. Resultados analíticos	109
B.1. Caracterização dos resíduos	109
B.2. Caracterização dos produtos intermediários	113
B.3. Resultados dos experimentos de extração.....	116
B.3. Resultados dos experimentos de fracionamento	122

Lista de Figuras

Figura 2.1: Seção transversal de uma pele <i>vacum</i>	7
Figura 2.2: Estrutura em hélice-tríplice da molécula de colágeno	8
Figura 2.3: Fluxograma do processamento de Ribeira.....	10
Figura 2.4: Reação do complexo de cromo com a proteína	13
Figura 2.5: Posições relativas dos ácidos graxos ligados ao glicerol.....	17
Figura 2.6: Reação de formação de triglicerídeo	17
Figura 2.7: Principais ácidos graxos presentes na pele <i>vacum</i>	18
Figura 2.8: Reação de neutralização dos ácidos graxos livres.	25
Figura 2.9: Reação de hidrólise do triglicerídeo	25
Figura 2.10: Reação de sulfatação de um ácido graxo	27
Figura 2.11: Reação de sulfatação de um hidróxi-ácido	27
Figura 2.12: Reação de sulfonação de um ácido graxo.....	27
Figura 2.13: Reação de sulfonação de um ácido graxo.....	28
Figura 2.14: Reação de oxidação de um ácido graxo.....	28
Figura 2.15: Reação de sulfitação de um ácido graxo.....	28
Figura 2.16: Reação de condensação na formação de uma alcanolamida	29
Figura 2.17: Conformação molecular geral de um sulfosuccinato.....	29
Figura 2.18: Reações envolvidas na síntese de ésteres fosfóricos	29
Figura 2.19: Reações esterificação de poliálcoois com ácidos graxos.....	30
Figura 2.20: Reações de oxidação em glicerídeos com alto grau de insaturação	30
Figura 2.21: Cromatograma característico de ácidos graxos de gordura suína.....	36
Figura 3.1: Desenvolvimento do trabalho	43
Figura 3.2: Fluxograma simplificado do processo	43
Figura 3.3: Processo de extração e separação dos óleos presentes nos resíduos de pré- descarne	45
Figura 3.4: Tanques de sebo fundido e recipientes utilizados no resfriamento	57
Figura 3.5: Acondicionamento do sebo cristalizado no meio filtrante	57
Figura 3.6: Prensa onde são separados os componentes do sebo.....	57
Figura 3.7: Sistema utilizado nos experimentos de extração/digestão.....	58
Figura 3.8: Equipamento empregado nos experimentos de extração/digestão	59
Figura 3.9: Cilindros de inox empregados no isolamento do resíduo no interior do digestor	59
Figura 3.10: Etapas do processo de fracionamento via seca (“ <i>winterização</i> ”).....	61
Figura 3.11: Equipamento utilizado na etapa cristalização no fracionamento do sebo bovino	63
Figura 4.1: Correntes associadas à etapa de extração do sebo dos resíduos de pré- descarne (planta piloto utilizada nos experimentos DEQUI/UFRGS).....	67
Figura 4.2: ANOVA para os dados de índice de acidez.....	72
Figura 4.3: ANOVA para os dados de teores de gordura.....	72
Figura 4.4: Variáveis de resposta em função da temperatura e agitação nos experimentos de extração para tempo de 30 minutos.....	73
Figura 4.5: Variáveis de resposta em função da temperatura e agitação nos experimentos de extração para tempo de 90 minutos.....	74
Figura 4.6: Variáveis de resposta em função da temperatura e tempo de processo experimentos de extração em presença de agitação	74
Figura 4.7: Cromatograma de massas do sebo bovino.....	76
Figura 4.8: Cromatograma da solução padrão de ésteres metílicos a 200ppm	77

Figura 4.9: ANOVA traçada a partir da resposta índice de iodo	83
Figura 4.10: Representação das medias e variâncias sob a forma de <i>boxplot</i>	84
Figura 4.11: ANOVA traçada a partir da resposta teor de saturados.....	84
Figura 4.12: Representação das medias e variâncias sob a forma de <i>boxplot</i>	85
Figura A.1: Conjunto para determinação gordura Tecnal modelo TE-044.....	100
Figura A.2: Foto do destilador utilizado para determinação de substância dérmica.....	105

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro de acordo com diversos autores	15
Tabela 2.2: Principais ácidos graxos presentes na gordura bovina	19
Tabela 3.1: Níveis de operação dos parâmetros de extração/digestão	60
Tabela 3.2: Experimento de Extração/Digestão	60
Tabela 3.3: Parâmetros e seus níveis de operação avaliados nos experimentos de fracionamento	63
Tabela 3.4: Matriz de Planejamento experimental 2 ² utilizada na condução dos experimentos.....	63
Tabela 4.1: Caracterização do resíduo de pré-descarne (carneça).....	66
Tabela 4.2: Caracterização do rejeito protéico	67
Tabela 4.3: Caracterização do sebo produzido pelo curtume.....	68
Tabela 4.4: Análises realizadas em três amostras de oleína bruta de diferentes bateladas.....	69
Tabela 4.5: Análises realizadas na Estearina.....	70
Tabela 4.6: Análises realizadas em duas amostras de oleína purificada de diferentes bateladas	70
Tabela 4.7: Matriz do planejamento experimental fatorial utilizada nos experimento de extração/digestão	71
Tabela 4.8: Resultados das variáveis de resposta para a repetição dos experimentos de extração na condição nº 5	72
Tabela 4.9: Níveis de fatores e valores das variáveis de resposta nos experimentos 1 e 875	
Tabela 4.10: Ésteres metílicos dos ácidos graxos formadores do sebo e seus respectivos tempos de retenção	76
Tabela 4.11: Fatores de resposta para os ácidos graxos considerados	77
Tabela 4.12: Caracterização do sebo utilizado nos experimentos de fracionamento	78
Tabela 4.13: Respostas obtidas no planejamento de experimentos realizado para o processo de fracionamento do sebo	79
Tabela 4.14: Frações mássicas dos ácidos graxos formadores das oleínas obtidas após o fracionamento do sebo.....	80
Tabela 4.15: Resultados obtidos para o índice de iodo nas réplicas das condições de processo	80
Tabela 4.16: Resultados obtidos para o teor de saturados nas réplicas das condições de processo	80
Tabela 4.17: Resumo das considerações do modelo matemático empregado na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o índice de iodo ...	81
Tabela 4.18: ANOVA obtida a partir dos valores obtidos para o índice de iodo nas diferentes condições de operação	81
Tabela 4.19: Coeficientes do modelo de regressão linear multivariada usada na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o índice de iodo	82
Tabela 4.20: Resumo das considerações modelo matemático empregado na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o teor de saturados....	82
Tabela 4.21: ANOVA obtida a partir dos valores obtidos para o teor de saturados nas diferentes condições de operação	82
Tabela 4.22: Coeficientes do modelo de regressão linear multivariada usada na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o teor de saturados	82

Tabela B.1: Valores de matéria volátil obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume	109
Tabela B.2: Valores de teor de cloretos totais obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume.....	110
Tabela B.3: Valores de teor de cinzas obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume	110
Tabela B.4: Valores de teor de gorduras obtidos para duas amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume	110
Tabela B.5: Valores de substância proteica obtidos para duas amostras de resíduo de pré-descarne e rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume.....	111
Tabela B.6: Valores de teor de matéria volátil obtidos para três amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume	111
Tabela B.7: Valores de teor de cloreto totais obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume	111
Tabela B.8: Valores de teor de cinzas obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume	112
Tabela B.9: Valores de teor de gorduras obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume	112
Tabela B.10: Valores de Índice de acidez, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo	113
Tabela B.11: Valores de matéria volátil, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo	114
Tabela B.12: Valores de índice de saponificação, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo.....	114
Tabela B.13: Valores de índice de iodo, obtidos para duas amostras de oleína bruta e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo	115
Tabela B.14: Valores de teor de água (KF), obtidos para duas amostras de oleína refinada e uma de oleína bruta coletadas na planta industrial de refino de sebo.	115
Tabela B.15: Valores de teor de matéria volátil das amostras de resíduo de pré-descarne utilizadas nos experimentos de extração	116
Tabela B.16: Valores de teor de gorduras das amostras de resíduo de pré-descarne utilizadas nos experimentos de extração	116
Tabela B.17: Valores de teor de matéria volátil dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne.....	117
Tabela B.18: Valores de teor de gorduras dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne.....	118
Tabela B.19: Valores do teor de matéria volátil dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne.....	119
Tabela B.20: Valores de índice de iodo dos sebos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne.....	120
Tabela B.21: Valores de índice de acidez dos sebos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne	121
Tabela B.22: Valores do teor de saturados presentes nas oleínas geradas no processo de fracionamento do sebo.....	122
Tabela B.23: Valores de índice de iodo nas oleínas geradas no processo de fracionamento do sebo.....	123

Capítulo 1

Introdução

O sistema dérmico de animais superiores, mamíferos mais especificamente, exhibe uma complexa estrutura morfológica que consiste de três camadas fundamentais, a saber, epiderme, derme e hipoderme ou tecido subcutâneo. O principal interesse quando se trata de indústrias de processamento de peles para a produção de couros está no aproveitamento da camada intermediária, derme, sendo a epiderme e a hipoderme retiradas no decorrer das operações.

As grandes quantidades, tanto de efluentes líquidos quanto de resíduos sólidos, geradas no processamento de couros estão intimamente relacionadas às características da matéria-prima pele e indicam a necessidade do emprego de tecnologias que permitam a utilização dos materiais contidos na mesma. O aperfeiçoamento dessas tecnologias tem por objetivo contribuir para uma significativa diminuição do impacto ambiental do setor, bem como para diminuição de custos ligados à destinação dos resíduos gerados.

O desenvolvimento tecnológico observado ao longo do tempo trouxe algumas preocupações quanto ao meio ambiente e o bem estar social. Isto pode ser constatado através de novas tecnologias para o processamento, o tratamento e até mesmo o aproveitamento de resíduos produzidos pelas indústrias em geral. Em um futuro próximo, novos conceitos serão impostos. Espera-se que a legislação futura enfoque a prevenção e controle da poluição integrado a um desenvolvimento harmônico e sustentável. Ou seja, busca de soluções integradas para os problemas inerentes à atividade de produção, emprego e aproveitamento de materiais tidos hoje como rejeitos e plena utilização dos subprodutos, bem como seu reprocessamento após a vida útil.

As operações de ribeira, realizadas anteriormente ao curtimento das peles, tem como objetivo principal a retirada de materiais não estruturais da matriz colagênica (materiais graxos e demais interferentes). Tais operações são justificadas para possibilitar a difusão dos agentes químicos de processo, bem como para obtenção de couros em estado *Wet-blue* dentro de padrões de qualidade pré-estabelecidos.

O resíduo gerado na operação de pré-descarne é composto por tecido subcutâneo e aparas, tendo em sua constituição matérias graxas, minerais, proteínas e água. Em vista das grandes quantidades de resíduos gerados e da composição dos materiais envolvidos, são conhecidos alguns métodos de processamento que buscam o aproveitamento desses subprodutos em função do excelente valor potencial dos seus componentes.

O fracionamento de materiais por cristalização fracionada (“winterização”), constitui-se em uma técnica bastante eficiente, com baixo custo de instalação e operação, que apresenta poucas perdas de produto, além de fazer uso de um mínimo de insumos químicos. Este processo é realizado visando a separação dos compostos presentes na matéria-prima original (sebo), em frações com características específicas, uma de alto ponto de fusão denominada estearina e outra com baixo ponto de fusão, a oleína. Essa separação, na qual são retirados os compostos de alto ponto de fusão é fundamental para a utilização da oleína como insumo para indústrias produtoras de *lickers* de engraxe para couros.

A matéria graxa presente nos resíduos de curtume e a possibilidade do aproveitamento destes materiais como insumos para a confecção de óleos engraxantes para couro, mostra-se uma alternativa viável do ponto de vista econômico, bem como reduz consideravelmente o impacto ambiental da indústria coureira, setor tão importante para a economia nacional.

1.1 Motivação

Segundo Schröer (2004), a produção mundial de peles bovinas aumentou entre 1970 e 2000, de 4,4 para 5,8 milhões de toneladas. Em média a pele representa 7% em peso do corpo animal cuja criação destina-se prioritariamente à indústria da carne, esta parte é enviada aos curtumes que processam cerca de 40 milhões de peles por ano.

O setor coureiro apresenta uma elevada importância na economia nacional, especialmente na economia do Rio Grande do Sul, na qual possui *status* de destaque. De acordo com ABQTIC (2005), a produção total do Brasil foi de 39,9 milhões de couros em 2004. Destes, 15,8 milhões foram exportados na forma de *wet-blue*, 2,6 milhões na forma *crust e* curtidos vegetais, e 7,7 milhões na forma de acabados. O número de empregos no setor, em 2003, era de 38.347, sendo que destes, 14.433 apenas no Rio Grande do Sul.

A oleína transformada quimicamente tem aplicação na etapa de engraxe de couros, sendo que a demanda nacional é elevada. De acordo com Taeger (2003), os produtos químicos utilizados mundialmente nas etapas de fabricação do couro, de acordo com seus valores comerciais envolvidos estão assim distribuídos: 15% nas etapas de ribeira, 40% no curtimento, recurtimento engraxe e tingimento, 30% no acabamento e 15% em *commodities*. Há uma forte contribuição dos produtos de engraxe de 400.000 toneladas/ano na forma de insumos indispensáveis aos curtumes.

1.2. Objetivos

O trabalho realizado teve como objetivo a avaliação das condições operacionais de duas plantas industriais, tomadas como um estudo de caso, produtoras de um óleo comercial a base de oleína. Para tanto, partiu-se dos seguintes pontos:

1) Caracterização das correntes de entrada e saída das etapas dos processos estudados visando estabelecer as relações existentes entre as condições operacionais e características dos produtos;

2) Identificação dos pontos passíveis de melhoria das etapas do processamento, através do estudo da variabilidade e existência de um controle efetivo dos parâmetros quantitativos de qualidade;

3) Determinação dos níveis dos parâmetros operacionais mais adequados para a realização das operações, através da quantificação dos efeitos das variáveis de controle sobre os indicadores de qualidade dos produtos;

4) Desenvolvimento de metodologias analíticas específicas para o monitoramento dos processos.

O estudo e a avaliação das práticas industriais visando extração dos materiais graxos presentes nos resíduos de pré-descarne foi realizado através da determinação da eficiência dos processos de extração de sebo, avaliação da variabilidade do processo e análise dos parâmetros de qualidade do sebo produzido. Foram realizados ensaios buscando quantificar o efeito dos fatores: presença de agitação, temperatura e tempo de extração, sobre a eficiência da operação e o índice de iodo dos sebos obtidos.

A etapa de fracionamento via seca (“*winterização*”) teve sua análise baseada na identificação das variáveis taxa de cristalização e presença de agitação como sendo cruciais para o processo de fracionamento do sebo. A elaboração de um planejamento estatístico de experimentos permitiu a quantificação da dependência das variáveis teor de saturados e índice de iodo frente às mudanças realizadas sobre os fatores citados.

O emprego de metodologias analíticas baseadas em cromatografia gasosa fornece informações importantes sobre a composição das correntes de processo. Para tanto, foi desenvolvida uma metodologia específica que permite um estudo rigoroso do processo de fracionamento. Através deste procedimento, é possível determinar a composição dos óleos em função das frações mássicas dos ácidos graxos majoritários, com alto grau de confiança.

1.3. Empresas parceiras

O trabalho foi realizado no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, em conjunto com duas empresas do setor coureiro, indústria ANABE Com. e Rep. de Couros Ltda. e Curtume Bender S.A. e recebeu apoio financeiro através do Edital CTAGRO/CNPq de 2005.

1.3.1. Curtume Bender S.A.

O Curtume Bender S.A., com sede em Estância Velha – RS, colaborou com o trabalho no sentido de fornecer informações e matéria-prima para a realização dos experimentos de extração. A empresa é especializada na produção de couros acabados, para calçados, vestuário, couros graxos, couros técnicos para sapatos de segurança, hidrofugados e artefatos em couro e possui mais de 20 anos dedicados à produção de couros.

1.3.2. ANABE Com. e Rep. de Couros Ltda.

A ANABE, através de sua filial de Estância Velha – RS, conta com uma planta industrial de produção de oleína extraída do sebo bovino. A empresa tornou disponível sua instalação de modo que fossem realizadas observações quanto aos métodos empregados na produção de oleína a partir do sebo bovino. O acompanhamento dos processos teve como objetivo a identificação das possíveis falhas ocorridas no processo capazes de inferir qualidades indesejadas à oleína final.

1.4. Estrutura da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em 5 capítulos e 3 apêndices. A descrição dos capítulos é apresentada a seguir:

O presente capítulo aborda uma introdução ao trabalho, bem como a motivação para a realização do estudo.

O capítulo 2 apresenta, através de uma revisão bibliográfica, os temas tratados nesta dissertação como processamento de couros, resíduos gerados em curtumes, histologia da pele, colagênio, processamento de óleos naturais e modificações químicas em óleos visando o emprego dos mesmos como produtos engraxantes para couros.

No capítulo 3 é apresentado o método de trabalho, através da descrição dos processos de aproveitamento de óleos naturais contidos nos resíduos de pré-descarne, matérias-primas e produtos gerados no decorrer das etapas de processamento. São apresentadas as metodologias analíticas utilizadas, tanto para a caracterização dos resíduos, como para a análise das frações de óleos em estudo. Além disso, mostra as etapas envolvidas no estabelecimento do método cromatográfico utilizado nas análises da composição das correntes de processo.

O capítulo 4 apresenta os resultados da caracterização química e físico-química dos materiais estudados, apresenta o estudo de caso no qual se realizou uma avaliação das práticas correntes na indústria para a extração e fracionamento dos materiais graxos presentes no resíduo de pré-descarne. As avaliações dos experimentos de extração e fracionamento do sebo, realizados com o intuito de relacionar o comportamento das características de qualidade do sebo e das frações obtidas a partir do seu fracionamento frente a mudanças nos parâmetros de processo, são apresentadas.

No capítulo 5 estão as conclusões do trabalho através dos resultados mais relevantes. Também são feitas considerações e sugestões para trabalhos futuros.

No apêndice A estão detalhados os procedimentos analíticos adotados e adaptados a partir de modificações em métodos normatizados. Os valores obtidos nas análises químicas apresentadas no decorrer do capítulo 4, estão mostradas no apêndice B.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma base teórica, fundamentada em uma revisão bibliográfica, visando mostrar ao leitor quais os assuntos determinantes para uma boa compreensão do método de trabalho empregado no desenvolvimento do estudo sobre o processamento dos resíduos não curtidos da indústria curtidora.

Serão abordadas as etapas de processamento do couro nas quais são gerados os resíduos e informações relacionadas à caracterização e ao inventário dos mesmos, dando ênfase aos materiais graxos presentes na pele *vacum*. Posteriormente, são fundamentados os processos de extração, refino e processamento posterior visando a obtenção de óleos possíveis de serem empregados como insumo para indústrias químicas produtoras de emulsões de engraxe para couros.

Destaca-se ainda o embasamento teórico para o planejamento de experimentos, a eleição das variáveis determinantes de acordo com sua relevância frente aos interesses da indústria curtidora e o método analítico, considerado crucial para a avaliação da eficiência dos processos de recuperação dos subprodutos.

2.1. Matéria-prima pele (peles salgadas)

2.1.1. Histologia

O sistema dérmico de animais superiores, mamíferos mais especificamente, exibe uma complexa estrutura morfológica que consiste de três camadas fundamentais, a saber, epiderme, derme e hipoderme ou tecido subcutâneo.

A epiderme corresponde a aproximadamente 1% da espessura total da pele. Sua estrutura apresenta um conjunto de células dispostas em camadas. Essa estrutura é completamente removida no decorrer das operações de depilação e caleiro. A derme contribui com 85% da espessura e é a camada de interesse na produção de couros. Na derme podem-se distinguir duas camadas denominadas: papilar e reticular. A primeira

encontra-se mais próxima da epiderme, constitui-se em sua parte superior por um conjunto de fibras bastante fino e denso denominado de “flor”. A camada reticular situa-se abaixo da anterior e é composta por um conjunto de fibras mais espaçadas e grossas, nas quais o colagênio é o maior formador (BAYER, 1992).

Os principais componentes da pele são proteínas, graxas, outros componentes orgânicos e água. Dentre as proteínas, o principal formador é o colagênio, estrutura composta por três cadeias polipeptídicas em forma helicoidal, que consistem de aminoácidos unidos em enlaces peptídicos. Os principais aminoácidos, no caso, são a glicina e prolina. O colagênio tem como principais características a grande resistência ao rasgamento e alta capacidade de absorção de água. Esta pode ser facilmente liberada após certo tempo (HOINACKI, 1989). A **Figura 2.1** apresenta as três camadas formadoras da pele: epiderme, derme e hipoderme.

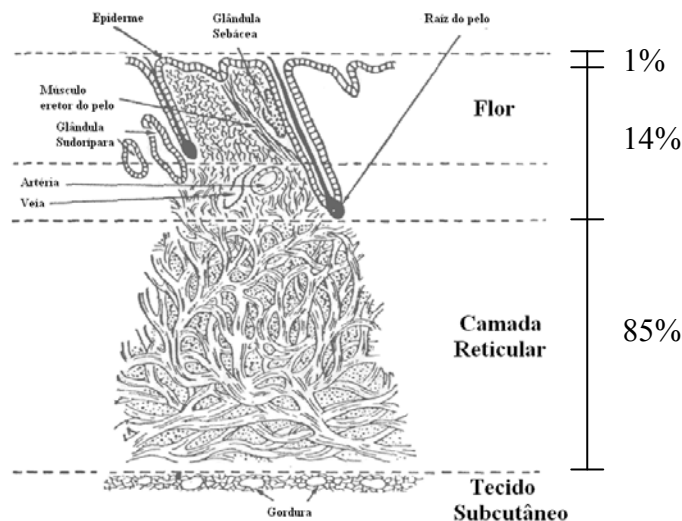


Figura 2.1: Seção transversal de uma pele vacum
Fonte: *WORLD LEATHER* (Mundo do Couro) (2002)

Segundo Simeonova *et al.* (1996), o tecido subcutâneo é caracterizado pelo grande conteúdo de água (de até 870 g kg^{-1}) e um conteúdo balanceado de proteína ($40\text{-}60 \text{ g kg}^{-1}$ em base seca), gordura ($10\text{-}20 \text{ g kg}^{-1}$) e carboidratos.

A hipoderme é constituída por tecido adiposo, conectivo, vasos sanguíneos, nervos e músculos. Esta camada é eliminada no princípio do processamento, nas operações de pré-descarne e posterior descarne, anteriormente à etapa de curtimento.

Santos *et al.* (2005) citam que a composição das peles varia de acordo com o tipo, raça, idade, sexo e condições de saúde e alimentação dos animais. O teor de água usualmente situa-se entre 60 e 70%, sendo que a capacidade de absorção está associada à regulação térmica do corpo do animal.

2.1.2. Colagênio

O colagênio é a principal das proteínas do corpo dos animais, desde esponjas até o *Homo sapiens*, e existe em vários tecidos como pele, tendões e ossos, córneas e membranas capilares. Nos últimos anos, 21 diferentes tipos de colagênio vêm sendo identificados, sendo os tipos preponderantes os fibrosos do tipo I, II e III e não-fibrosos do tipo IV. Todos estes são formados por uma hélice tríplice baseada na múltipla repetição da cadeia tri-peptídica Gly – X – Y (Glicina mais dois aminoácidos representados por X e Y), porém com diferentes formas e tamanhos de cadeia com a finalidade de suprir as necessidades das diversas funções nos diferentes tecidos.

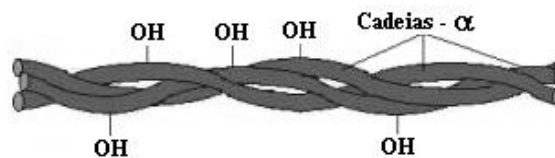


Figura 2.2: Estrutura em hélice-tríplice da molécula de colagênio

A união entre as cadeias polipeptídicas dá-se através de ligações cruzadas que mantêm as cadeias próximas e leva a um aumento nas interações intermoleculares, aumento na temperatura de retração e na resistência à degradação enzimática. A compactação dessa hélice tríplice (**Figura 2.2**) leva à formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias formadoras e glicinas das cadeias adjacentes (BAILEY e PAUL, 1997).

Segundo Reich (1995), a desnaturação do colagênio ocorre pela presença da hidroxiprolina, deficiente termicamente, que inicia o processo de hidrólise da hélice tríplice descompactando-a ao longo do seu comprimento.

Entre os diferentes tipos de colagênio existem segmentos grandes ou pequenos da hélice tríplice e certa quantidade de hidroxiprolina. A variedade de colagênio é resultado da combinação de domínios de hélice tríplice com domínios globulares não helicoidais. O tipo de colagênio predominante é o tipo I que, por razões técnicas e econômicas, é o mais utilizado industrialmente (REICH, 1995).

2.1.3. Conservação das peles (peles salgadas)

A conservação tem por objetivo a proteção das peles do ataque de microorganismos para mantê-las armazenáveis por um período prolongado. Visa a manutenção das propriedades da pele no intervalo em que a mesma se encontra entre o abate e o início do processamento em curtume.

O sistema mais empregado atualmente é o de salga, embora haja métodos alternativos para a conservação. Em geral, podem-se classificar os métodos em três grupos distintos: no primeiro estão todos os métodos que empregam sal (salmouragem, salga, salga/secagem, salga/conservante), no segundo os que não utilizam sal (secagem, liofilização, irradiação, desidratação com solventes) e o terceiro envolve processamento prévio tal como um piquel de conservação.

Além dos métodos citados, nos casos em que o tempo de conservação for curto, podem-se empregar fungicidas e bactericidas (para inibir o desenvolvimento bacteriano) ou resfriamento.

A prática da salga tem por objetivo principal diminuir a quantidade de água nas peles o suficiente para deter a ação bacteriana. A pele fica impregnada com uma solução saturada de cloreto de sódio que, por pressão osmótica, exerce forte efeito sobre as células de microrganismos, o que impede o desenvolvimento dos mesmos.

O período crítico para a degradação da estrutura da pele por autólise, é de aproximadamente 24 horas após o abate do animal. Neste período, a capacidade de efetuar a reação de hidrólise através da ação autolítica de proteases como a catepsina e a peptidase é máxima. Como o processo de desidratação tende a frear este fenômeno, a salga deve ser realizada num espaço curto de tempo após a esfolagem.

Quanto aos teores de sal absorvidos e água presente na pele, Buljan *et al.* (2000) citam valores próximos de 20% de sal em massa e de 40% de água. Já Sander (2001) cita valores de 22,6% para o teor de sal. Hoinacki *et al.* (1994) citam a utilização de 50 a 100% de sal em relação à massa inicial de pele, sendo a perda de água entre 15 e 20%.

Gratacos *et al.* (1962) apresentam a seguinte composição para as peles em estado fresco: 62,6% de água, 0,74% de cinzas, 32,0% de substância dérmica e 4,46% de gordura. Em estado salgado, a composição apresentada é: 44,4% de água, 14,8% de cinzas, 36,7% de substância dérmica e 4,1% de gordura.

O trabalho realizado por Gutterres *et al.* (2004), apresenta a seguinte caracterização para as peles em estado salgado: 43,51% de água, 13,74% de cinzas, 4,08% de gorduras e 40,55% de substância dérmica. Deve-se ressaltar que o alto teor de cinzas (ou material inorgânico) deve-se às grandes quantidades de sal empregadas na conservação e que o teor de gorduras é devido, em sua maior parte, ao tecido subcutâneo. Os autores citam ainda que a raça, alimentação e as condições climáticas podem fazer variar tais quantidades.

2.2. Operações mecânicas na ribeira

A transformação de peles em couros requer uma série de etapas químicas e mecânicas realizadas antes do curtimento, chamadas de etapas de ribeira. Tais operações têm por finalidades remoção do sal empregado na conservação, re-hidratação, limpeza das fibras e preparação da pele para a etapa de curtimento. A seqüência de procedimentos realizada nesta fase compreende: o remolho, a depilação, o caleiro, a desencalagem, a purga e o píquel, quando se trata de peles destinadas principalmente ao curtimento ao cromo.

A **Figura 2.3** apresenta a seqüência de etapas que compõe a ribeira e o curtimento, que é realizado na maioria dos curtumes através do emprego de sais de cromo.

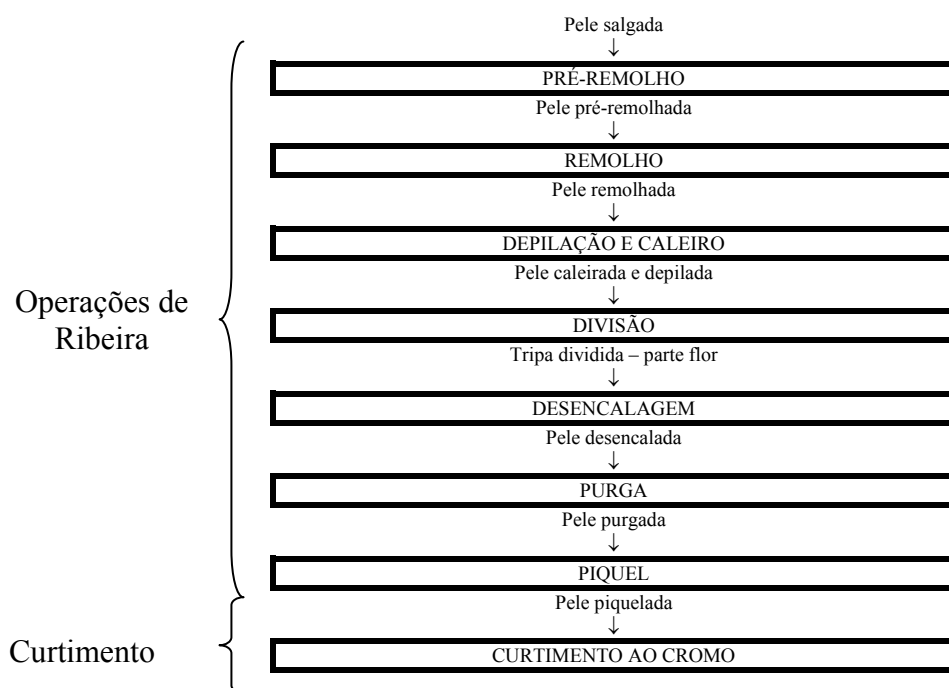


Figura 2.3: Fluxograma do processamento de Ribeira

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

Do ponto de vista ambiental, os processos de ribeira e curtimento são os mais importantes em função do volume e da carga de contaminantes presente nos efluentes gerados. As etapas de acabamento, realizadas após a estabilização da pele, são caracterizadas pela grande quantidade de resíduos sólidos (classe I) gerados e emissões atmosféricas relacionadas ao emprego de solventes orgânicos.

As etapas que constituem a ribeira têm por finalidade a remoção do sal empregado na conservação, rehidratação, limpeza das fibras e preparação da pele para a etapa de curtimento.

2.2.1. Etapa de pré-descarne

O pré-descarne é uma operação mecânica que retira a camada inferior da pele, o tecido subcutâneo, também denominado de hipoderme. Esta camada une a pele ao corpo do animal e constitui cerca de 15% da espessura total da pele fresca (HOINACKI, 1994). Algumas vantagens da realização do pré-descarne estão associadas à padronização dos processos de ribeira, melhoria na penetração de produtos químicos e a valorização dos subprodutos, sebo e proteína. Estes últimos podem ser empregados na produção de óleos de engraxe ou em ração animal (AQUIM, 2004).

As vantagens da realização de um pré-descarne são tantas que permitem o questionamento sobre a real necessidade da etapa de descarne após os procedimentos de depilação e caleiro. Por outro lado, uma limpeza mais efetiva com a retirada completa da hipoderme é facilitada quando as peles encontram-se inchadas pela ação dos álcalis do caleiro. Portanto, no caso da necessidade de um carnal totalmente limpo deve-se optar por esse segundo procedimento (HOINACKI *et al.* 1994).

2.2.2. Etapa de descarne e divisão

O descarne é uma das operações mecânicas do processo, na qual é retirado o tecido subcutâneo remanescente da etapa de pré-descarne. Os restos de tecido muscular e adiposo, nervos e vasos sanguíneos, constituem uma verdadeira barreira à penetração dos produtos químicos empregados nas etapas químicas subseqüentes quando não removidos corretamente, retardando sobremaneira o processo de curtimento.

A operação de descarne, quando realizada após a etapa de caleiro, conta com uma série de vantagens. Tais vantagens estão, em sua maioria, associadas à condição de inchamento em que as peles se encontram, permitindo um melhor controle do processo em maquinário específico. Porém, existem algumas desvantagens tais como as condições de superfície escorregadia e grande aumento de peso, maior risco de danos à flor e risco de ocorrência de flancos vazios devido à sobrecarga da flor por produtos depilantes e álcalis.

A divisão tem por finalidade o corte das peles em duas camadas paralelas à superfície externa de maneira a racionalizar a utilização desta matéria-prima. A camada externa que continha os pelos do animal é denominada flor, enquanto que a camada inferior (carnal) é conhecida como raspa. Esta operação constitui-se numa das mais importantes etapas dos procedimentos de ribeira, uma vez que apresenta uma série de vantagens ao processamento futuro das peles. Dentre as principais vantagens da divisão após o caleiro estão: a maior rapidez no curtimento em função da melhor penetração dos reagentes, melhor rendimento em área (melhor abertura da estrutura), versatilidade quanto ao uso da flor e da raspa que podem ser processadas independentemente, menores incidências de rugas e desuniformidades no tingimento.

2.3. Curtimento mineral (curtimento ao cromo)

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

Tal comportamento deve-se à transformação dos grupos líofílicos em grupos hidrófobos, devido à ligação dos pontos reativos do mesmo com o curtente. O aumento da estabilidade hidrotérmica pode também ser atribuído à rigidez mecânica dessa proteína, como consequência da reticulação de suas cadeias polipeptídicas.

Dentre os muitos tipos de curtentes, os sais de cromo são de muita importância devido à estabilidade conferida e às características de qualidade muito adequadas às necessidades atuais. Em contrapartida, geram efluentes agressivos ao meio ambiente e por isso é necessário que se faça um rigoroso e contínuo acompanhamento do processo, bem como, carece-se de estudos de otimização a fim de garantir suas vantagens e minimizar o impacto ambiental gerado por seus efluentes.

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

De maneira geral, pode-se dizer que o aumento da basicidade do sal diminui a difusão do mesmo, porém, aumenta a fixação à proteína. Este efeito é produzido em função da alta reatividade do agente curtente frente às fibras. A utilização de sais de alta basicidade incorre na fixação do mesmo nas fibras de camadas externas da pele formando uma espécie de barreira que dificulta a difusão para as camadas mais internas.

Quimicamente, o curtimento ocorre no interior das fibras promovendo o *crosslink* entre as moléculas de colágeno. A fibra consiste em um agrupamento de 7000 moléculas arranjadas paralelamente e, em estado úmido, a distância entre as mesmas é de 15 a 17 Angström.

As posições dos aminoácidos formadores do colágeno são determinadas no momento da formação da molécula, sendo as posições relativas dos mesmos fixas.

Desta forma as posições dos ácidos, glutâmico e aspártico, podem ser identificadas permitindo a interpretação de que os grupos carboxílicos dos mesmos estão envolvidos no curtimento ao cromo. A **Figura 2.4** representa a interação entre o agente curtente sulfato básico de cromo com as fibras de colagênio.

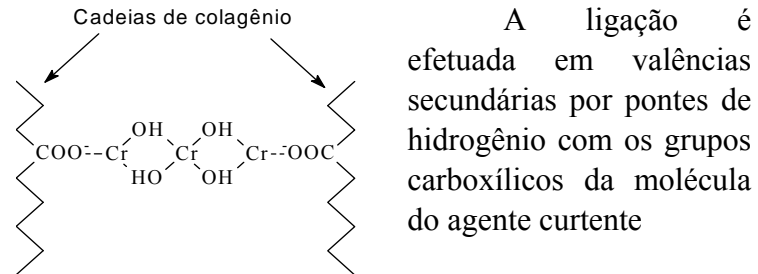


Figura 2.4: Reação do complexo de cromo com a proteína

Fonte: Aquim (2004)

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

2.4. Operações de acabamento de couros

A partir da obtenção do couro curtido, as etapas que se seguem compreendem as fases de acabamento molhado (neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe) e acabamento final, que, em linhas gerais, são tratamentos complementares que objetivam um incremento das propriedades associadas à aparência e aspecto final ao couro.

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

O acabamento final descreve uma série de processos e operações que incrementam as propriedades e a aparência do couro, tornando-o ao final um material exclusivo. Nesta etapa, é aplicada uma série de produtos sobre a superfície (flor) por meio de pistolas e equipamentos especiais com a finalidade de melhorar o aspecto, servir de proteção e conferir características superficiais de toque aos artigos finais (BASF, 2004).

2.5. Resíduos sólidos do processamento

Detentor de um dos maiores rebanhos bovinos do mundo, o Brasil também ocupa lugar de destaque na produção mundial de couros: 5º produtor de couros bovinos, atrás dos EUA, Rússia, Índia e Argentina, com cerca de 33 milhões de couros, representando 10 a 11% da produção mundial (SANTOS *et. al.*, 2001).

O Brasil passou a ser importante exportador de couros na década de 1990. Em 2004, a produção total do país foi de cerca de 36,5 milhões de couros, sendo que aproximadamente 26,2 milhões de couros foram exportados, representando 64,6% da produção. Os principais destinos foram Itália, China, Hong Kong e Estados Unidos, nesta ordem (CICB/AICSUL, 2007).

De acordo com os dados do Guia Brasileiro do Couro de 2005, a produção mundial de couros tem crescido quase regularmente passando de 291,40 milhões de peles em 1990 para 323,29 milhões de peles em 2001. No Brasil a produção de couros, em idêntico período, passou de 22,00 milhões para 33,50 milhões de peles, com um incremento da ordem de 52 %. Ainda segundo os dados do Guia Brasileiros do Couro, 802 é o número de estabelecimentos de curtimento e outras preparações do couro no ano 2000.

O setor coureiro gera uma substancial quantidade de resíduos. Valores da ordem de 50% em massa de pele são perdidos na forma de recortes, serragem e aparas, caracterizando uma grande quantidade de efluentes líquidos e de resíduos sólidos (BAZJA *et al.*, 2000). O *status* de setor industrial com um dos maiores potenciais poluidores trouxe aos empresários e profissionais do ramo um novo e severo desafio.

O relatório da FEPAM sobre Geração de Resíduos Sólidos Industriais, do ano de 2003 no estado do Rio Grande do Sul mostra que 1,13 milhões toneladas/ano de resíduos sólidos estão distribuídos entre os 16 setores industriais inventariados. Dentre estes, só o setor do couro contribui com 243,88 mil toneladas, sendo que 120,17 mil toneladas (49,27%) de resíduo Classe I (resíduos sólidos perigosos ou que apresentam risco à saúde do homem e meio ambiente). Tais valores confirmam ser o setor o maior gerador de resíduos sólidos perigosos dentre os inventariados e o quarto em produção total. De acordo com o mesmo relatório, apenas 3% dos resíduos sólidos perigosos gerados são reaproveitados e/ou reciclados no estado e não cita a fração referente aos resíduos não-perigosos.

Dentro do processo produtivo do couro podem-se destacar os seguintes resíduos sólidos como sendo os de maior geração: aparas caleadas e não caleadas, carnaças, farelo do rebaixamento, aparas curtidas e lodos dos sistemas de tratamento de efluentes líquidos.

A **Tabela 2.1** traz um resumo dos principais resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro e suas quantidades, de acordo com diversos autores.

Tabela 2.1: Resíduos sólidos gerados no processo produtivo do couro de acordo com diversos autores

Tipo de Resíduo	Quantidade Gerada (kg resíduo/ton pele salgada)		
	Class e Maia (1994)	Buljan (2000)	Stoop (2003)
Aparas não Caleiradas	40	-	120
Aparas Caleiradas	80	155	-
Carnaça (do pré-descarne e descarne)	150	300	75
Serragem de Rebaixadeira	100	-	102
Pó de lixadeira	2	-	2,5
Aparas de couro semi-acabado e acabado	30	59	36

Além dos resíduos supracitados, gerados no decorrer do processo produtivo, existem ainda os lodos das estações de tratamento de efluentes líquidos, também gerados em quantidades expressivas. Tal geração é da ordem de 100 a 200 kg de matéria seca por tonelada de pele salgada processada. Considerando-se concentração típica de 2% de matéria seca para lodos das saídas dos decantadores primário e secundário da ETE, isto significa, em média, cerca de 7500 kg lodo / t pele salgada ou 500 kg lodo / t pele salgada, se desaguado até 30% de matéria seca (CETESB, 2005).

2.5.1. Tipos e quantificação de resíduos não-curtidos

Segundo Aquim (2004), as quantidades de resíduos sólidos gerados no pré-descarne são de 6 kg de tecido subcutâneo por 26 kg de pele salgada. O tecido subcutâneo possui aproximadamente 80% de água e a fração seca é composta por 50% de proteína, 35% de gorduras e 15% de minerais (CLASS e MAIA, 1994).

Os resíduos gerados após as etapas de depilação/caleiro de peles submetidas aos procedimentos de descarne, divisão e recorte, são a carnaça caleirada (restos de tecido subcutâneo não retirado no pré-descarne), recortes (partes que não interessam ao curtidor, tais como testa, cabeça, garras, rabo, rebarbas de carnaça) e recortes de raspa que não possuem espessura suficiente para a confecção de camurça. Estes rejeitos podem ter uma composição bastante variável em função dos pré-tratamentos realizados nas operações anteriores.

Como um resultado do processo de conservação das peles, os resíduos contêm uma grande quantidade de substâncias minerais tais como sais de cálcio e sódio que devem ser removidos no princípio do processamento dos subprodutos. Além da água presente, os constituintes do resíduo são proteínas (35-60% em base seca) e gorduras (BAJZA, 2001).

Buljan (2000) cita que a carnaça resultante do processo de descarte contém uma grande quantidade de água, próxima de 80%, sendo os demais componentes o colagênio, sais e gorduras totais, em quantidades de 24%, 24% e 12%, respectivamente. O teor de água presente nestes rejeitos é alto em função do objetivo da etapa anterior (depilação/caleiro) que se destina à destruição, através do emprego de produtos químicos, do pêlo, da epiderme da pele e inchamento da estrutura fibrilar com água.

Ainda segundo Buljan (2000), a geração de resíduos totais após as operações de descarte e divisão é da ordem de 555 kg por 1000 kg de pele salgada ou por 1500 kg de pele depilada/caleirada.

O trabalho realizado por Simeonova (1996) mostra que um curtume com capacidade de produção de 100 toneladas diárias de pele verde produz cerca de 30 toneladas de resíduo de descarte a cada dia e isto leva à criação de sérios problemas de caráter ambiental.

2.5.2. Alternativas para a utilização dos subprodutos (resíduos)

Os subprodutos da indústria curtidora podem ser processados de maneira a obter-se uma série de artigos tais como, adesivos, gelatina, couros aglomerados, óleos e produtos para alimentação animal (ossos para cães). Outros usos estão em desenvolvimento, como os casos de colagênio para cosméticos e hidrolisados de proteína tanto para alimentação animal quanto humana. Algumas dessas aplicações possuem sérias limitações quando considerados certos aproveitamentos (em alimentos, por exemplo) em função da dificuldade na identificação da sua procedência e controle sanitário.

A gordura separada dos resíduos de pré-descarte e descarte pode ser utilizada pelo próprio curtume como insumo para a elaboração de *lickers* (produtos comerciais contendo misturas de materiais graxos) empregados na etapa de engraxe dos couros ou para outros fins, como a fabricação de sabões. A carnaça também tem potencial para uso na fabricação de cola de origem animal ou ainda de ração animal, pelos seus teores de gordura e de proteína.

De todos os resíduos sólidos não curtidos, os resíduos de re-descarte (aparas caleadas) são, sem dúvida, os que representam a mais ampla gama de aproveitamento industrial e atualmente têm sido empregados em larga escala na fabricação de gelatina e ossos para cachorro.

2.6. Óleos e gorduras na pele

A pele vacum apresenta em geral baixa percentagem de gordura, a qual se situa entre 0,5 e 2%. No entanto, a raça, alimentação e as condições climáticas podem fazer variar este percentual (HOINACKI *et. al.*, 1994).

A diferença entre os óleos e gorduras presentes na pele está nos seus pontos de fusão, ou seja, os óleos são líquidos, enquanto que as gorduras são sólidas a temperatura ambiente. Óleos e gorduras naturais são ésteres; produtos da reação entre o glicerol e três cadeias de ácidos carboxílicos graxos (ácidos de cadeias longas).

A molécula base de óleos e gorduras é o triglicerídeo (**Figura 2.6**) que, de acordo com sua origem, é classificado com sendo de origem animal ou vegetal. Tal diferenciação, porém, serve somente para efeitos de diferenciação da origem, uma vez que, quimicamente, não há entre eles diferenças funcionais. Na constituição dos óleos e gorduras, tanto de origem animal quanto vegetal, estão presentes os mesmos ácidos graxos, sendo verificada apenas uma distribuição diferenciada entre as frações dos ácidos presentes.

No caso dos triglicerídeos (triacilgliceróis) os três grupos encontram-se esterificados, de maneira diferente dos ésteres parciais, nos quais apenas um ou dois grupos hidroxila estão em forma de ésteres (mais conhecidos como mono e diglicerídeos). A posição em que estão posicionados os ácidos graxos ligados ao glicerol é designada por α , α' e β , sendo α e α' as posições externas e β a posição interna (**Figura 2.5**).

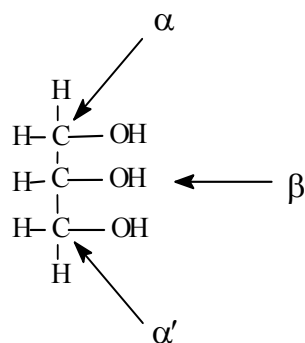


Figura 2.5: Posições relativas dos ácidos graxos ligados ao glicerol

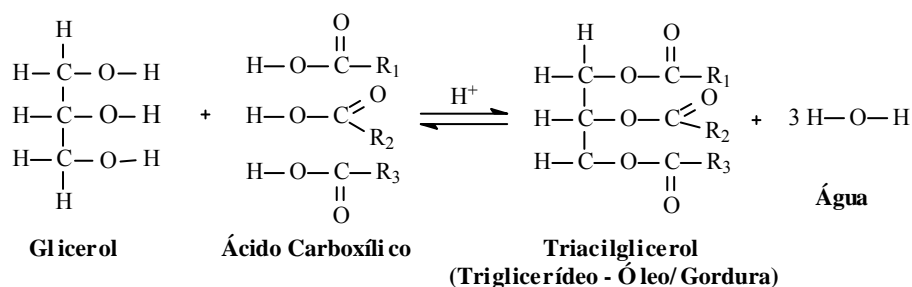


Figura 2.6: Reação de formação de triglicerídeo

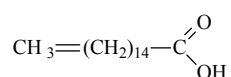
Pode-se observar que praticamente todos os óleos naturais contêm ácidos graxos com número de carbonos próximo. No caso, ácidos saturados de cadeia curta, C-6, C-8 e C-10 que estão presentes em óleos de coco, palmeira e gordura do leite, além de ácidos graxos, C-12 (ác. Láurico e laurólêico), que pode ser observado em óleo de espermacete. Os ácidos saturados C-16 e C-18 são encontrados em frações elevadas em gorduras animais e em muitos dos óleos vegetais (THORSTENSEN, 1969).

Os ácidos graxos mais abundantes nos glicerídeos naturais são: palmítico, esteárico oléico e linoleico. Os glicerídeos de origem vegetal têm uma proporção alta de ácidos insaturados. As graxas e leite possuem grande quantidade de ácidos de cadeia mais curta (C-4 a C-10). Os glicerídeos de origem animal terrestre apresentam um elevado conteúdo de ácido oléico seguido de ácidos palmítico e esteárico, enquanto os de origem animal marinho contêm uma alta proporção de ácidos poli-insaturados (COT *et al.*, 1991).

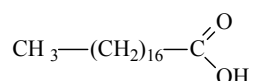
É importante salientar que no caso da gordura de suínos a estrutura dos glicerídeos é inversa à das demais substâncias graxas e óleos de origem animal. Nesse caso as posições α e α' estão ocupadas por ácidos graxos saturados e a posição interna por ácidos graxos insaturados (BAILEY, 1979).

Segundo Wist e Schmidt (1992), as graxas nas peles são muito variadas na sua composição química em função do tipo de animal, sua alimentação e clima, sendo basicamente compostas por: glicerídeos (50%), fosfatídeos (20%), ésteres de ceras (10%), ácidos graxos (10%) e estearinas (1%). Os glicerídeos, ésteres de ácidos graxos, são na sua maioria triglicerídeos dos ácidos palmítico, esteárico e oléico (**Figura 2.7**).

Ácido Palmítico (C₁₆)



Ácido Esteárico (C₁₈)



Ácido Oleico (C₁₈, insaturado)

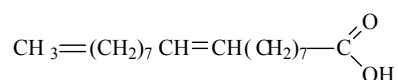


Figura 2.7: Principais ácidos graxos presentes na pele *vacum*

De acordo com Sonntag (1979), a gordura presente na pele bovina apresenta uma composição bastante variável com relação às quantidades de ácidos graxos. As quantidades relativas dos ácidos presentes são apresentadas na **Tabela 2.2**.

Tabela 2.2: Principais ácidos graxos presentes na gordura bovina

ÁCIDO GRAXO (%)	COMPOSIÇÃO (% EM MASSA)
ÁCIDO MIRÍSTICO	6,3
ÁCIDO PALMÍTICO	27,4
ÁCIDO ESTEÁRICO	14,1
ÁCIDO OLÉICO	49,6
ÁCIDO LINOLÉICO	2,5

Fonte: Bailey's Industrial Oil And Fat Products (1979)

2.7. Engraxe de couros

A principal finalidade do processo de engraxe é conferir a maciez desejada ao couro, lubrificando os elementos estruturais de colagênio. O engraxe é realizado por meio do emprego de formulações de graxas e óleos naturais e sintéticos em dispersões aquosas. As substâncias de engraxe adicionadas ao couro são depositadas sobre os elementos de colagênio, revestindo-os. Em consequência do efeito do lubrificante ocorre a diminuição do atrito entre as fibras e fibrilas e com isso, obtém-se a maciez, flexibilidade e tato suave. A característica quebradiça das fibras diminui e aumentam as resistências à tração e a força de alongamento à ruptura. São alteradas as propriedades relacionadas a umectabilidade e permeabilidade do couro frente à água. Tais processos de engraxe são realizados com a finalidade de atender a especificações dos artigos finais (GUTTERRES, 2003).

2.7.1. Emulsões de engraxe

No decorrer da operação de engraxe ocorrem dois fenômenos físico-químicos: a difusão (ou penetração) e fixação dos óleos aplicados ao couro. A fim de otimizar a penetração dos óleos de engraxe, os mesmos devem ser emulsionados em água, considerada o veículo para a penetração na matriz de fibras. O efeito das condições de tensão superficial e capilaridade do couro promovem a difusão dos óleos até o interior das fibras (HEIDEMANN, 1993).

De acordo com Santos *et al.* (2005), óleos auto-emulsificantes existem em duas categorias: sulfatados e sulfitados. Os óleos sulfatados são alterados quimicamente através do emprego de ácido sulfúrico, responsável pela inserção de um grupo funcional que possui afinidade com as fibras curtidas de colagênio. Óleos sulfitados,

caracterizados pela formação de partículas muito pequenas e grande capacidade de estabelecer ligações, são empregados normalmente como emulgadores. O emprego de óleos crus é possível, apesar da sua insolubilidade, em função da sua afinidade com as frações sulfatadas e sulfatadas dos *lickers* de engraxe. Ambos, sulfatados e sulfitados têm características aniônicas e reagem com os grupos amino do colagênio.

2.7.2. Processo de engraxe

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

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

O atravessamento do licker de engraxe depende basicamente de dois parâmetros: pH e temperatura. Para couros curtidos ao cromo a temperatura deve ser inferior a 60° C. Por motivos de economia de energia são empregadas, preferencialmente, baixas temperaturas, contudo este método necessita que os óleos sejam emulsionáveis e estáveis em tais temperaturas. No caso do emprego de engraxantes aniônicos em couros curtidos ao cromo, melhores atravessamentos são obtidos com pH superior a 4,5, porém nestes casos o esgotamento dos banhos é bastante diminuído. Em valores mais baixos, é possível que se obtenha um melhor esgotamento. Contudo, esta condição favorece um engraxe superficial dos couros (JOHN, 1998).

Quanto aos diversos tipos de agentes engraxantes, a classificação mais usual é a que diz respeito ao tipo de modificação química realizada sobre a matéria-prima original. Esta classificação distingue os diferentes óleos da seguinte forma: óleos sulfatados, sulfitados, clorados, sulfoclorados, epoxidados, entre outros.

2.7.3. Eflorescências graxas

As eflorescências graxas, sério problema de qualidade estética de couros acabados se devem à presença de materiais graxos sólidos à temperatura ambiente. De acordo com John (1998), o fenômeno ocorre geralmente em couros curtidos ao cromo e

se apresenta como uma camada branca muito fina na forma de um véu esbranquiçado ou de manchas, parcialmente distribuídas ou em toda a superfície do couro.

A queda da temperatura após o engraxe dos couros permite a cristalização dos materiais graxos à medida que ocorre a diminuição da temperatura. A matéria graxa cristalizada é, então, levada à superfície do couro movida por gradientes de umidade. No caso de couros não neutralizados profundamente, ação de bactérias e fungos, também podem levar a formação de eflorescências.

Segundo Hoinacki (1994), os materiais graxos podem provir de graxas naturais ou dos óleos e graxas utilizadas no processo de engraxe do couro. Existe ainda a possibilidade de que os produtos de acabamento possam conter ácidos graxos na sua composição, os quais posteriormente migram para a superfície.

Uma forma simples de diferenciar as eflorescências graxas de erupções salinas pode ser feita através do aquecimento da superfície do couro por uma chama, a graxa funde e a eflorescência desaparece.

Os principais causadores de eflorescências são os ácidos palmítico e/ou esteárico. Óleos de engraxe de origem animal e/ou vegetal podem conter frações de ácidos graxos saturados causadores do problema, em maior ou menor quantidade. Variações de temperatura e umidade favorecem a fusão e migração destes compostos saturados para a superfície do couro, onde cristalizam. Assim, surge a preocupação com a eficiência na separação dos óleos que compõem a gordura natural, pois tal fenômeno caracteriza-se como um dos maiores vilões no que diz respeito aos requisitos de qualidade dos couros acabados.

2.8. Processamento de óleos naturais

Considerados recursos naturais renováveis, os óleos possuem diversas aplicações nas diferentes partes do mundo, sendo que, fora poucas aplicações bastante específicas, nas quais os óleos têm emprego imediato após sua extração, óleos e gorduras de origem natural, seja vegetal ou animal, necessitam de algum tipo de processamento ou refino antes de sua comercialização. Visando obter um produto com propriedades específicas à sua utilização, os óleos crus passam por diferentes formas de processamento nas quais são retirados componentes indesejados e concentrados em seus componentes de interesse.

Após o refino, os óleos são modificados de forma a obter-se um produto com as propriedades físicas e químicas desejadas. Em certos casos faz-se necessária a mistura de diversos óleos de forma a atingir tais características. O grau de saturação pode ser alterado através de hidrogenação das ligações duplas das cadeias carbônicas além do emprego de lipases em dispersões de solventes orgânicos para a promoção de hidrólise e interesterificação em reações visando à modificação dos óleos (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

O processamento de óleos e gorduras naturais é de grande importância em todo o mundo com as mais diversas matérias-primas, produtos e operações unitárias envolvidos. Tais processos demandam grandes quantidades de energia e acabam por gerar volumes significativos de efluentes líquidos e resíduos sólidos.

2.8.1. Matérias-primas

Os óleos naturais são constituintes essenciais de todas as plantas e animais e estão amplamente distribuídos na natureza. Praticamente todas as espécies de seres vivos produzem alguma classe de óleo durante o seu ciclo vital. Porém, as plantas e/ou animais produtores de óleos em quantidades significativas e com características desejáveis para a composição de produtos comercializáveis são relativamente escassas em número (BAILEY, 1979).

A maior fonte de óleos é constituída pelas sementes de plantas anuais, tais como linho, soja, algodão, etc. Algumas destas plantas, em especial as variedades oleaginosas do linho, são cultivadas apenas para obtenção de óleos. Outras, como a soja, são cultivadas não apenas para a extração de óleos, mas também como fonte de alimento. Em alguns casos de plantas oleaginosas, como são os casos do algodão e milho, o óleo é meramente um subproduto da colheita, que é realizada com outra finalidade principal.

Uma segunda fonte de óleos vegetais é constituída por certas árvores produtoras de frutos oleaginosos. Entre elas estão o coqueiro, a palmeira e a oliveira, como as mais importantes. Os óleos de oliva e de palma são obtidos a partir da polpa do fruto e não da semente, como seria de se esperar.

As gorduras de animais terrestres procedem quase totalmente de três classes de animais domésticos: suínos, ovinos e bovinos. Existem outros animais, tais como galinhas, criadas em grande número, que têm corpo pequeno e são consumidos sem os seus tecidos gordurosos, que são separados para a obtenção de graxa. Existem ainda os óleos de pescado, que procedem principalmente dos peixes menores como a sardinha e o arenque. O óleo de pescado, diferentemente do de animais terrestres, não é um subproduto da indústria da carne, é extraído da carcaça inteira do animal.

2.8.2. Extração

O primeiro estágio de processamento de óleos naturais é a extração da matéria graxa contida nos grãos, polpa, peixes ou animais terrestres. A escolha do melhor método de extração depende do teor inicial de óleo contido no material *in-natura*. Se o teor de óleo estiver acima de 20% (maioria das sementes de oleaginosas), a extração mecânica geralmente é viável. Para casos de percentuais inferiores a 20% de óleo (semente de soja) e tortas de prensa (resíduo após extração por prensagem) é empregada extração por solvente. Gorduras vegetais (manteiga de cacau e óleo de coco) são semi-sólidas à temperatura ambiente devido a seu grau mais elevado de saturação comparado aos óleos vegetais e, conseqüentemente, necessitam de aquecimento antes da prensagem.

Segundo Snape e Nakajima (1996), um solvente ideal para a extração de óleos vegetais deve, necessariamente, ser barato, reutilizável, de baixa toxicidade (ou seja, apropriado para a indústria alimentícia) e de alta solubilidade em óleos vegetais. A maioria dos processos de extração de óleos vegetais faz uso de hexano como solvente, apesar de ser altamente inflamável e possuir severas restrições quanto a emissões atmosféricas e de contato humano. O hexano empregado comercialmente é uma mistura de hidrocarbonetos, fração parafínica clara que consiste principalmente no hexano e metil-pentano, e é de origem petroquímica.

Devido ao elevado valor comercial dos óleos vegetais, não existem fábricas que possam sobreviver sem dispor de instalações de extração por solvente. A torta que deixa a prensa, onde o óleo é extraído mecanicamente, é submetida ao contato com o solvente, que dissolve o óleo residual. Após a recuperação do solvente em processos de destilação multi-estágio, o óleo obtido é misturado ao extraído por prensagem. Após, a mistura é submetida à filtração para eliminar impurezas advindas da extração mecânica como restos de polpa da semente. Por fim a torta contendo menos de 1% de óleo é submetida a uma moagem e em seguida é ensacada (MORETTO e FETT, 1998).

Ainda segundo Snape e Nakajima (1996), uma planta típica de extração, utilizando a tecnologia convencional, é capaz de processar 1000 toneladas de soja por dia, gerando 169 toneladas do óleo vegetal cru, 7 toneladas de lecitina, 80 toneladas de rejeito e entre 600 e 800 toneladas de resíduo (farelo de soja), dependendo do índice de proteína.

Conforme Shreve e Brink (1997), a qualidade de gorduras e óleos de origem animal foi bastante melhorada pelo processamento químico, que teve início há tempos pela hidrogenação e foi intensificado, nos dias de hoje, através da interesterificação e isomerização. Dentre os principais óleos dessa origem estão o óleo de mocotó, de baleia, de fígado de bacalhau, de fígado de tubarão, de peixe e de banha suína.

A extração de óleos de origem animal é realizada, geralmente, por cozimento a vapor por curto intervalo de tempo, separados por decantação e/ou centrifugação e congelados. Algumas das etapas do processamento são semelhantes às empregadas nos óleos vegetais como, por exemplo, o refino e alvejamento. Esses óleos são matérias-primas para outras conversões químicas destinadas a produção de sabões e detergentes, obtenção de banhas e outras gorduras e óleos destinados à alimentação. São largamente utilizados em tintas, como lubrificantes, na fabricação de couros e sabões finos.

Segundo Norris (1979), é possível que sejam utilizados sistemas de extração com solvente, porém no caso de empreendimentos de pequeno e médio porte os custos operacionais e de segurança tornam o processo inviável economicamente.

2.8.3. Refino

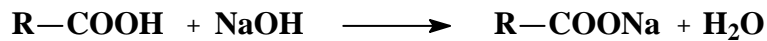
O refino de óleos de origem vegetal ou animal pode ser definido como um conjunto de processos que visam transformar as matérias-primas brutas em óleos comestíveis ou com características físicas específicas para sua utilização futura. Embora existam usos nos quais os óleos sejam empregados na forma bruta, sem refino, a grande maioria dos óleos e gorduras comercializáveis é submetida a esses processos buscando melhorias na aparência, odor e sabor, através da remoção dos seguintes componentes, segundo Moretto e Fett (1998):

- Substâncias coloidais, proteínas, fosfatídeos, produtos da sua decomposição;
- Ácidos graxos livres e seus sais, ácidos graxos oxidados, lactonas, acetais e polímeros;
- Corantes tais como: clorofilas, xantofilas, carotenóides;
- Substâncias voláteis tais como hidrocarbonetos, álcoois, aldeídos, cetonas e ésteres de baixo peso molecular;
- Substâncias inorgânicas tais como: sais de cálcio e outros metais, silicatos, fosfatos e outros;
- Umidade.

O trabalho realizado por Grunennvaldt *et al.* (2005) teve como objetivo a purificação de óleos de pescado removendo os componentes não triacilgliceróis que afetam a estabilidade do produto de maneira adversa, conferindo ao óleo melhores características. Mesmo tratando-se de um óleo de origem animal, o refino foi realizado de forma análoga a processos de refino para óleos de origem vegetal, incluindo as etapas de degomagem, neutralização e lavagem, clarificação e desodorização.

Dois são os métodos mais largamente difundidos e utilizados no refino de óleos e sua escolha é feita de acordo com as características da matéria-prima: refino físico e refino químico. O refino químico envolve a adição de uma solução de hidróxido de sódio ao óleo cru para que ocorra neutralização e precipitação dos ácidos graxos livres na forma de sabões (**Figura 2.8**). O sabão formado é removido pela adição de água quente e centrifugação subsequente. A desvantagem desse processo é a perda de quantidades significativas de triglicerídeos devido a sua saponificação. Frequentemente esse processo resulta ser inviável economicamente em vista da alta fração de ácidos livres. Óleos tais como o de farelo de arroz podem ter uma fração de ácidos graxos livres na ordem de até 40%. O refino físico oferece uma alternativa viável para óleos crus com concentrações de ácidos livres elevadas e concentrações baixas de fosfolípidos como, por exemplo, o óleo de palma. Nesse processo faz-se uso de vapor

que é percolado através do óleo fazendo com que os ácidos graxos livres sejam volatilizados sem que ocorram perdas consideráveis de triglicerídeos.



Neutralização (álcali) → formação de sabões (solúveis em água) → retirados por centrifugação

Figura 2.8: Reação de neutralização dos ácidos graxos livres.

Conforme Oliveira (2001), na realização do refino químico a solução aquosa de NaOH em óleo forma um sistema óleo-água-sabão. Tal sistema leva à formação de emulsificantes capazes de solubilizar parte do material neutro ocasionando perdas de matéria-prima. Além disso, essa etapa merece atenção especial, pois pode ocorrer saponificação indesejável de triglicerídeos e conseqüente perda de material neutro produzindo mono-glicerídeos e/ou di-glicerídeos, como ilustrado na **Figura 2.9**.

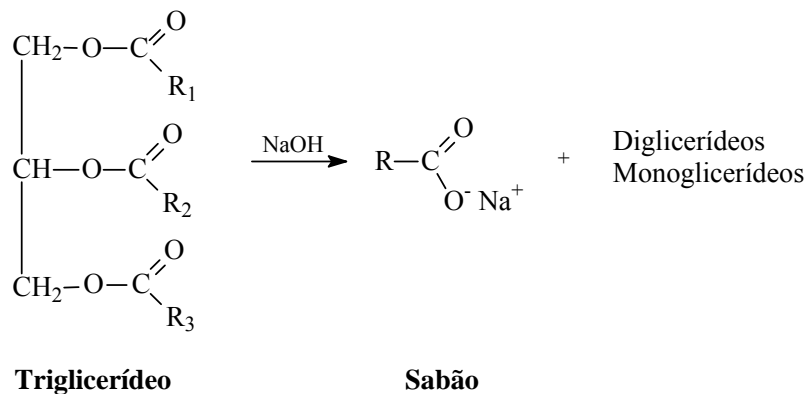


Figura 2.9: Reação de hidrólise do triglicerídeo

A etapa seguinte, o branqueamento, destina-se à remoção de compostos coloridos visando obter-se não somente uma cor aceitável, mas também melhorar a sua estabilidade e o sabor. O óleo é aquecido aproximadamente a 100°C e é colocado em contato com terras diatomáceas e/ou carbono ativado descolorando-se. A temperatura a ser empregada depende acima de tudo do óleo a ser branqueado, 82-104°C são empregadas para as gorduras animais e alguns óleos vegetais, porém, condições mais extremas de 163°C são necessárias para o óleo de palma. O processo de branqueamento remove também pequenas quantidades de sabões ou de ácidos graxos livres remanescentes. A produção de 10 toneladas de óleo refinado requer aproximadamente 40 kg de terra diatomácea, o que caracteriza um dos custos principais do processamento (SNAPE e NAKAJIMA, 1996).

Para a obtenção de óleos de qualidade superior, tais como óleos comestíveis de baixo ponto de turvação, oleínas com alto índice de Iodo e ácido oléico, faz-se necessária a remoção de triglicerídeos saturados e ceras. O fracionamento é uma forma de processamento no qual os triacilgliceróis que compõem certo óleo são separados em frações de ponto de fusão e composições diferenciadas. O processo de fracionamento via “Winterização” busca separar aqueles triacilgliceróis de mais alto ponto de fusão (causadores de turvação), baseado na sua precipitação sob a forma de cristais, em

condições de temperatura e tempo específicas. O processo é uma verdadeira cristalização fracionada, na qual três fatores, temperatura, tempo e agitação, têm fundamental importância sobre a natureza e formação dos cristais (CUNHA *et al.*, 2002).

As temperaturas finais do fracionamento variam entre 5 e 10°C, de acordo com a necessidade e os períodos de tempo de até 24h. Após, a mistura é filtrada ou centrifugada a fim de separar as fases formadas. O percentual de triacilgliceróis saturados presente em óleos crus é altamente variável dependendo da origem. Bailey (1979) cita valores de percentuais de ácidos graxos saturados em gorduras suínas da ordem de 36,1 a 41,5% e em gorduras bovinas na ordem de 47,8 a 71,6% em massa.

O estágio final do processamento de óleos é a desodorização. Esse processo é realizado pelo emprego de vapor buscando eliminar substâncias capazes de conferir sabor e odores aos óleos. Realiza-se uma destilação na qual os compostos indesejados são retirados do óleo (de baixa volatilidade) em temperaturas que não ofereçam risco de degradação. A aplicação de pressões reduzidas no decorrer da operação protege o óleo aquecido da oxidação atmosférica, previne a ocorrência hidrólise pela presença de água e reduz consideravelmente a quantidade de vapor requerida.

Os compostos removidos através da desodorização são, em sua maioria, aldeídos, cetonas, álcoois e hidrocarbonetos gerados por decomposição térmica de peróxidos e pigmentos. As concentrações desses compostos minoritários são normalmente inferiores a 1000 ppm antes da desodorização, sendo que após o processo devem atingir valores a níveis de 1 a 30 ppm (NORRIS, 1979).

2.8.4. Processamento químico de óleos para engraxe de couros

O trabalho realizado por Graffunder (2003), apresenta a estrutura química dos materiais utilizados no engraxe de couros, bem como a sua evolução de acordo com as demandas da indústria curtidora. As primeiras substâncias utilizadas na emulsificação de óleos foram os sabões; óleos sulfatados foram desenvolvidos nos anos 50 e são largamente utilizados, devido à capacidade de conferir maciez, toque e firmeza de flor; nos anos 80, surgiram novos produtos sintéticos.

As principais alterações químicas realizadas em óleos de origem natural buscando sua adequação às características desejadas no engraxe de couro são: sulfonação, sulfatação, reações de interesterificação e transesterificação, sulfitação, alcanolamidas, sulfosuccinatos e ésteres fosfóricos.

As modificações de compostos graxos visam o aumento da compatibilidade com a água. Isso significa basicamente produzir materiais com propriedades surfactantes. As modificações de triglicerídeos baseiam-se em reações químicas com os grupos hidroxila e/ou duplas ligações de seus ácidos graxos formadores. As reações anteriormente citadas são apresentadas a seguir, ilustrando a sofisticação das técnicas utilizadas

industrialmente com a finalidade de ajustar as propriedades dos *lickers* de engraxe as qualidades exigidas pelos produtores de artigos de couro.

Sulfatação: Os termos sulfatação e sulfonação não têm o mesmo significado. No caso do processo de sulfatação, um éster sulfúrico é formado, sendo que no caso da sulfonação um ácido sulfônico é formado. Óleos passíveis de sulfatação apresentam índice de Iodo entre 40 e 160. No caso de óleos com índice inferior a 40 tem-se baixa taxa de reação, enquanto no caso de matérias-primas com índice de Iodo superior a 160 corre-se o risco de ocorrer oxidação e polimerização (KEENAN, 1978).

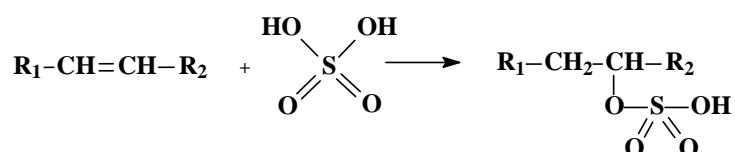


Figura 2.10: Reação de sulfatação de um ácido graxo

Em alguns casos, nos quais existe a presença de hidroxí-ácidos (por exemplo, ácido ricinoleico, ácido-12-hidroxi oléico), podem ocorrer reações de esterificação envolvendo o grupo OH.

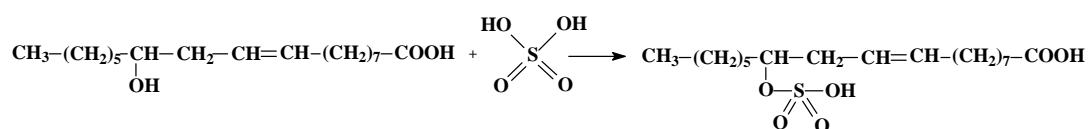


Figura 2.11: Reação de sulfatação de um hidroxí-ácido

Dependendo do processo, um óleo sulfatado pode apresentar glicerídeos sulfatados, sabões, ácidos graxos livres, bem como matéria-prima não transformada.

Sulfonação: A sulfonação é realizada através da adição de ácido clorossulfônico ou gás SO₃ em meio ácido (ácido sulfúrico). Essa reação ocorre apenas na parte saturada da cadeia carbônica e somente em condições severas de sulfonação. Uma grande variedade de condições é observada nesse processo em relação ao tipo e concentração dos agentes sulfonantes, além da possibilidade da utilização de solventes, modificações de temperatura, tempos de reação e modos de operação das misturas de reação (HEIDEMANN, 1993).

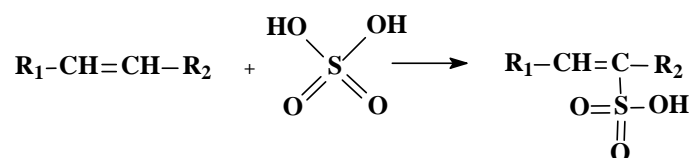


Figura 2.12: Reação de sulfonação de um ácido graxo

Em temperaturas inferiores a 35°C é possível que ocorra a reação envolvendo ligações C – S, na qual o carbono da molécula do ácido graxo é atacado pelo grupo sulfônico (-SO₂OH). Assim, parte das moléculas do óleo pode ser sulfonada durante um processo simples de sulfatação, envolvendo apenas a adição de ácido sulfúrico.

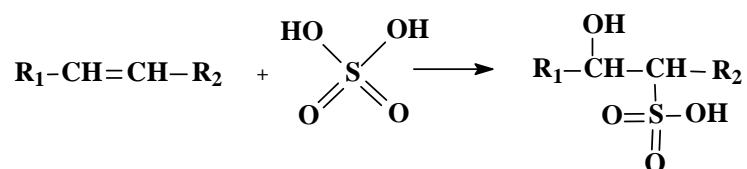


Figura 2.13: Reação de sulfonação de um ácido graxo

Sulfitação: Óleos sulfitados são obtidos por uma oxidação complementada pela reação com soluções concentradas de sulfito de sódio. Assim, numa primeira etapa os óleos são oxidados a temperaturas de 65 a 75°C, convertendo as estruturas com ligações duplas em estruturas epóxi:

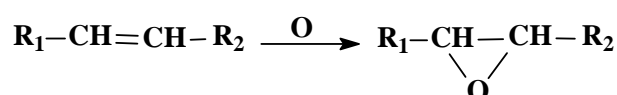


Figura 2.14: Reação de oxidação de um ácido graxo

Numa segunda etapa, os óleos oxidados reagem com uma solução concentrada de bissulfito de sódio, formando os óleos sulfitados.

O processo de sulfitação, ao contrário da sulfatação, não causa considerável hidrólise de triglicerídeos. Devido ao exposto acima, os óleos sulfitados estão isentos de sabões e ácidos graxos livres, sendo a possibilidade de formação de sabões de cromo no decorrer dos processos em curtume, praticamente eliminada.

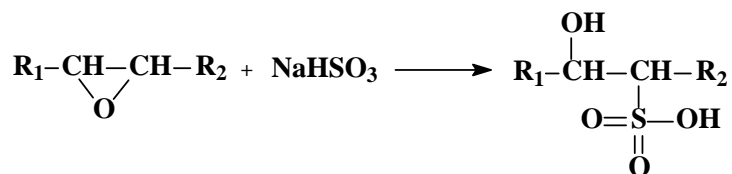


Figura 2.15: Reação de sulfitação de um ácido graxo

Por serem obtidos pelo processo de sulfitação, estes óleos são denominados óleos sulfitados, apesar de apresentarem estrutura sulfonada (HOINACKI, 1989).

Amidação: Este tipo de alteração é realizada mediante a condensação de uma alcanolamina (monoetanolamina, dietanolamina) e um ácido carboxílico de cadeia saturada. Graffunder (2003) cita que suas características físicas as enquadram na classificação de tensoativos e, geralmente, apresentam-se como ceras sólidas ou líquidos viscosos e sua coloração é bastante variada, sendo muito dependente de seus materiais de síntese. As alcanolamidas, após sua síntese, apresentam uma série de impurezas, como ésteres da amina e ésteres e/ou diésteres da amida.

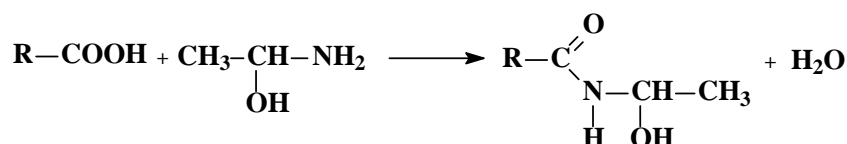


Figura 2.16: Reação de condensação na formação de uma alcanolamida

Sulfosuccinação: Muito difundidos, os sulfosuccinatos, são sintetizados pela adição de bissulfito de sódio a ésteres derivados de diferentes álcoois com variados comprimentos de cadeia. São ótimos emulsificantes quando possuem cadeias carbônicas curtas e podem agir como lubrificantes quando derivados de álcoois de cadeias longas.

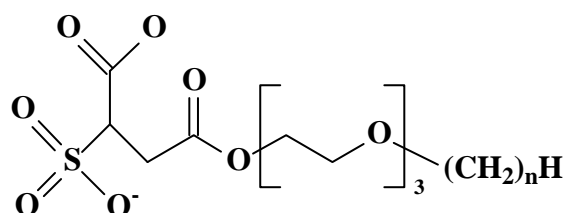


Figura 2.17: Conformação molecular geral de um sulfosuccinato

Fosfatação: A fosfatação com pentóxido fosfórico pode ser utilizada na transformação de gorduras naturais, triglicerídios, álcoois graxos, hidrocarbonetos e olefinas. O alquilfosfato é produzido pela reação do álcool graxo com pentóxido fosfórico e subsequente neutralização com base orgânica ou inorgânica.

Os ésteres mono e dialquilfosfatos, assim como os sulfosuccinatos, são emulsificantes com certa capacidade de formação de complexos com metais, o que aumenta grandemente o seu poder de fixação sobre as fibras do couro.

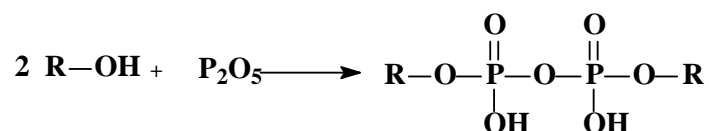
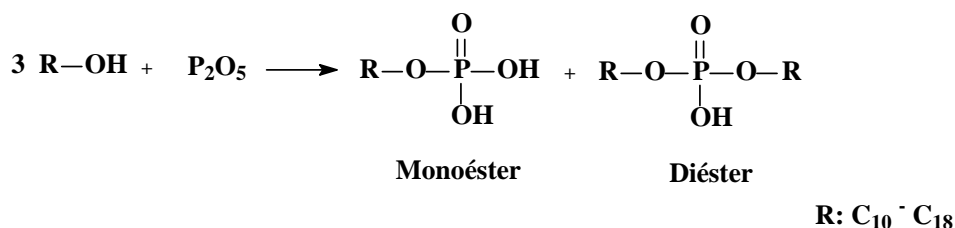


Figura 2.18: Reações envolvidas na síntese de ésteres fosfóricos

Esterificação com mono e/ou poliálcoois: A esterificação de ácidos graxos com álcoois de cadeia longa e/ou poliálcoois, visa a produção de produtos com baixa solubilidade, porém com propriedades emulsificantes capazes de formar emulsões contendo óleos neutros. O resultando destas reações é uma mistura de ésteres.

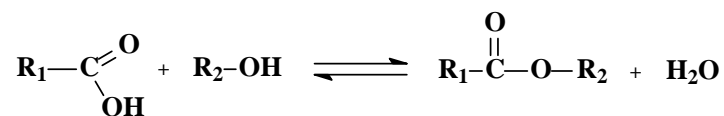


Figura 2.19: Reações esterificação de poliálcoois com ácidos graxos

Outros Materiais: Misturas de glicerídeos com altos graus de insaturação podem ainda sofrer uma série de complexas reações de oxidação e polimerização, visando à obtenção de produtos com diversas aplicações industriais. Dependendo da mistura de ácidos graxos, que constituem os glicerídeos, estes podem ser classificados como não secativos, semi-secativos e secativos de acordo com suas características. De forma geral essas características estão ligadas a facilidade com que esses óleos se oxidam e às características conferidas aos artigos de couro (REED *et al.*, 1966).

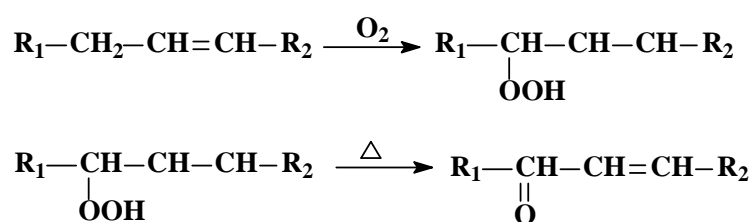


Figura 2.20: Reações de oxidação em glicerídeos com alto grau de insaturação

Observa-se que dentre as matérias-primas utilizadas na confecção de licores de engraxe existem os de origem fóssil, como frações alifáticas de cadeias carbônicas e olefinas, bem como ácidos graxos advindos da quebra de triglicerídeos, álcoois graxos e seus ésteres metílicos. A necessidade de serem modificadas quimicamente antes de sua utilização em curtumes faz com que tais compostos sejam geralmente chamados de “óleos sintéticos”, porém, este termo não é necessariamente correto, visto que são orgânicos, de origem diversa e podem conter frações de materiais graxos vegetais e/ou animais. Segundo Heidemann (1993), aproximadamente 50% de todos os produtos empregados no engraxe de couros são baseados nessas substâncias.

2.9. Planejamento de experimentos

A metodologia conhecida como Planejamento de Experimentos foi introduzida por Fischer em 1935 e inicialmente aplicada a experimentos de agricultura. Posteriormente essa metodologia difundiu-se aos campos da Agronomia, Biologia, Engenharia Química, Engenharia Industrial e Engenharia de Qualidade. Atualmente, projeto de experimentos têm sido aplicados em todas as áreas do conhecimento com claros benefícios em termos de otimização de tempo destinado a experimentações.

A utilização de metodologias estatísticas auxilia na identificação da forma com que as variações quantitativas nas variáveis de resposta estão relacionadas às demais variáveis de processo, ou seja, associadas à variação nos parâmetros de processo ou unicamente ao erro experimental. Outro benefício bastante claro é a obtenção do maior número possível de informações com um número mínimo de experimentos.

Segundo Rodrigues e Iemma (2006), a maneira mais comumente empregada na avaliação da influência de um fator sobre variável de resposta é a variação de um dos fatores fixando os demais, a partir do momento em que se identifica o valor ótimo para aquele fator, passa-se ao próximo. A dificuldade encontrada nessa metodologia de execução dos experimentos baseia-se na possibilidade de existência de uma inter-relação entre os fatores considerados. Portanto, para que haja a possibilidade de quantificação das interações entre os fatores, devem-se variar todos ao mesmo tempo.

Um experimento planejado consiste em uma seqüência de ensaios de forma a traduzir os objetivos pré-estabelecidos pelo pesquisador da forma mais objetiva possível. São planejados mudanças ou estímulos deliberados nas variáveis de processo (variáveis de entrada) de forma que seja possível a identificação e quantificação de seus efeitos nas variáveis de resposta (ou de saída).

A escolha das variáveis apropriadas é um aspecto central do projeto no sentido amplo. A natureza das medidas, avaliação de sua amplitude frente ao erro e os tipos diferentes de variáveis passíveis de medição e suas finalidades são questões centrais. Variáveis intermediárias têm utilidades diferenciadas, pois permitem uma avaliação prévia do processo e fornecem informações relacionadas ao comportamento da resposta. Outros pontos a serem levados em consideração são: a identificação e minimização de fatores não controláveis e a possibilidade da coleta de respostas preliminares quando a resposta primária demande um tempo longo para sua obtenção (Cox e Reid, 2000).

O método fatorial pode ser usado na definição da influência dos parâmetros de estudo sobre a variável resposta, ou seja, um Planejamento Fatorial Completo permite que este objetivo seja alcançado com a realização do menor número de experimentos possível. Os mesmos devem ser organizados em uma matriz experimental, a fim de garantir que as informações obtidas sejam confiáveis e que os recursos disponíveis para a experimentação sejam bem utilizados (MONTGOMERY, 1991).

No caso de uma descrição mais detalhada, pode-se empregar a modelagem por mínimos quadrados, obtendo-se um modelo empírico do sistema. Para o caso de otimizar o sistema, ou seja, maximizar ou minimizar algum tipo de resposta, aplica-se a metodologia de superfícies de resposta, também baseada na modelagem por mínimos quadrados.

As definições dos termos utilizados em planejamento de experimentos, segundo Ribeiro (1995) são as seguintes:

- Características de qualidade: características do produto que o cliente percebe como importantes;
- Variáveis de resposta: são as variáveis escolhidas para quantificar as características de qualidade de interesse, são os resultados de um sistema de medição, registradas após a realização do ensaio;

- Parâmetros de processo: são as variáveis do processo de produção ou da composição de um produto que podem ser controladas e que tenham efeito sobre as variáveis de resposta. Estes se dividem em fatores controláveis e fatores constantes;
- Fatores controláveis: é o subconjunto dos parâmetros de processo que são eleitos para serem ensaiados a vários níveis no experimento. São as variáveis mensuráveis, controláveis e, se espera que tenham influência sobre as variáveis de resposta;
- Fatores constantes: é o subconjunto dos parâmetros de processo que não serão estudados no experimento, sendo mantidos constantes com o objetivo de reduzir o tamanho do experimento ou do erro experimental;
- Fatores não controláveis (ruído): são as variáveis que não podem ser controladas durante a execução dos experimentos, mas podem interferir nos resultados. Esses fatores são os responsáveis pelo erro experimental (variabilidade).
- Tratamento ou ensaio: é a combinação dos fatores controláveis realizada no decorrer do experimento;
- Repetição: realização de mais de um ensaio sob as mesmas condições experimentais. A repetição permite obter a variabilidade da variável de resposta devida ao erro experimental. Se um fator tem um efeito significativo, este efeito deve ser muito maior que a magnitude do erro experimental.
- Aleatorizar: consiste na realização dos ensaios ao acaso quanto à ordem. Isso permite que os efeitos dos fatores de ruído presentes no experimento sejam distribuídos, evitando possíveis confusões na avaliação das intensidades de cada efeito.

2.9.1. Passos no projeto de experimentos

Para a correta execução de um projeto de experimentos, devem-se seguir alguns passos. De acordo com Ribeiro (1995) e Flores (1998), o roteiro a ser seguido é o seguinte:

1. Estabelecimento do problema: na primeira etapa é feita a definição dos objetivos, que podem ser, por exemplo, a diminuição de custos, ou aumento da qualidade do produto.

2. Formulação das hipóteses: é feito um *brainstorming* a fim de levantar a maior quantidade possível de informações.

3. Planejamento do experimento Escolha das variáveis de resposta+.

- Identificação dos fatores controláveis e dos fatores fixos;
- Definição do intervalo de variação e do número de níveis para cada fator controlável;
- Identificação das restrições experimentais;
- Escolha das técnicas experimentais;
- Escolha do modelo estatístico;
- Planejamento final do ensaio: definindo o procedimento e a ordem de execução dos ensaios. É importante a aleatorização dos ensaios para minimizar o efeito dos fatores não controláveis ou ruídos, que são os principais responsáveis pelo erro experimental.

4. Coleta de dados: realização do experimento.

5. Análise estatística: tabelas e testes de significância.

6. Análise técnica e tomada de decisão.

7. Verificação dos resultados.

8. Conclusões finais e recomendações.

2.9.2. Planejamento fatorial 2^k

O planejamento de experimento 2^k envolve k fatores (variáveis controladas), cada um deles possui dois níveis diferentes (dois valores).

Visando reduzir tempo e dinheiro gasto com experimentos, as repetições podem ser realizadas em apenas um ponto. Para um planejamento 2^k , caso as repetições forem realizadas no ponto central (média entre o nível alto e baixo para cada fator), é possível obter-se, além da variância do erro experimental, a informação se os valores experimentais seguem um modelo linear. Caso o valor da variável de resposta no ponto central seja igual à média dos valores das respostas no nível alto e baixo (-1 e +1), é possível o ajuste de um modelo. Caso o modelo não apresente comportamento linear, deve-se aumentar o número de níveis, já que dois níveis possibilitam apenas o ajuste linear.

No procedimento de otimização, a primeira etapa consiste em identificar uma função matemática que modele a variação das respostas em função da variação dos

fatores investigados. Nesta análise supõe-se que a resposta y possa ser representada por uma função polinomial dos fatores controláveis x_1, x_2, \dots, x_k . A primeira função utilizada para se aproximar ao conjunto de resultados é o polinômio de primeira ordem, onde se verifica se a variação da resposta é bem modelada por uma superfície plana.

Porém, se o teste estatístico demonstrar que o modelo linear não satisfaz as condições de operação do sistema devido à existência de uma curvatura na superfície de resposta, pode-se aproximar o conjunto de resultados a uma função representada por um polinômio de ordem mais alta como um modelo de segunda ordem.

2.9.3. Planejamento composto central

Com o objetivo de obter uma maior eficiência determinação dos coeficientes dos modelos, utiliza-se um projeto experimental denominado de Projeto de Superfície de Resposta.

Portanto, para o ajuste de modelos lineares, utiliza-se a classe de experimentos 2^k com bastante eficiência e para o ajuste de modelos quadráticos a técnica mais recomendada é a do Projeto Composto de Segunda Ordem, por ter como base um projeto 2^k , exigir um número pequeno de experimentos e poder contemplar blocagem, rotacionalidade e ortogonalidade. A classe de planejamento rotável mais usada para ajustar o modelo de segunda ordem é o Planejamento Composto Central.

Em geral, um planejamento composto central para k fatores, devidamente codificados como (x_1, \dots, x_k) , é formado de três partes:

1. Uma parte chamada de fatorial (ou cúbica), contendo um total de n_{fat} pontos de coordenadas $x_i = -1$ ou $x_i = +1$, para todos os $i = 1, \dots, k$;
2. Uma parte axial (ou em estrela), formada por $n_{ax} = 2^k$ pontos com todas as coordenadas nulas exceto uma, que é igual ao valor a (ou $-a$);
3. Um total de n_{centr} ensaios realizados no ponto central, onde $x_1 = \dots x_k = 0$.

Para realizar um planejamento composto central é necessário definir como será cada uma dessas três partes. É preciso decidir quantos e quais serão os pontos cúbicos, qual o valor de a , e quantas repetições serão feitas no ponto central.

Os 2^k pontos axiais, são localizados em $(\pm a_1, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm a_1, 0, \dots, 0)$, $(0, 0, \pm a_1, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm a_1)$, sendo que a_1 é dado pela equação (3.1).

$$a = \sqrt{2^k} \quad (2.1)$$

Uma propriedade importante para os experimentos utilizados para o ajuste de modelos de superfície de resposta é a rotacionalidade, pois o modelo ajustado estima a

variável resposta com igual precisão em todos os pontos da região experimental que estejam à mesma distância do centro do planejamento. O planejamento de segunda ordem deve exigir rotabilidade, ou seja, a variância deve ser a mesma para todos os pontos equidistantes do centro do planejamento, portanto a variância da resposta predita é constante na esfera. Um planejamento composto central é rotacional dependendo da escolha do α , o valor do mesmo depende do número de pontos da porção fatorial do planejamento (**equação 2.1**).

Para um planejamento composto central para 3 fatores os pontos cúbicos são idênticos aos de um planejamento fatorial de dois níveis. As repetições no ponto central têm duas finalidades: fornecer uma medida do erro puro e estabilizar a variância da resposta prevista.

Para estabilizar a variância, uma regra prática é fazer de 3 a 5 ensaios repetidos se a estiver próximo de k , e somente um ou dois a mais se estiver perto de 1. Para obter uma estimativa do erro, sabe-se que quanto mais repetições melhor.

Cunha *et al.* (2002) fez uso da metodologia de planejamento experimental fatorial para análise do processo de “winterização” de óleos de pescado visando a sua separação em frações com pontos de fusão e composições diferenciadas. Os fatores definidos para o estudo foram: agitação no pré-resfriamento, agitação na cristalização e taxa de resfriamento na cristalização, todos a dois níveis, caracterizando um planejamento fatorial do tipo 2^3 . Foram realizadas réplicas dos experimentos e réplicas de cada resposta obtida, a fim de verificar a variabilidade devido ao erro experimental durante a execução dos ensaios e na obtenção da resposta. Através da Análise de Variância pôde-se determinar a significância dos fatores de estudos na resposta considerada e determinar a região de trabalho adequada, através da elaboração de Cubos de Resposta.

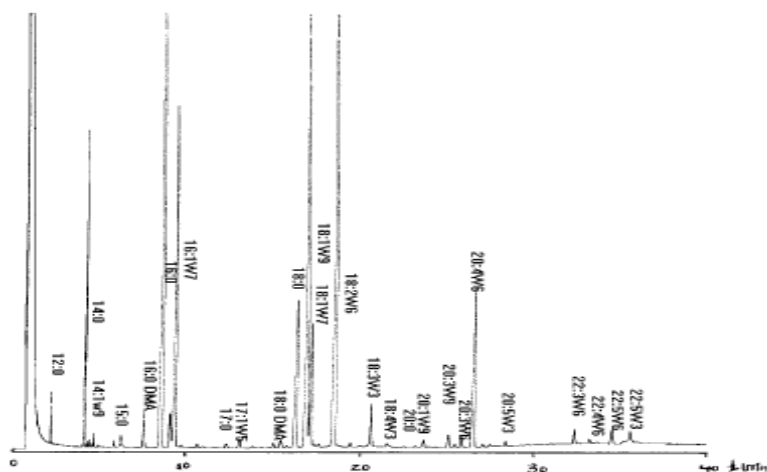
2.10. Cromatografia gasosa

A Cromatografia Gasosa é uma técnica de separação e análise de misturas formadas por substâncias voláteis. A amostra é vaporizada e introduzida em um fluxo de um gás adequado denominado de fase móvel ou gás de arraste. O fluxo de gás contendo a amostra vaporizada passa através de um tubo contendo a fase estacionária (coluna cromatográfica), onde ocorre a separação da mistura.

Trata-se, hoje, de uma técnica indispensável à pesquisa, desenvolvimento, ou simples controle de qualidade, em uma grande variedade de áreas da Ciência, como a Química, Medicina, a extração e prospecção de petróleo, o monitoramento de pesticidas e agrotóxicos, entre outras. De particular importância na rápida popularização da técnica encontra-se, sem dúvida, a simplicidade de uso, aplicabilidade a uma ampla gama de situações e substratos aliada a uma notável capacidade de separação, particularmente útil na abordagem de misturas complexas (PEREIRA e AQUINO, 1999).

A fase estacionária pode ser um sólido adsorvente ou, mais comumente, um filme líquido (líquido pouco volátil), suportado sobre um sólido inerte na forma de grânulos ou sobre a parede de um tubo de sílica fundida. Na cromatografia gasosa os dois fatores predominantes na separação dos constituintes de uma amostra são: a interação entre os componentes da amostra (quanto maior a interação dos constituintes com a fase estacionária, maior o tempo de retenção no interior da coluna) e a volatilidade (quanto mais volátil a substância, mais rapidamente ela é vaporizada e maior a sua velocidade de passagem pelo sistema).

As substâncias dissolvidas no gás de arraste e separadas no interior da coluna são analisadas continuamente ao final do sistema por um detector (dispositivo que gera um sinal elétrico proporcional à quantidade de material eluído). O registro do sinal elétrico em função do tempo é denominado cromatograma, um gráfico no qual as substâncias são observadas como picos de potencial, sendo as áreas proporcionais às frações mássicas dos componentes da mistura. A **Figura 2.20** apresenta um cromatograma típico de uma mistura de ésteres metílicos de ácidos graxos presentes no sebo bovino.



Detector de ionização em chama a 280°C; injetor split a 250°C, razão do split: 100:1; coluna capilar de sílica fundida, DB-WAX (30m, 0,30mm e 0,25µm), temperatura programada da coluna, 150°C por 11min subindo a 210°C numa razão de 3°C/min.

Figura 2.21: Cromatograma característico de ácidos graxos de gordura suína

Fonte: Bragagnolo e Rodriguez-Amaya (2002)

Segundo Moretto e Fett (1998), o método cromatográfico pode ser aplicado a misturas naturais e sintéticas de triglicerídeos e glicerídeos parciais, a ésteres de ácidos graxos e a componentes lipídicos menores que são voláteis sob as condições normalmente aplicáveis em cromatografia gasosa, sem sofrerem decomposição, podendo ser convertidos a derivados voláteis ou pirolisados de maneira reprodutível.

2.10.1. Injetores

Em um cromatógrafo gasoso a seção do equipamento responsável pela introdução da amostra no sistema, denomina-se injetor. Trata-se de um receptáculo conectado à coluna cromatográfica e à alimentação de gás de arraste no qual a amostra é inserida e volatilizada.

O injetor contém um orifício com um septo, geralmente de borracha de silicone, no qual as amostras na forma líquida ou gasosa são injetadas pelo emprego de microseringas. A temperatura do injetor deve situar-se acima do ponto de ebulição dos compostos presentes na amostra, a fim de que ocorra uma volatilização completa e instantânea dos mesmos, ou seja, a injeção deve aproximar-se ao máximo da forma de pulso a fim de evitar o alargamento dos picos de detecção. Caso a temperatura empregada seja excessivamente alta é possível que ocorra a decomposição da amostra.

As quantidades de amostra a serem injetadas na coluna dependem do tipo de coluna e do detector a ser empregado. No caso de colunas empacotadas são utilizados, tipicamente, volumes de 0,1 a 3,0 μl de amostra líquida. Caso sejam injetados volumes mais elevados a qualidade de injeção pode ser comprometida pelo alargamento dos picos ou pela saturação da coluna cromatográfica.

Para a cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR), os volumes de injeção devem ser da ordem de nanolitros. Entretanto, em virtude da dificuldade de medir volumes tão pequenos com boa precisão, injetores são comumente dotados de "divisores de fluxo" os quais permitem que apenas uma fração do volume injetado (tipicamente entre 1/10 e 1/300) chegue à coluna, sendo o restante descartado (sistema "split/splitless").

Injetores típicos possuem temperatura programável, ou seja, aquecimento e resfriamento programável da câmara de vaporização. Tal recurso permite grandes benefícios no que se refere a separação de misturas contendo compostos com diferenças significativas em termos de temperatura de ebulição.

2.10.2. Colunas cromatográficas

Na cromatografia gasosa o elemento responsável pela separação dos componentes da amostra é a coluna, na qual está suportada a fase estacionária. Existem duas geometrias básicas de colunas, a saber: colunas empacotadas (ou recheadas) e; colunas capilares.

Em colunas capilares a fase estacionária é depositada na forma de um filme delgado sobre a superfície interna de um tubo capilar feito de aço, vidro ou sílica fundida. Sua principal vantagem sobre as colunas empacotadas é que, pelo fato de serem tubos muito finos, podem-se confeccionar colunas de comprimentos bastante longos. Tendo em vista que um maior comprimento representa um maior número de pratos teóricos de equilíbrio, colunas capilares apresentam uma maior eficiência de

separação frente a colunas empacotadas. Em geral são encontradas colunas de 5 até 100 m de comprimento, sendo que a sílica fundida é atualmente o material preferido pelas suas características de flexibilidade e estabilidade química.

As características construtivas mais importantes no caso de colunas capilares são: o diâmetro interno e a espessura do filme da fase estacionária. Quanto menor o diâmetro da coluna, maior a sua eficiência, porém, colunas muito finas suportam filmes menos espessos de fase estacionária, tornando-as menos seletivas. Tipicamente, os diâmetros internos variam entre 0,1 e 0,5 mm. Via de regra, fases estacionárias com estruturas similares às da amostra dissolverão melhor seus constituintes, provendo melhor seletividade e separação. Fases polares têm maior afinidade com compostos polares, fases menos polares possuem menor afinidade e a separação é dada basicamente por diferenças nas temperaturas de ebulição dos componentes.

Nas colunas empacotadas, a fase estacionária é depositada sob a forma de um filme fino e uniforme sobre partículas de um suporte adequado. O suporte deve ser um sólido poroso com grande área superficial, inerte e de boa resistência mecânica. O tamanho das partículas e dos poros deve ser o mais uniforme possível. O material mais empregado como suporte é a diatomita, terras diatomáceas, compostos principalmente de SiO₂ amorfa e traços de óxidos metálicos. Muitas vezes, o material é submetido a tratamentos químicos a fim de diminuir a sua atividade superficial, tornando-o inerte.

As dimensões das colunas empacotadas é bastante variável. Tipicamente são utilizadas colunas com diâmetros internos de 1 a 4 mm e comprimentos de 1 a 3 m. O aumento do comprimento da coluna permite uma maior eficiência de separação, entretanto, o tempo de análise é afetado sobremaneira. Colunas muito longas oferecem uma resistência muito alta à passagem do gás de arraste, exigindo pressões excessivamente altas.

2.10.3. Detectores

Os detectores são dispositivos capazes de indicar e quantificar os compostos formadores da amostra complexa e separados pela coluna. Existe uma diversa gama de detectores com propriedades diferenciadas e que vêm sendo descritos e utilizados em cromatografia gasosa. Existem, entretanto, algumas características básicas comuns para descrição do seu desempenho:

Seletividade: Existem detectores que apresentam resposta para qualquer substância diferente do gás de arraste. Tais detectores são chamados universais. Porém, em sua maioria, os detectores apresentam respostas de amplitude satisfatória somente a compostos que contenham um determinado tipo de estrutura e/ou elemento químico em sua estrutura (detectores específicos). Entre estes dois extremos, certos detectores respondem a determinadas classes de compostos (detectores seletivos);

Ruído: São oscilações do sinal de resposta, observados na linha base do cromatograma (resposta do detector para o gás de arraste unicamente). Suas causas

podem ser variadas e tem sua origem em problemas eletrônicos, impurezas e sujeiras nos gases e no detector. Por melhor que seja o funcionamento do sistema, o ruído está sempre presente;

Tipo de Resposta: Refere-se ao tipo de sinal apresentado pelo detector. O sinal pode apresentar-se como sendo proporcional à concentração de soluto na corrente de gás, ou em outros casos, proporcional à taxa mássica de entrada de soluto no detector. Tal comportamento é dependente mecanismo de funcionamento de cada detector especificamente;

Quantidade Mínima Detectável (QMD): Está relacionada à quantidade mínima de um composto suficiente para gerar um sinal com intensidade de duas vezes o valor do ruído. É uma característica intrínseca do detector e quanto menor o valor da QMD, mais sensível será o detector;

Fator de Resposta: Refere-se à intensidade do sinal gerado por uma determinada massa de soluto. Depende do detector em questão e do composto estudado. Pode ser visualizado como a inclinação da reta que correlaciona o sinal de resposta com a concentração de um soluto numa curva de calibração. Maiores fatores de resposta pressupõem uma análise quantitativa mais confiável;

Faixa Linear Dinâmica: Caracteriza-se pela região na qual o fator de resposta mantém-se constante frente a variações na concentração do soluto, ou seja, a curva de calibração mantém-se linear.

Os dois detectores mais comumente empregados em cromatografia gasosa são: o Detector por Condutividade Térmica (TCD) e o Detector por Ionização em Chama (FID).

2.10.4. Análises quantitativas

O cromatograma gerado em uma análise cromatográfica pode ser empregado na avaliação qualitativa a fim de identificar e verificar a presença ou não de compostos capazes de ser separados pela coluna empregada. A identificação de compostos é possível apenas quando a amostra possui compostos conhecidos ou seus homólogos, uma vez que a mesma é realizada baseada em tempos de retenção conhecidos, determinados com auxílio de padrões. No caso de misturas complexas, com presença de mais de um composto com o mesmo tempo de retenção recomenda-se a separação ou utilização de outra fase estacionária (MORETTO e FETT, 1998).

O princípio básico da quantificação é a proporcionalidade entre as áreas dos picos registradas no cromatograma e a concentração do composto presente na amostra. Desta forma, é fundamental que a medida das áreas dos picos seja a mais exata e reprodutível possível, a fim de garantir a confiabilidade da análise.

A determinação das áreas dos picos pode ser realizada de forma manual ou através de integradores eletrônicos. No caso do procedimento manual a área dos picos pode ser determinada planimetricamente ou por triangulação. O procedimento mais adotado nesse caso consiste em supor que o pico cromatográfico se aproxima de um triângulo isósceles. Faz-se a medida da altura do pico (h) e a sua largura de base (w_b) ou à meia-altura (w_h), e calcula-se a área pelas fórmulas usadas para cálculo de área de triângulo:

$$A = \frac{h \cdot w_b}{2} \quad \text{ou} \quad A = h \cdot w_h \quad (2.2)$$

A conveniência da utilização uma ou outra forma é dependente da largura do pico e de sua assimetria. Em casos em que os picos sejam estreitos e simétricos é possível a substituição da área pela altura do pico como uma boa aproximação.

Integradores eletrônicos são dispositivos baseados em microprocessadores que coletam o sinal cromatográfico, digitalizam-no, detectam a presença de picos e calculam a sua área. Integradores são muito mais precisos e rápidos que qualquer método manual de medida, desde que empregados convenientemente.

Independentemente da maneira empregada na medição das áreas dos picos, o procedimento usual em uma análise quantitativa por cromatografia gasosa envolve a obtenção do cromatograma da amostra, a medida da área dos picos de interesse e o cálculo da concentração correspondente a cada um dos compostos presentes. O cálculo das concentrações deve ser realizado pelo emprego de uma curva de calibração na qual é observada a correlação entre a área do pico e a concentração do composto na amostra. A curva de calibração deve ser obtida através de análises cromatográficas de padrões contendo concentrações conhecidas dos compostos de interesse. Para cada composto deve ser construída uma curva de calibração específica, uma vez que a resposta do detector nem sempre é a mesma para diferentes substâncias.

O esquema geral proposto acima é denominado padronização externa. Em função da dificuldade de obtenção de uma boa reprodutibilidade entre diversas corridas cromatográficas o mesmo é recomendado juntamente com repetições dos pontos visando à diminuição da imprecisão e inexatidão. Com a finalidade de contornar tais problemas, pode-se usar o método chamado de padronização interna. Este procedimento consiste na adição uma quantidade conhecida de um composto que seja separável dos componentes da amostra (padrão interno). Sendo a concentração do padrão interno igual em todas as soluções, tanto de amostras quanto de soluções padrão, a área do pico correspondente deve ser sempre a mesma. Este comportamento permite a correção dos picos referentes à amostra e padrões a partir da área correspondente ao padrão interno, eliminando interferências diversas advindas de deficiências na injeção das soluções.

2.10.5. Análises de triglicerídeos

Os glicerídeos constituem o que se chama de lipídios neutros. Este grupo de substâncias é formado por uma grande quantidade de espécies que diferem em suas propriedades químicas, porém possuem características físicas bastante parecidas. Tais compostos não contêm grupos polares ionizáveis e, portanto, são solúveis em solventes apolares e seu comportamento em cromatografia apresenta uma resolução superior à dos lipídios chamados polares.

A cromatografia, como técnica analítica aplicada a triglicerídeos, foi desenvolvida principalmente para caracterização de adulterações de óleos utilizados na indústria alimentícia, devido a fatores econômicos. Por exemplo, a adulteração intencional de azeite de oliva por adição de óleo de soja (que possui um menor valor agregado). Existem vários métodos físico-químicos para determinar as propriedades dos óleos, mas a complexidade das amostras dificulta o reconhecimento e quantificação de possíveis adulterações (PEREIRA e AQUINO, 1999).

Segundo Sleeter (1985), a análise cromatográfica com a finalidade de determinar a composição de óleos de acordo com os seus triglicerídeos formadores pode ser empregada no monitoramento de processos de fracionamento, transesterificação, e mistura de óleos. Os procedimentos mais comuns adotam colunas capilares para a separação das misturas complexas, sendo que o material mais utilizado na confecção das colunas é a sílica fundida, tendo como fase estacionária um filme líquido delgado de dimetil-polisiloxano. A detecção e quantificação das espécies é obtida por ionização de chama (FID), cuja célula é disposta de forma transversal ao fluxo de gás.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Este capítulo destina-se à descrição dos métodos empregados no desenvolvimento do trabalho de pesquisa, bem como à descrição dos processos em estudo, resíduos, materiais, metodologias analíticas e processos experimentais envolvidos.

Este trabalho é parte integrante de um projeto de pesquisa vinculado ao Edital CNPQ/CT-AGRO, intitulado “Obtenção de Produtos de Óleo e Proteína a partir de Resíduos de Processamento de Peles”. Os experimentos foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente da UFRGS e a coleta de dados em escala industrial foi realizada junto ao Curtume Bender S.A. e Anabe Comércio de Couros e Rep. Ltda., localizados na cidade de Estância Velha - RS. A primeira é uma empresa de curtimento de peles salgadas/verdes até couro acabado e a segunda é uma empresa que dispõe de uma refinaria de sebo bovino. Tendo em vista a relevância do tema para a indústria curtidora, por motivos que serão explicitados no decorrer do texto, optou-se pelo estudo mais aprofundado dos processos de recuperação dos materiais graxos presentes nos resíduos de pré-descarne, para utilização como fonte de matéria-prima para indústrias produtoras de óleos engraxantes para couro. A necessidade da caracterização dos resíduos, da avaliação das práticas correntes na indústria de refino e do desenvolvimento de uma metodologia analítica específica para a análise dos produtos, levou a um volume de dados para elaboração da dissertação de mestrado.

O método de trabalho pode ser visualizado mais facilmente pelo elenco dos quatro itens estudados (**Figura 3.1**): 1) caracterização das correntes de entrada e saída das etapas do processo tomado como estudo de caso; 2) identificação dos pontos passíveis de melhoria; 3) trabalhos experimentais visando a determinação dos parâmetros mais adequados para as operações; 4) desenvolvimento de uma metodologia analítica específica para o monitoramento da qualidade dos produtos, por cromatografia.

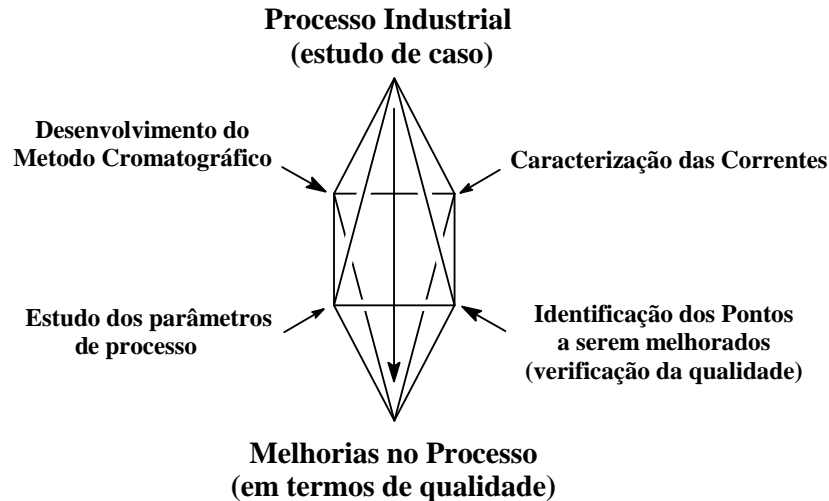


Figura 3.1: Desenvolvimento do trabalho

A **Figura 3.2** apresenta um fluxograma com o resumo dos processos e das atividades desenvolvidas, ressaltando as contribuições para a área de conhecimento nos aspectos em elucidar e fornecer dados referentes às operações necessárias à execução do processo de produção de oleína, a partir de resíduos de pré-descarne de peles bovinas.

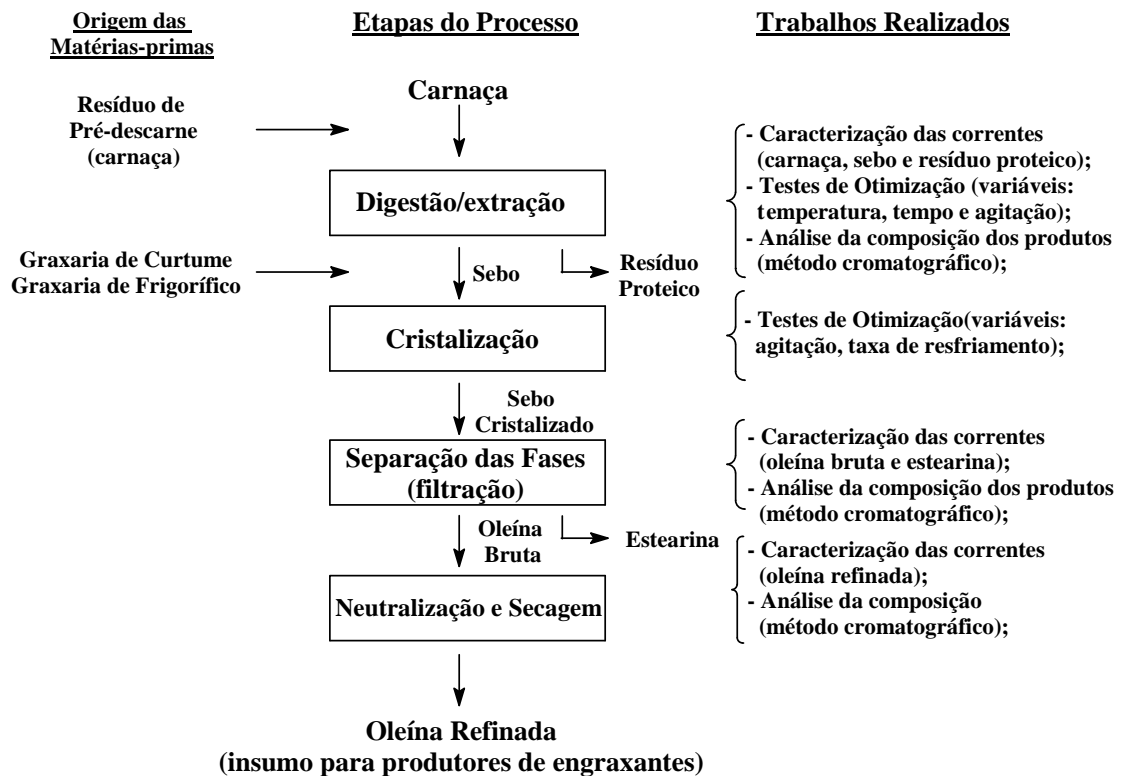


Figura 3.2: Fluxograma simplificado do processo

3.1. Descrição do processo de produção de oleína

O processo de beneficiamento dos rejeitos do pré-descarne inicia-se pela extração dos materiais graxos. Este processo é realizado mediante digestão da estrutura fibrosa do tecido subcutâneo (hidrólise do colagênio contido na carnaça) através de seu aquecimento no interior de um vaso pressurizado (autoclave com pressões de operação entre 4 – 6 kgf/cm²) e parcial emulsão dos constituintes. A seguir, a massa digerida passa por uma peneira e a fase fluida é bombeada para o interior de um tanque de separação.

A porção retida na peneira (descartada) constitui o rejeito protéico, nele estão contidos os restos de proteína colagênica hidrolisada na extração/digestão, restos de pêlo, sal de conservação das peles e demais impurezas e sujidades presentes no resíduo de pré-descarne.

Os tempos de processo usualmente utilizados na etapa de extração/digestão variam entre 30 e 90 minutos, de acordo com a pressão do vapor disponível na empresa. A interdependência existente entre a pressão do vapor disponível e tempo de processo é crítica, visto que tanto altas temperaturas como tempos elevados de processamento podem levar à degradação dos triglicerídeos formadores dos óleos.

Na fase fluida, formada pelo material graxo de interesse emulsionado em água, conduzida para o tanque de separação (tanque agitado, **Figura 3.3**) é realizada a quebra da emulsão mediante adição de uma solução de cloreto de sódio. Após a formação das duas fases, uma superior formada pela mistura de materiais graxos (sebo) e uma inferior aquosa, faz-se a purga da fase aquosa pela parte inferior do tanque. Os sólidos residuais e outros possíveis contaminantes solúveis são arrastados pela fração aquosa e são eliminados do processo.

O sebo obtido é formado pela mistura complexa de materiais graxos (triglicerídeos) constituídos de cadeias carbônicas saturadas e insaturadas, apresentando um aspecto pastoso no qual pode-se observar a suspensão de materiais sólidos no interior de uma massa fundida. A fração de matéria graxa sólida à temperatura ambiente (alto ponto de fusão) é denominada usualmente de estearina (triglicerídeos de cadeias saturadas), ao passo que a matéria graxa líquida à temperatura ambiente é denominada oleína (triglicerídeos de cadeias insaturadas).

A separação das frações de alto e baixo ponto de fusão contidas no sebo é efetuada através de cristalização fracionada, na qual os componentes saturados são cristalizados a temperaturas inferiores a 10°C e posteriormente são separados no interior de um filtro-prensa.

A cristalização fracionada é realizada a taxas de 0,3 a 0,5°C/hora, acarretando em tempos de cristalização que variam entre 15 e 18 horas. Este processo é crucial no que diz respeito à qualidade da oleína obtida (produto de baixo ponto de fusão): quanto

menor o tempo de cristalização, maiores taxas de queda de temperatura, maior o teor de ácidos graxos saturados presentes no produto final, principal característica de baixa qualidade da oleína refinada.

A fração composta por triglicerídeos saturados (estearina), retida no filtro, não sofre qualquer tratamento antes de sua comercialização para indústrias de sabão. Depois de retirada do filtro é apenas fundida a fim de permitir a sua embalagem em tonéis.

A fração não retida no filtro, composta por triglicerídeos insaturados (oleína) é coletada e conduzida para tanques providos de agitação nos quais são realizadas as demais operações de refino. Ao final do processamento são realizadas: a neutralização, a lavagem e a secagem da oleína. Tais procedimentos são adotados visando sua preparação para o processo químico de sulfatação, realizado posteriormente.

A **Figura 3.3** mostra um fluxograma simplificado dos processos de extração/digestão, separação e demais operações envolvidas no processo de refino dos óleos obtidos a partir do processamento dos resíduos de pré-descarne (carneça).

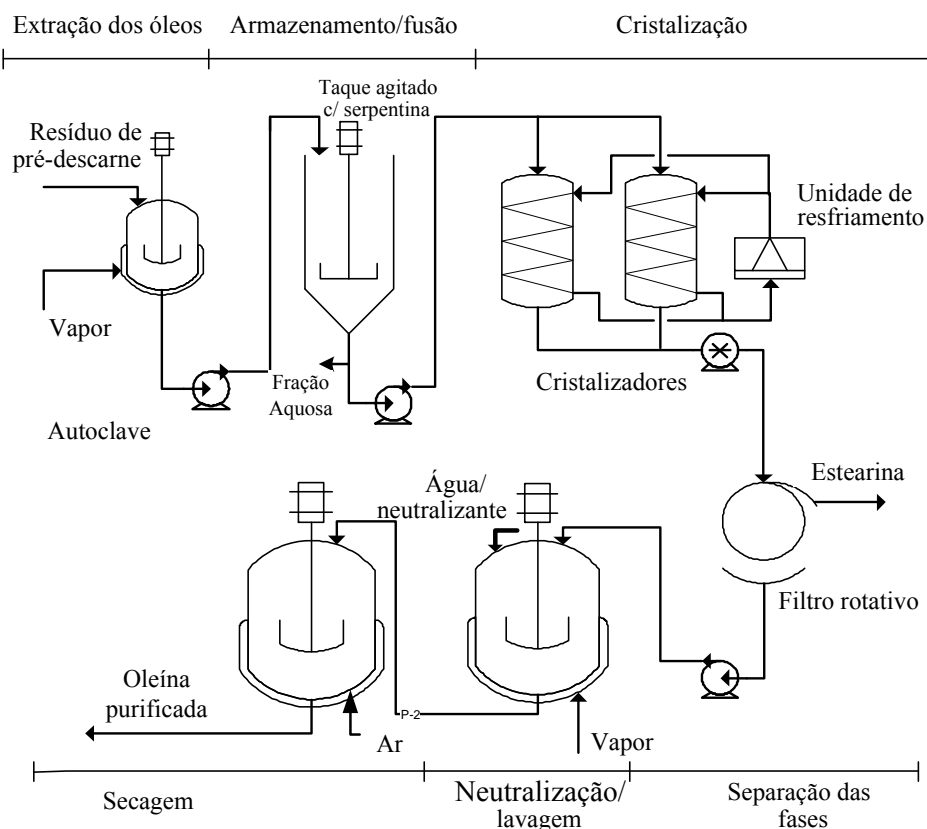


Figura 3.3: Processo de extração e separação dos óleos presentes nos resíduos de pré-descarne

A fração insaturada obtida após a separação no filtro-pressa (oleína bruta) representa aproximadamente 50% da massa inicial de sebo posta em processo, sendo que ao final são obtidos de 28 – 30% de oleína purificada.

O acompanhamento das atividades na planta industrial tomada como referência como estudo de caso teve como principais objetivos: reunir informações no sentido de avaliar a atual forma de processamento, conhecer as práticas relacionadas ao controle analítico de qualidade e avaliar o sistema de operação (atualmente 100% manual) e os controles analíticos dos processos.

Tais informações levaram à formulação do método de trabalho no que diz respeito à caracterização dos materiais envolvidos e às variáveis a serem otimizadas, bem como a maneira com que etapas intermediárias seriam capazes de fornecer informações relacionadas à qualidade dos produtos e eficiências de processo.

Portanto, os experimentos propostos tiveram como alvo o estudo não da viabilidade técnica do processo, porém de pesquisa e desenvolvimento de metodologias de análise capazes de avaliar as falhas apresentadas pelos procedimentos atualmente adotados, bem como técnicas de otimização visando a diminuição de perdas e de ganho em termos de qualidade dos produtos. Esses objetivos foram conduzidos através da aplicação de planejamentos experimentais específicos para cada uma das etapas (extração/digestão e fracionamento) e análise estatística dos dados coletados.

3.2. Materiais (matérias-primas e produtos)

Neste item, serão descritos os materiais alimentados/gerados em cada etapa de processamento. A tipificação dos resíduos estudados inclui a referência à classe das peles que dão origem ao resíduo e que constituem a matéria-prima básica da indústria curtidora. Além disso, são apresentados os materiais coletados nas empresas parceiras do projeto e utilizados na avaliação da planta em estudo. Os materiais e reagentes utilizados na execução das análises químicas estão descritos no Apêndice A.

3.2.1. Resíduo de pré-descarne (Carnaça)

O trabalho partiu da coleta de amostras do resíduo de pré-descarne (carnaça) junto ao curtume Bender S.A., que opera regularmente e utiliza em sua rotina de trabalho diversas fontes de matéria-prima (peles). A carnaça empregada nos experimentos refere-se a peles bovinas com peso médio entre 20 – 22 kg, com procedência variada, advinda de abatedouros situados no Rio Grande do Sul.

O material foi coletado imediatamente após a realização da etapa de pré-descarne, acondicionado em tambores plásticos de 20L e transportados até a universidade, onde foram conservados sob baixa temperatura pelo período máximo de duas semanas.

3.2.2. Sebo bovino (matéria graxa extraída dos resíduos)

Genericamente o termo sebo é utilizado para denominar gordura animal, neste caso especialmente, trata-se de sebo bovino, mistura de materiais graxos extraídos dos resíduos de pré-descarne.

As amostras de sebo bovino foram coletadas tanto no Curtume Bender S.A. quanto na Anabe Com. de Couros e Rep. Ltda. Tais amostras visaram o teste e adaptação das metodologias analíticas empregadas na caracterização dos óleos, bem como a realização dos experimentos de fracionamento do sebo após a cristalização fracionada.

A planta de refino de óleos pertencente à empresa Anabe Com. e Rep. Ltda. opera com dois tipos de sebo bovino, sendo que a diferenciação entre os mesmos é feita pela sua origem. Atualmente, em vista dos preços do sebo no mercado terem aumentado significativamente, alguns abatedouros têm instalado plantas de extração de sebo em suas dependências. Esse sebo possui características de qualidade superior ao obtido em graxarias de curtume.

A partir do momento do abate o processo de decomposição da pele é iniciado pela ação de bactérias e enzimas o que conduz a mudanças nas características de qualidade do sebo. A degradação do material pode ser observada tanto em sua coloração quanto no teor de ácidos graxos livres. Assim, são observadas sensíveis diferenças nos parâmetros analíticos de qualidade quando comparados os sebos oriundos de graxarias de curtume e/ou abatedouro.

3.2.3. Produtos Intermediários e Finais do Processo

As características químicas e físicas das correntes materiais de cada etapa são apresentadas a seguir:

Resíduo Protéico: Coletada após a extração dos materiais graxos (sebo) contidos no resíduo de pré-descarne, rica em materiais orgânicos diversos. Além da proteína colagênica hidrolisada no processo de extração, estão presentes restos de pêlos, alto conteúdo de sais, além das demais impurezas presentes na carnaça. A presença de um alto conteúdo de gorduras nesse resíduo indica uma baixa eficiência de extração.

Fase aquosa após extração/digestão: Corrente aquosa originária do processo de extração/digestão dos resíduos. É coletada pela parte inferior do tanque de separação e contém as impurezas solúveis presentes na carnaça.

Oleína Bruta: Óleo obtido após o fracionamento do sebo bovino composto por triglicerídeos cujos ácidos graxos formadores são insaturados e tem o ácido oleico como componente majoritário. Suas principais características físicas são o baixo ponto de fusão e a coloração amarelada. Esta fração é denominada bruta em função da

necessidade da realização de operações de refino buscando a diminuição dos teores de ácidos graxos livres e umidade.

Estearina: Fração graxa esbranquiçada, de mais alto ponto de fusão (sólida a temperatura ambiente) resultante do fracionamento do sebo. É composta por triglicerídeos de ácidos graxos de cadeia saturada em sua maioria, e é comumente utilizada na produção de sabões. Seu emprego como matéria-prima para outras indústrias (fábricas de sabão) não carece de operações posteriores visando seu refino e/ou purificação.

Oleína Refinada: É obtida pelo refino da oleína bruta anteriormente citada. Os processos de refino baseiam-se na eliminação de ácidos graxos livres pela sua neutralização com sais básicos e diminuição do teor de umidade através de aquecimento e insuflação de ar em tanque agitado. Sua utilização para fins de produção de óleos para engraxe de couros não necessita de operações que tenham como objetivo o seu branqueamento, uma vez que os custos seriam elevados e o mesmo não se faz necessário.

Oleína Sulfatada: Obtida a partir da reação da oleína refinada com ácido sulfúrico formando um éster sulfúrico capaz de formar emulsão em água. Este produto não é produzido pela planta industrial tomada como referência. Levando em consideração que um dos objetivos do trabalho é a obtenção de uma oleína purificada capaz de ser sulfatada, foram realizados experimentos de sulfatação nos quais se avaliou o teor de SO_3 incorporado, o qual serve como indicador da qualidade da oleína purificada obtida através do processo.

Foram coletadas amostras da fase rica em proteína e dos óleos, imediatamente após o fracionamento do sebo e ao final do processo de refino, junto às empresas Curtume Bender S.A. e Anabe Com. de Couros e Rep. Ltda..

3.3. Métodos analíticos

Foram realizadas análises nos produtos iniciais, intermediários e finais do processo de extração e beneficiamento de oleína, com os seguintes objetivos:

a) Análises nos resíduos de pré-descarne (carneça) e resíduo protéico: quantificar a matéria graxa contida nos resíduos de pré-descarne e verificar o potencial de obtenção de oleína a partir do mesmo; determinar os teores de matéria volátil (água) no resíduo, de substâncias inorgânicas presentes, através dos teores de cinzas e de cloretos totais, e de material protéico, através de análises dos teores de nitrogênio e substância protéica;

b) Análises dos produtos intermediários e finais do processo: estimar o estado de degradação dos triglicerídeos do sebo, através do índice de acidez; medir o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes nos óleos, através do índice de iodo; estimar a

proporção de ácidos graxos de baixo peso molecular nos óleos, através do índice de saponificação; quantificar os teores de matéria volátil (umidade e voláteis), de água e de substâncias inorgânicas, através de análises do teor de cinzas; e analisar a composição dos óleos (frações mássicas) em função de seus ácidos graxos formadores via cromatografia gasosa;

c) Análises dos rejeitos aquosos: determinar as quantidades de material protéico perdido no processo.

As metodologias analíticas da Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT e *American Society for Testing Materials* – ASTM com as modificações consideradas pertinentes, encontram-se detalhadas no apêndice A.

3.3.1. Caracterização dos resíduos

As análises em amostras do resíduo protéico, coletadas após o processo de extração/digestão da carnaça realizado no curtume, tiveram, inicialmente, o propósito de identificar a atual eficiência de extração dos materiais graxos. Tal avaliação foi realizada através da comparação entre os valores encontrados para o teor de gorduras extraíveis nos dois estágios, anterior e posterior à extração/digestão.

- Teor de Matéria Volátil (umidade):

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

Segundo Maioli e Silva (2000), este método não determina o valor exato de umidade, uma vez que outras substâncias podem ser volatilizadas e gorduras podem ser oxidadas a esta temperatura. Hoff (2002) apresenta em sua dissertação, a norma brasileira NBR 11029 (1988) que sugere o emprego de um extrator tipo Dean-Stark para a determinação do teor de umidade no couro. Este método mostrou-se pouco preciso, pois a quantidade de água destilada é feita por leitura direta na escala do equipamento o que pode levar a erros significativos. Além disso, dificuldades tais como a grande massa de amostra e o emprego de xileno na destilação tornam o método difícil de ser executado. Em testes realizados previamente, a metodologia empregando Dean-Stark mostrou diferenças não significativas quanto aos teores de umidade.

Segundo John (1998), o valor encontrado através desta análise deve ser chamado de umidade mais matéria volátil a 102°C , sendo este um conceito mais apropriado a análise.

Apesar de ser uma aproximação, considerou-se que o método determina o teor de água presente no resíduo, uma vez que à temperatura de 102°C a quantidade de

voláteis (além da água) é tão pequena a ponto de ser desconsiderada. Além disso, tal procedimento é adotado por diversas normas internacionais, tais como IUC/5 e DIN 53304 (1977), para determinação da umidade em peles.

- Teor de Cloretos Totais em Pele:

As determinações dos teores de cloretos totais presentes nos resíduos de pré-descarne seguiram a norma ASTM D 4653-87 - *Total Chlorides in Leather* (1998). Esta metodologia parte da solubilização, em meio alcalino, dos sais de cloro que, posteriormente, são quantificados por meio de titulação com nitrato de prata.

- Percentual de nitrogênio (NTK) e substância dérmica:

A determinação do teor de substância protéica, ou material colagênico, é realizada indiretamente a partir da quantidade de nitrogênio contida na amostra. O teor de nitrogênio total, segundo a norma ASTM D 2868-96 – *Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance in Leather* (1996), é determinado pelo método Kjeldahl (NTK), no qual o nitrogênio amoniacal é destilado por arraste de vapor.

O cálculo do conteúdo de substância colagênica através do NTK é realizado multiplicando-se o valor obtido para o NTK por um fator de $5,62 \pm 3\%$.

Segundo a norma, são consideradas válidas aquelas análises nas quais a diferença entre dois resultados obtidos pelo mesmo analista em dias diferentes for inferior a 0,9%, ou seja, dois valores são considerados suspeitos se diferirem mais que 1,8% relativamente.

- Teor de cinzas:

Estes ensaios foram efetuados com o intuito de quantificar os sais inorgânicos presentes nos resíduos, pois o método determina a quantidade de inorgânicos não voláteis a 600°C. A norma seguida foi a ASTM D 2617-96 - *Standard Test Method for Total Ash in Leather* (2001).

A quantificação dos materiais inorgânicos permite ainda a verificação do balanço de massa para o resíduo, ou seja, se a caracterização realizada responde totalmente aos componentes do resíduo.

- Teor de substâncias extraíveis (gorduras totais):

O teor de matéria graxa nos resíduos foi quantificado através de extração por solvente, no qual os materiais graxos são solubilizados em solventes orgânicos e, após a evaporação do solvente, são pesados.

Segundo Hollstein (1987), a escolha do diclorometano para extração de óleos presentes no couro é justificada pelos seguintes fatores: o diclorometano é uma substância química de suficiente disponibilidade; é relativamente de baixa toxicidade e inflamabilidade; seu ponto de ebulição situa-se em uma faixa favorável, e a solubilidade dos óleos em diclorometano pode variar entre alguma dificuldade de solubilização a nenhuma.

O procedimento analítico para a determinação do teor de extraíveis (material graxo) nos resíduos seguiu as normas ABNT NBR 11030 - Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano (1997). As principais adaptações realizadas na metodologia utilizada, baseiam-se no emprego de um equipamento extrator TE-044, da marca TECNAL, o qual faz a extração de forma contínua, diferentemente da norma que sugere o emprego de extrator tipo Soxhlet. O trabalho de Santos *et al.* (2005) mostra claramente a validade das análises e sua reprodutibilidade, bem como as vantagens da utilização do equipamento citado.

3.3.2. Avaliação dos processos (variabilidade e eficiência das operações)

O sebo coletado na graxaria pertencente ao curtume foi analisado visando a sua caracterização em teor de água, matéria volátil, índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo. As informações coletadas serviram para avaliar e quantificar parâmetros associados às características de qualidade do sebo em função do modo de operação do processo da planta em estudo.

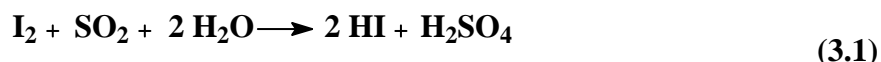
Depois de realizadas as análises no sebo, partiu-se para a identificação dos pontos passíveis de melhoria no processo. Para tanto, foram realizadas análises químicas nas frações obtidas após a separação dos óleos constituintes do sebo no filtro-prensa (oleína bruta) e ao final do processo (oleína purificada), a fim de se obter dados a respeito da qualidade final dos óleos e das não conformidades mais relevantes (os resultados individuais podem ser visualizados nas Tabelas B.10 a B.14, partes integrantes do Apêndice B).

Tais observações basearam-se na variabilidade do processo e nos valores de índice de iodo, que fornece informações relativas ao grau de insaturação dos ácidos graxos constituintes; e índice de acidez que indica o grau de degradação dos triglicerídeos e é realizado através da neutralização dos ácidos graxos livres presentes na amostra.

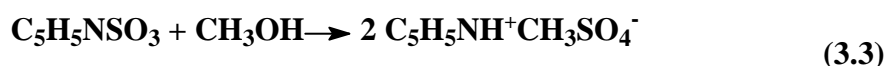
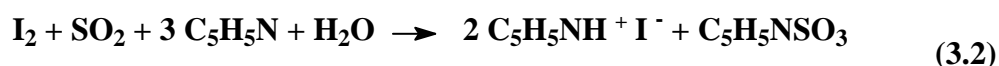
- Teor de Água:

As análises do teor de água dos óleos foram executadas de acordo com o método Karl-Fischer, sendo que a titulação foi feita mediante a utilização do titulador automático 702 SM Titrino da marca Metrohm.

Segundo Wieland (1987), o método é baseado na oxidação de dióxido de enxofre pelo iodo, na presença de água, de acordo com a reação:



O reagente Karl-Fischer original consiste em uma solução de dióxido de enxofre, iodo e piridina em metanol, sendo o mecanismo de reação mostrado abaixo.



O método é baseado numa titulação monitorada via potenciometria, da reação de redução do iodo (I_2) que passa a I^- , na presença de água. No instante em que toda água presente na amostra for consumida, a reação cessa. A titulação direta fornece a água total, ou seja, água livre mais a água de hidratação, sendo que uma molécula de iodo é consumida por cada molécula de água presente.

- Teor de Matéria Volátil (umidade):

O teor de voláteis foi determinado por evaporação em estufa nas mesmas condições citadas anteriormente para a caracterização dos resíduos.

- Índice de Acidez:

As medidas do índice de acidez foram efetuadas com base na norma NBR 11115 – Determinação do Índice de Acidez (1998). Essa medida é definida como sendo o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em de um grama de material graxo. Quanto maior o índice de acidez, maior a quantidade de ácidos graxos livres e, portanto, maior terá sido a degradação dos triglicerídeos formadores do óleo.

- Índice de Saponificação:

As análises foram realizadas conforme a norma NBR 10448 - Determinação do Índice de Saponificação (2000). O índice de saponificação é definido como o número de miligramas de hidróxido de potássio necessários para saponificar um grama de matéria graxa. Maiores valores obtidos para o índice de saponificação levam a uma indicação de maior potencial para a utilização do material na confecção de sabões.

- Índice de Iodo:

A metodologia empregada nas análises do índice de iodo teve como base a norma NBR 9231 - Determinação do Índice de Iodo (2002). A definição do índice de iodo é dada como o número de gramas de iodo fixados por 100g de matéria graxa, nas condições do ensaio, expresso em iodo. A solução utilizada no ensaio foi a solução de Wijs (1 ml de solução possui 28,8 mg de I₂).

3.3.3. Análise da composição das correntes (em ácidos graxos)

A necessidade da elaboração de um método cromatográfico visando a quantificação das frações mássicas relativas dos compostos presentes nos óleos visa a avaliação da eficiência do processo de separação das frações saturada e insaturada do sebo. A obtenção de uma oleína refinada com baixo percentual de ácidos graxos saturados é uma condição imposta pela indústria curtidora que busca minimizar os problemas relacionados à ocorrência de eflorações graxas em couros tratados com este tipo de óleo de engraxe.

A análise da composição química do óleo cru, bem como das frações separadas nas operações subseqüentes a extração foi realizada por meio de cromatografia gasosa. No desenvolvimento do método cromatográfico foram empregadas duas técnicas cromatográficas, a saber, cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas e cromatografia gasosa com detector por ionização de chama.

As análises da composição dos óleos foram realizadas com base nas frações de ésteres metílicos dos diversos ácidos graxos formadores dos triglicerídeos. Para tanto, foi necessário o desenvolvimento prévio de uma metodologia a ser empregada na derivatização dos óleos visando a quebra dos triglicerídeos e posterior esterificação dos ácidos graxos presentes nas amostras.

- Metodologia de Esterificação:

A preparação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos formadores dos óleos teve como base a norma ASTM D 3457 - 91 – Standard Test Method for Preparation of Methyl Esters from Fatty Acids for Determination of Fatty Acid Composition by Gas-Liquid Chromatography, além dos trabalhos publicados por Sant'anna et al. (2001) e Baylin et al. (2006).

Procedeu-se a esterificação da seguinte forma: pesou-se aproximadamente 0,25g da amostra do óleo em balão de fundo chato de 125 mL; adicionou-se 6 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio 0,5 N e manteve-se a solução em refluxo por 20 minutos; adicionou-se, pela parte superior do condensador, 7 mL da solução 20% de trifluoreto de boro (BF₃) em refluxo por mais 2 minutos; adicionou-se 5 mL de heptano, também pela parte superior do condensador, ao sistema e refluxou-se por mais 1 minuto; após resfriamento a temperatura ambiente, gotejou-se uma pequena quantidade da solução saturada de cloreto de sódio, até a observação da formação de duas fases

bem definidas; retirou-se a fase superior com o emprego de uma pipeta Pasteur e acondicionou-se o volume em um tubo de ensaio, descartando a fase inferior; secou-se a amostra com uma pequena quantidade de sulfato de sódio anidro; e após, acondicionou-se as amostras em frascos fechados, em geladeira, por um período máximo de dois dias.

- Identificação de Ácidos Graxos Presentes nos Resíduos:

A análise da composição em ácidos graxos foi realizada em cromatógrafo a gás Shimadzu, modelo GCMS – QP5050 A, acoplado a um espectrômetro de massas. Foi necessária esta análise prévia em função do desconhecimento dos compostos presentes e da dificuldade quanto à identificação dos compostos majoritários.

A coluna cromatográfica utilizada nas análises foi uma coluna capilar DB-5, com 30m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e fase estacionária de dimetil-fenil-polisiloxana com 0,25mm de espessura. As condições foram: injeção *split*, razão 60:1; temperatura da coluna programada para 80°C por 0,2 minutos, aquecimento até 140°C a uma razão de 8°C por minuto, isoterma a 140°C por 2 minutos, aquecimento até 215°C a uma razão de 8°C por minuto, permanecendo a essa temperatura até o final da análise; gás de arraste hélio, a 5mL por minuto; temperatura do injetor: 210°C; temperatura do detector: 270°C. As amostras resultantes da derivatização foram injetadas no cromatógrafo em quantidades de 2µL. A composição qualitativa dos compostos e identificação das espécies majoritárias foi realizada mediante comparação dos tempos de retenção dos picos com padrões de alta pureza de ésteres de ácidos graxos e confirmados através da biblioteca interna do *software* Class 5000. Os volumes de padrão injetados no equipamento foram restritos a apenas a quantidade retida na agulha da microseringa, quando preenchida com soluções de 1000 a 1200 ppm.

A partir dos resultados obtidos foi montada uma solução de padrões de ésteres de ácidos graxos contendo 200 ppm de cada uma das espécies identificadas como majoritárias. A escolha de tais compostos foi realizada com base nas áreas dos picos referentes às maiores concentrações. Esta solução foi empregada nas análises cromatográficas visando a determinação das composições dos óleos obtidos nos experimentos de separação das frações de alta e baixa temperatura de fusão, citados anteriormente.

- Frações Mássicas Relativas dos Ácidos Graxos:

A composição relativa dos ácidos graxos presentes nas amostras de óleo foi realizada mediante normatização de área, sendo expressa como porcentagem em massa. Tal quantificação foi realizada com base no trabalho de Chiu *et al.* (2002), e da norma ASTM D 5974-96 – *Fatty and Rosin Acids in Tall Oil Fractionation Products by Capillary Gas Chromatography*.

A determinação dos percentuais mássicos dos componentes do sebo e das frações obtidas após o fracionamento foi realizada mediante a utilização de cromatografia gasosa com detector por ionização de chama. As análises foram feitas

através da injeção dos ésteres metílicos, previamente preparados, em cromatógrafo AutoSystem XL/GC, provido de coluna capilar PE-WAX (0,53mm de diâmetro interno, 0,25µm fase estacionária, 30m de comprimento), da marca Perkin-Elmer, nas seguintes condições de operação:

Temperatura da coluna: 80°C por 4 minutos; aquecimento a 10°C/min até 170°C, por 5 min; aquecimento a 2°C/min até 190°C, por 5 min; e aquecimento a 2°C/min até 215°C, até o final.

Temperatura do detector: 270°C;

Temperatura do injetor: 210°C;

Gás de arraste/fluxo: Hélio, 4mL/minuto;

Razão de *Split*: 40:1

Volume de amostra injetado: 2µL.

O cálculo dos fatores de resposta para cada um dos ácidos graxos presentes na solução padrão foi calculado a partir da **equação 3.4**, visando a calibração do equipamento. Apesar das concentrações dos diversos ácidos graxos presentes na solução padrão serem iguais, os fatores de resposta apresentam uma variação devida às conformações químicas e massas moleculares dos compostos. Desta forma a correção da não-linearidade da resposta fez-se necessária.

$$FR_i = \frac{m_i}{A_i} \quad (3.4)$$

na qual:

FR_i = fator de resposta relativo para cada um dos ácidos graxos;

m_i = massa de cada um dos ácidos graxos presente na solução padrão;

A_i = área do pico referente ao ácido graxo considerado.

A determinação da área relativa, compensada pelo fator de resposta do equipamento, para cada um dos picos referentes aos ésteres metílicos nos cromatogramas foi realizada através do cálculo do percentual sobre a área total, como mostra a **equação 3.5**. Os valores individuais das áreas dos picos cromatográficos foi obtida através do emprego do software *Turbochrom 4.0*.

$$\% \text{ÁcidoGraxo}_i = \frac{A_i \times FR_i}{\sum A_j \times FR_j} \times 100 \quad (3.5)$$

na qual:

$\% \text{ÁcidoGraxo}_i$ = fração mássica do éster metílico do ácido graxo de interesse;

A_i = Área do pico cromatográfico referente ao éster de interesse;

FR_i = Fator de resposta relativo ao éster de interesse, calculado anteriormente;

A_j = área dos picos cromatográficos referentes a cada um dos compostos observados no cromatograma;

FR_j = fator de resposta relativo a cada um dos ésteres observados no cromatograma.

Cabe ressaltar neste ponto, que a utilização de uma solução apenas para a determinação das frações mássicas dos componentes do sebo é válida somente nos casos em que a concentração dos compostos presentes na amostra for da mesma ordem da solução padrão, não sendo válida tal metodologia para a quantificação individual dos compostos. Caso o interesse estivesse centrado na quantificação individual dos compostos presentes na amostra, seria necessária a construção de curvas de calibração (técnica do padrão interno ou externo), para cada composto, a diferentes concentrações para que as concentrações fossem determinadas pela extrapolação sobre a curva.

3.4. Estudo da extração do sebo contido nos resíduos (Carnaça)

Tendo em vista as informações apresentadas anteriormente, relativas à caracterização do resíduo de pré-descarne e as características de qualidade do sebo obtido na planta industrial, foi elaborado um estudo visando obter mais informações a respeito dos parâmetros envolvidos na operação de extração/digestão dos resíduos.

As **Figuras 3.4, 3.5 e 3.6** mostram os tanques nos quais o sebo é fundido e os recipientes que são levados à câmara fria, o acondicionamento do sebo já cristalizado no meio filtrante (forma de blocos) e a prensa, respectivamente.



Figura 3.4: Tanques de sebo fundido e recipientes utilizados no resfriamento



Figura 3.5: Acondicionamento do sebo cristalizado no meio filtrante



Figura 3.6: Prensa onde são separados os componentes do sebo

A busca por condições de extração capazes de atingir maiores eficiências de extração em conjunto com melhores características de qualidade do sebo obtido foi realizada na forma de experimentos em planta piloto, nos quais os parâmetros temperatura, tempo e agitação foram variados dentro dos limites impostos pelos recursos físicos da planta de estudo de caso.

Assim, estes experimentos analisados separadamente possibilitam o estabelecimento de relações entre os parâmetros de operação com as características de qualidade do sebo e eficiência de extração.

A seguir são apresentados os procedimentos de execução dos experimentos de extração e as condições de trabalho adotadas.

3.4.1. Procedimento experimental

Os experimentos de extração/digestão dos resíduos de pré-descarne foram realizados em planta piloto situada no Departamento de Engenharia Química da UFRGS. Esse equipamento consta de um digestor (vaso pressurizado) com capacidade de 13,9L, provido de camisa de aquecimento elétrica e agitação translacional, e dois tanques de aço inoxidável, sendo que a um deles foi adicionada uma tela para a separação dos materiais sólidos. Também foi necessária a utilização de cilindros de aço inoxidável no interior do digestor a fim de isolar o resíduo (carnaça) da água usada para preencher o volume interno do equipamento. A **Figura 3.7** ilustra o sistema empregado nos experimentos de extração/digestão do sebo contido no resíduo.

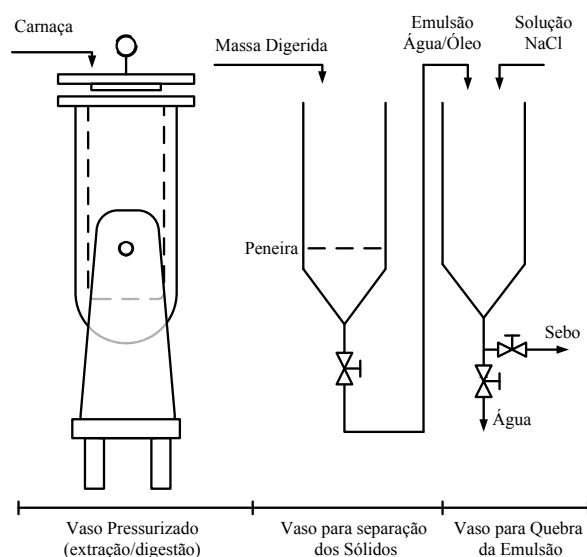


Figura 3.7: Sistema utilizado nos experimentos de extração/digestão

O controle da temperatura de operação do digestor foi realizado manualmente fazendo uso apenas de um interruptor de corrente para resistência elétrica, o tempo controlado através de cronômetro manual e a agitação também através de interruptor de energia elétrica do motor responsável pela translação do cilindro. A **Figura 3.8** mostra uma fotografia do equipamento digestor utilizado nos experimentos.



Figura 3.8: Equipamento empregado nos experimentos de extração/digestão



Figura 3.9: Cilindros de inox empregados no isolamento do resíduo no interior do digestor

3.4.2. Condições de operação

Os experimentos foram realizados variando-se a temperatura, tempo e agitação, conforme mostram as **Tabelas 3.1** e **3.2**. Na primeira estão contidos os níveis das variáveis e na seguinte o conjunto das variáveis consideradas em cada um dos experimentos.

Nos ensaios foram consideradas como respostas o índice de acidez do sebo obtido e o teor de gorduras no rejeito protéico em cada um dos experimentos.

Tabela 3.1: Níveis de operação dos parâmetros de extração/digestão

Variáveis	Níveis	
Temperatura (°C)	143,4 (4 kgf/cm ²)	158,7 (6 kgf/cm ²)
tempo (min)	30	90
Agitação (rpm)	0 (nula)	6 (máx.)

Tabela 3.2: Experimento de Extração/Digestão

Processo	T(°C)*	t (min)*	Agitação
1	143,4	30	sim
2	158,7	30	sim
3	143,4	90	sim
4	158,7	90	sim
5	143,4	30	não
6	158,7	30	não
7	143,4	90	não
8	158,7	90	não

T = temperatura; t = tempo.

Cabe ressaltar neste ponto, que as temperaturas de 143,4 e 158,7°C referem-se às pressões do vapor d'água a 4 e 6 kgf/cm². A escolha desses níveis para o fator temperatura deve-se aos limites físicos da planta de extração tomada como estudo de caso, na qual a caldeira disponível fornece vapor para a instalação apenas nessa faixa.

A variável agitação foi controlada a dois níveis, a saber, com e sem agitação. A inexistência de um inversor de frequência no motor responsável pela translação do cilindro permitiu que fossem consideradas apenas a presença ou não de agitação, sendo o nível inferior a condição de digestor parado e nível superior a condição de translação a 6 rpm.

As massas de resíduo utilizadas em cada um dos experimentos foram próximas de 6 kg, ou seja, 2 kg por cilindro colocado no interior do bloco digestor.

3.5. Processo de fracionamento do sebo (Winterização)

Os ensaios experimentais visando o fracionamento do sebo bovino foram realizados em escala de bancada no Departamento de Engenharia Química da UFRGS, tendo como base o trabalho realizado por Cunha *et al.* (2002). O processo de fracionamento via seca, conhecido como “winterização”, é dado pela realização de três etapas, a saber, homogeneização, cristalização fracionada e separação por filtração ou centrifugação (Figura 3.10). A homogeneização é realizada mediante aquecimento até a completa fusão dos triglicerídeos para então ser resfriada na etapa seguinte, de cristalização, na qual as moléculas de triglicerídeos saturados formam cristais conforme

ocorre a queda da temperatura. A taxa de resfriamento e a temperatura final determinam a pureza dos cristais e as características das frações obtidas ao final do fracionamento.

A separação é comumente realizada através de filtração, na qual o meio filtrante empregado é um tecido grosseiro de algodão com pré-capa de terra diatomácea, visando aumentar a porosidade do filtro.



Figura 3.10: Etapas do processo de fracionamento via seca (“winterização”)

Buscou-se obter o maior número de informações a partir dos experimentos, para isso foi utilizado o roteiro proposto por Rodrigues e Iemma (2006), que parte da definição dos seguintes passos: Unidade Experimental, Fatores, Níveis dos Fatores, Variável de resposta e Análise estatística dos dados.

3.5.1. Planejamento Estatístico dos Experimentos de Fracionamento

A forma como foi realizada a seleção dos parâmetros experimentais considerados constantes no decorrer dos ensaios, bem como as variáveis controladas (fatores) e variáveis de resposta envolvidas no fracionamento do sebo são apresentadas neste item. A seqüência de passos seguida aborda o tipo de planejamento adotado, os parâmetros de controle e as faixas de variações dos mesmos, a matriz experimental e os procedimentos realizados em cada uma das etapas.

- Fatores Constantes

Os fatores mantidos como constantes nos experimentos de fracionamento do sebo são aquelas variáveis julgadas como de pouca ou nenhuma influência sobre as variáveis de resposta analisadas. Neste estudo foram considerados constantes os seguintes parâmetros: características da matéria-prima (foi utilizado o sebo de um mesmo lote fornecido pela empresa parceira do projeto); velocidade de agitação no pré-resfriamento e cristalização; volume e geometria dos Béqueres utilizados nas etapas de resfriamento rápido, pré-resfriamento e cristalização (250 mL); velocidade de agitação em todas as etapas (20 rpm); área do filtro (380 cm²); relação massa/área de terra

diatomácea ($0,5\text{kg/m}^2$), taxa de decréscimo da temperatura no resfriamento rápido (60°C/h); taxa de queda da temperatura no pré-resfriamento (5°C/h); temperatura final de fracionamento (7°C); e vácuo na filtração de 600 mmHg.

- Fatores Investigados

Os fatores investigados são as variáveis controladas no decorrer dos ensaios e exercem influência considerável sobre as variáveis de resposta. No caso dos experimentos de fracionamento manipuladas as variáveis, taxa de resfriamento ($0,66$ e $0,44^\circ\text{C/h}$) e presença ou não de agitação na etapa de cristalização (20 rpm) dos compostos saturados presentes no sebo.

- Variável de Resposta

As variáveis de resposta eleitas como representantes da qualidade da oleína obtida ao final do processo de fracionamento do sebo foram o índice de iodo e a fração de triglicérides saturados, expresso em seus ácidos graxos formadores. No caso do índice de iodo, busca-se por uma oleína com o máximo de compostos que contenham cadeias insaturadas em sua composição. A fração de ácidos graxos saturados foi escolhida em função da necessidade de se obter uma oleína com baixo teor de triglicérides saturados, visando o seu emprego futuro como insumo para indústrias produtoras de óleos para engraxe de couros.

- Planejamento Experimental

Para a etapa de fracionamento do sebo foi realizado um planejamento experimental 2^k a fim de determinar os efeitos considerados significativos, ou que influenciam o desempenho do processo visando um óleo com maiores índices de iodo e menor concentração de compostos saturados. Os fatores, taxa de resfriamento e presença de agitação na cristalização, foram avaliados a dois níveis, representando um número mínimo de experimentos igual a quatro. Foram realizadas réplicas dos experimentos e de cada resposta obtida, com a finalidade de verificar a variabilidade devida ao erro experimental durante a execução dos ensaios e na obtenção das respostas. O método cromatográfico para a quantificação dos ésteres de ácidos graxos foi de fundamental importância nesta parte trabalho, uma vez que o mesmo fornece dados confiáveis sobre a composição das correntes obtidas ao final do fracionamento.

A **Tabela 3.3** apresenta os parâmetros (fatores) de processo controlados no decorrer dos ensaios. Os fatores podem ser identificados pelas letras correspondentes e os níveis codificação -1 para o nível mais baixo e +1 para o nível mais alto.

Tabela 3.3: Parâmetros e seus níveis de operação avaliados nos experimentos de fracionamento

Fatores em estudo	Níveis	
	-1	1
Taxa de resfriamento (°C/h)	0,44	0,66
Agitação na cristalização (rpm)	0	20

A **Tabela 3.4** apresenta a matriz experimental construída para determinação dos ensaios a serem executados. A ordem de realização dos ensaios foi aleatorizada e manteve-se a mesma sistemática e equipamento em todos os testes.

Tabela 3.4: Matriz de Planejamento experimental 2² utilizada na condução dos experimentos

Processo	Agitação na Cristalização	Taxa de Resfriamento
1	1	1
1'	1	1
2	-1	1
2'	-1	1
3	1	-1
3'	1	-1
4	-1	-1
4'	-1	-1

A **Figura 3.11** apresenta uma fotografia do equipamento utilizado no fracionamento do sebo bovino. Observa-se que o sistema empregado é relativamente simples, porém os fatores que influenciam os processos são diversos e devem ser pertinentemente analisados a fim de que sejam obtidos produtos de qualidade superior possíveis de serem empregados como insumo para indústrias fabricantes de emulsões para o engraxe de couros.

**Figura 3.11:** Equipamento utilizado na etapa cristalização no fracionamento do sebo bovino

Os dados coletados a partir do planejamento experimental executado foram analisados pelo emprego dos *Softwares Minitab e SPSS 15*, estabelecendo assim as influências dos fatores estudados sobre as variáveis de resposta índice de iodo e fração de saturados na oleína final.

Através das observações realizadas na planta industrial é sabido que a fração insaturada obtida após o fracionamento (oleína bruta) representa aproximadamente 50% da massa inicial de sebo posta em processo, sendo que ao final são obtidos de 28 – 30% de insaturados (oleína purificada).

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Este capítulo apresenta os resultados obtidos no desenvolvimento do trabalho, bem como a discussão dos mesmos de acordo com a sua relevância relativa ao processo de recuperação dos materiais graxos contidos nos resíduos não-curtidos de curtume.

Dentro deste contexto, são apresentados os resultados referentes à caracterização das matérias-primas e demais correntes de processo, bem como as análises quantitativas da composição dos produtos gerados.

4.1. Caracterização dos resíduos de pré-descarne

As determinações analíticas dos teores de matéria volátil, proteína, gorduras, cinzas e cloretos totais da carnaça, foram realizadas conforme os métodos citados no capítulo anterior. O teor de gorduras ou extraíveis teve uma importância fundamental nesta etapa do trabalho, pois nela são baseadas as conclusões referentes ao potencial do resíduo como fonte de materiais graxos para processamento.

A **Tabela 4.1** apresenta os resultados das análises químicas e físico-químicas realizadas no resíduo de pré-descarne (carnaça) coletados junto ao curtume parceiro do projeto. Este mesmo resíduo foi utilizado nos experimentos de extração/digestão discutidos mais adiante e os resultados apresentam-se expressos em base úmida. No Apêndice B, constam os resultados individuais das análises que resultaram nestes valores médios. Além disso, os dados contidos nas tabelas, atestam a grande variabilidade das características do resíduo, um dos aspectos que dificultam a padronização dos processos de reaproveitamento dos seus constituintes.

Tabela 4.1: Caracterização do resíduo de pré-descarne (carnaça)

Análise	Fração Mássica (%)	Desvio Padrão
Matéria Volátil	49,03	4,99
NTK	0,61	0,00
Substância dérmica	3,43	0,01
Gorduras	34,64	11,83
Cinzas	10,18	3,46
Cloretos	12,53	5,60

De acordo com estes resultados, observa-se que o teor de matéria graxa (extraíveis) é alto (31,83% em massa), ou seja, indica a possibilidade de recuperação dos óleos contidos na carnaça visando o seu emprego como matéria-prima para indústrias processadoras de óleos engraxantes para couros, para a indústria de sabões/sabonetes, de rações animais e para a indústria química geral.

Os valores observados para matéria volátil representam, basicamente, o teor de água presente nas amostras, visto que poucos materiais volatilizam a $102\pm 2^\circ\text{C}$ como prevê a norma. No caso deste resíduo, a variação nestes valores é decorrente da adição de água feita no decorrer do processo de descarne das peles, tal adição visa melhorar as características de transporte do material permitindo que o mesmo seja bombeado até um tanque de armazenamento ou diretamente para o tanque de extração/digestão.

A quantificação do teor de cinzas tem por finalidade a avaliação do teor de substâncias inorgânicas presentes nos resíduos. Além disso, pode auxiliar na previsão da carga inorgânica dos efluentes aquosos gerados no processamento futuro deste material. Pode-se observar que a quase totalidade dos materiais inorgânicos é formada por cloreto de sódio, sal empregado na conservação das peles, o que é comprovado pelos valores encontrados para o teor de cloretos totais.

Pela presença de resíduos de pele e pêlo na carnaça pode-se observar um teor de proteína de 8,67% em massa. Essa proteína, após a etapa de extração/digestão dos resíduos, deve estar presente, parte no rejeito aquoso sob a forma de proteína hidrolisada e parte no rejeito protéico em sua forma original. Um estudo mais aprofundado dos rejeitos aquosos do processo poderia avaliar o potencial de utilização desse material (atualmente é direcionado para a ETE) como parte dos insumos utilizados na confecção de adesivos ou como ração animal, porém tal assunto não faz parte do escopo deste trabalho.

4.2. Caracterização das correntes intermediárias do processo

A caracterização das correntes intermediárias de processo iniciou-se pelas correntes de saída do processo de extração/digestão dos materiais graxos presentes na carnaça. A **Figura 4.1** apresenta as correntes de entrada e saída da etapa de extração/digestão do resíduo de pré-descarne.

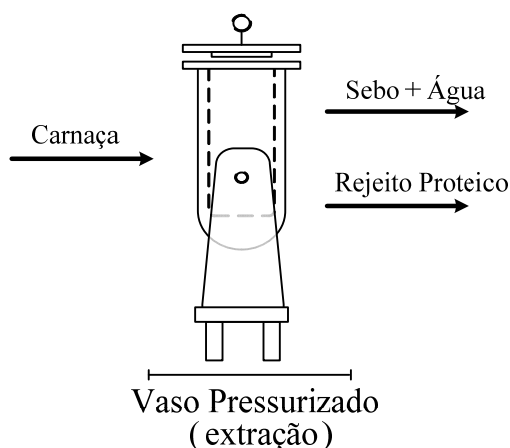


Figura 4.1: Correntes associadas à etapa de extração do sebo dos resíduos de pré-descarne (planta piloto utilizada nos experimentos DEQUI/UFRGS)

4.2.1. Rejeito protéico da extração

A caracterização do rejeito protéico obtido após a etapa de extração dos óleos, teve o objetivo de fornecer um indicativo da eficiência de extração dos materiais graxos presentes nos resíduos de pré-descarne na planta industrial.

Neste ponto, cabe salientar que não é possível considerar os valores absolutos na comparação entre a fração de materiais graxos presentes neste rejeito protéico com as quantidades iniciais presentes no resíduo de pré-descarne. Isso ocorre em virtude das perdas de material protéico solubilizado na fração aquosa coletada após a extração dos resíduos. Portanto, a utilização de tais valores para a avaliação da eficiência de extração necessitaria levar em conta o balanço material total do processo de extração. A **Tabela 4.2** apresenta a caracterização do rejeito protéico coletado junto ao curtume.

Tabela 4.2: Caracterização do rejeito protéico

Análise	Fração Mássica (%)	Desvio Padrão
Matéria Volátil	51,86	1,41
NTK	2,32	1,58
Substância dérmica	13,01	8,88
Gorduras	17,91	0,33
Cinzas	15,38	3,68
Cloretos	12,27	5,55

Observa-se a partir dos resultados, um comportamento conforme o esperado, ou seja, um aumento relativo dos teores de cinzas e proteína em razão da queda do teor de gorduras. A capacidade de retenção de umidade é mantida, porém, a relação entre o teor de cinzas e de cloretos totais é alterada. Este comportamento pode ser explicado pela solubilização de uma parte dos sais no rejeito aquoso obtido após a extração.

4.2.2. Análise do Sebo

Inicialmente foram feitas visitas e coletas de amostras do sebo produzido na planta de extração do sebo presente nos resíduos de pré-descarne instalada junto ao curtume (graxaria). Identificou-se como maior problema relacionado à qualidade do sebo produzido, os elevados valores para o índice de acidez, sendo que a origem do problema estaria relacionada às condições de operação do equipamento extrator (vaso agitado provido de aquecimento). A **Tabela 4.3** apresenta a caracterização de duas amostras de sebo produzidas pelo curtume, em diferentes bateladas da planta de extração.

Tabela 4.3: Caracterização do sebo produzido pelo curtume

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Desvio Padrão
Matéria Volátil (%)	0,52	0,47	0,04
Ind. Iodo (g/100g)	46,92	50,83	2,76
Ind. Saponificação (mg/g)	189,95	183,33	4,68
Ind. Acidez (mg/g)	3,49	17,67	10,03

Observa-se um elevado valor para o índice de acidez do sebo produzido. Sendo o índice de acidez uma medida relacionada à degradação dos triglicerídeos formadores do sebo, podem-se distinguir duas situações distintas capazes de inferir tal característica: problemas ocorridos durante a conservação das peles (carnaça com alto grau de degradação) e/ou o processo empregado faz uso de condições muito drásticas em sua operação.

Segundo Keenan (1979), valores de índice de acidez superiores a 6 tornam a utilização deste sebo inviável como insumo para unidades de fracionamento, em função das perdas associadas à neutralização dos ácidos graxos livres. Portanto, faz-se necessária uma avaliação mais profunda no que diz respeito às condições de operação da planta de extração pois muitas vezes os ganhos em eficiência de extração (condições mais drásticas de processo) podem ocasionar a perda de qualidade do sebo pela sua degradação.

4.2.3. Análise das frações obtidas a partir do sebo

Depois de realizadas as análises no sebo, partiu-se para a identificação dos pontos passíveis de melhoria no processo de purificação da oleína. Para tanto, foram realizadas análises químicas nas frações obtidas após a separação dos óleos constituintes do sebo no filtro-prensa (oleína bruta e estearina) e ao final do processo (oleína purificada), a fim de se obter dados a respeito da qualidade final dos óleos e da variabilidade dos processos.

Um dos parâmetros de controle muito importante na avaliação da variabilidade do processo, e que pode quantificar as perdas é o índice de acidez. Como citado anteriormente, um óleo com valores altos para o índice de acidez necessita de grandes volumes de álcali na neutralização, o que acarreta perdas de produto pela formação de sabões graxos que são eliminados por solubilização em água. A **Tabela 4.4** apresenta os dados de caracterização da oleína bruta produzida na planta industrial, feita partir da coleta de três amostras, em diferentes lotes de produção.

Tabela 4.4: Análises realizadas em três amostras de oleína bruta de diferentes bateladas

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Desvio Padrão
Matéria Volátil (%)	5,56	2,16	4,36	1,72
Ind. Iodo (g/100g)	51,13	34,42	37,96	8,81
Ind. Saponificação (mg/g)	187,49	186,25	194,42	4,40
Ind. Acidez (mg/g)	24,23	16,75	25,28	4,65

Observa-se também uma grande variação nos valores para o índice de iodo, que indica o grau de insaturação dos ácidos graxos formadores dos triglicerídeos. Neste caso, a variabilidade está relacionada com a presença de triglicerídeos formados por ácidos graxos saturados em grandes quantidades, a ponto de modificar os percentuais mássicos dos componentes.

A variabilidade nos parâmetros monitorados permite a conclusão de que o método de trabalho (operação descontínua) acaba por tornar o processo muito suscetível às mais diversas condições de trabalho, tais como a velocidade com que o sebo cristalizado é acondicionado no meio filtrante, taxa de cristalização na câmara fria e tempo de filtração.

A fração composta por triglicerídeos saturados é denominada estearina e sua caracterização foi realizada com o intuito de determinar se as perdas devido ao produto insaturado seriam de grande monta. Observa-se que o índice de iodo obtido para a estearina retida nos filtros é bastante alto, conforme a **Tabela 4.5**. Tal dado permite a conclusão de que ocorrem perdas consideráveis de triglicerídeos insaturados para a fração de saturados (estearina) reforçando a tese de que os parâmetros de operação da planta necessitam de uma avaliação mais aprofundada, uma vez que esta fração é comercializada a baixos valores para produtores de sabão.

Tabela 4.5: Análises realizadas na Estearina

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Desvio Padrão
Matéria Volátil (%)	4,36	1,68	1,90
Ind. Iodo (g/100g)	35,27	35,198	0,05
Ind. Saponificação (mg/g)	199,71	199,29	0,30
Ind. Acidez (mg/g)	25,28	14,37	7,71

Os resultados das análises realizadas em amostras de oleína refinada, produto principal da planta industrial e foco do trabalho, são apresentados na **Tabela 4.6**. Foram coletadas duas amostras de lotes (bateladas) diferentes a fim de analisar as variações nos parâmetros de qualidade do produto.

Tabela 4.6: Análises realizadas em duas amostras de oleína purificada de diferentes bateladas

Análise	Amostra 1	Amostra 2	Desvio Padrão
Matéria Volátil (%)	0,22	0,57	0,25
Água (%)	0,21	0,54	0,23
Ind. Iodo (g/100g)	58,58	56,00	1,82
Ind. Saponificação (mg/g)	200,28	187,78	8,84
Ind. Acidez (mg/g)	1,59	1,65	0,04

Observa-se que ocorre uma maior homogeneidade dos valores encontrados nestas amostras em relação à oleína bruta (**Tabela 4.4**). Isso ocorre em função da realização das etapas de neutralização e secagem, realizadas sobre a oleína bruta, antes da obtenção do produto finalizado. As variações nos valores percentuais de água, matéria volátil e acidez, são aceitáveis, inferiores a 1%, porém, a variação nos valores do índice de iodo pode indicar a presença de menores teores de triglicérides insaturados na amostra 2. Sendo um dos focos do trabalho a possibilidade de emprego desse produto como insumo para empresas produtoras de óleos engraxantes para couro, tal observação mostra-se preocupante, corroborando a hipótese anterior quanto a necessidade de uma reavaliação das práticas correntes.

Quanto às variações apresentadas nas análises das correntes do processo, deve-se considerar a variabilidade do sebo utilizado como matéria-prima do processo de separação dos constituintes. Como dito anteriormente, a planta considerada opera utilizando diversas fontes de matéria-prima (curtumes e frigoríficos) em função dos custos e qualidades diferenciadas. Portanto, todos os trabalhos realizados buscando uma maior eficiência do processo precisam levar em consideração essa característica do insumo principal, além de sugerir a implementação de melhorias em termos de tecnologias capazes de contornar os problemas e/ou minimizá-los.

4.3. Resultados dos experimentos de extração

Os experimentos de extração/digestão dos materiais graxos contidos no resíduo de pré-descarne foram realizados buscando avaliar a influência das variáveis de processo: temperatura, tempo e agitação sobre as variáveis de resposta índice de acidez do sebo obtido e teor de extraíveis (gorduras) no rejeito protéico.

Primeiramente foram realizados testes visando a determinação da variabilidade das respostas frente à repetição dos experimentos em um dos conjuntos de níveis dos fatores, escolhido ao acaso. Esta forma de trabalho foi escolhida em razão das dificuldades relacionadas à coleta, transporte e armazenamento dos resíduos de pré-descarne, que são perecíveis e de difícil manipulação. As condições experimentais (conjunto de valores assumidos pelos parâmetros de processo) foram definidas a partir de um planejamento experimental do tipo fatorial 2^k , objetivando um número mínimo de experimentos.

A apresentação dos dados coletados a respeito da influência dos fatores será discutida de maneira a evidenciar a forma com que cada fator compromete individualmente as variáveis de resposta. Os valores individuais obtidos nas análises, bem como os desvios padrão correspondentes, estão apresentados no Apêndice B.

4.3.1. Variabilidade devida ao erro experimental (Ind. Acidez e Teor de Gorduras)

A partir da observação da variabilidade amostral devida à inconstância na composição do resíduo de pré-descarne (carneça), foram realizados três experimentos nas condições de n°5 (143,4°C, 30 minutos, com agitação), buscando verificar a variabilidade devida ao erro experimental entre os processos de extração.

Tabela 4.7: Matriz do planejamento experimental fatorial utilizada nos experimento de extração/digestão

Processo	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Presença de agitação
1	143,4	30	não
2	158,7	30	não
3	143,4	90	não
4	158,7	90	não
5	143,4	30	sim
6	158,7	30	sim
7	143,4	90	sim
8	158,7	90	sim

A **Tabela 4.8** expõe os dados coletados na tréplica do experimento n°5 (**Tabela 4.7**), bem como os desvios padrão calculados para os valores das variáveis de resposta índice de acidez do sebo obtido e teor de gorduras no rejeito protéico. Nota-se que os valores são próximos apesar do emprego de amostras de resíduo de composição por vezes muito distinta.

Tabela 4.8: Resultados das variáveis de resposta para a repetição dos experimentos de extração na condição n° 5

Experimento	Ind. Acidez (mg/g)	Desvio Padrão	Teor de Gorduras (%)	Desvio Padrão
1	8,19	-	24,35	-
2	6,71	-	25,99	-
3	7,01	-	26,71	-
Média	7,30	0,78	25,68	1,21

Uma comparação mais objetiva pode ser feita a partir dos desvios padrão calculados para a réplica dos experimentos n°5 (Tabela 4.7) e para a carnaça (apresentada no item 4.1.1). No caso da carnaça, o desvio padrão obtido para o teor de gorduras foi de 2,49% (Apêndice B) e para a réplica de 1,21%, delimitando uma região de confiança muito menor.

O cálculo da significância das variáveis de resposta frente à réplica pode ser feito através da análise de variância realizada sobre os resultados das análises em duplicata obtidos para as variáveis de resposta na condição experimental n° 5. As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as tabelas ANOVA calculadas a partir das duplicatas utilizadas no cálculo das variáveis de resposta, obtidas através do *software Minitab*.

Analysis of Variance for Índice de Acidez					
Source	DF	SS	MS	F	P
C1	2	2,7226	1,3613	26,10	0,013
Error	3	0,1564	0,0522		
Total	5	2,8791			

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Level	N	Mean	StDev		
1	2	8,2600	0,1131	-----+-----+-----+-----+-----	
2	2	6,7100	0,3677	(-----*-----)	
3	2	6,9950	0,0919	(-----*-----)	
-----+-----+-----+-----+-----					
Pooled StDev =		0,2284		6,30	7,00

Figura 4.2: ANOVA para os dados de índice de acidez

Analysis of Variance for Teor de Gorduras					
Source	DF	SS	MS	F	P
C1	2	13,91	6,96	3,08	0,187
Error	3	6,77	2,26		
Total	5	20,68			

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Level	N	Mean	StDev		
1	2	28,780	2,560	-----+-----+-----+-----+-----	
2	2	25,050	0,325	(-----*-----)	
3	2	26,945	0,332	(-----*-----)	
-----+-----+-----+-----+-----					
Pooled StDev =		1,502		24,0	27,0

Figura 4.3: ANOVA para os dados de teores de gordura

Observa-se que ocorre a sobreposição nos intervalos apenas para a variável teor de gorduras (**Figura 4.3**), atestando a significância dos resultados analíticos com 95% de confiança para esta variável de resposta ($P > 0,05$, P expressa a probabilidade). Porém, através da análise da variável índice de acidez, pode-se cometer erros caso o processo seja avaliado apenas a partir desta, pois dentro do mesmo intervalo de confiança os resultados mostraram-se independentes ($P < 0,05$), **Figura 4.2**.

4.3.2. Influência dos fatores (Temperatura, Tempo, Agitação)

A avaliação da influência dos fatores sobre as variáveis de resposta índice de acidez do sebo e teor de gorduras no rejeito protéico foi realizada através da comparação dos resultados do planejamento experimental já citado.

Os resultados das análises dos sebos e dos rejeitos protéicos obtidos nos processos de extração/digestão em que o fator tempo foi mantido constante em 30 minutos, variando-se a temperatura e a agitação, são apresentados na **Figura 4.4**. Neste caso foram realizados ensaios a 143,4 e 158,7°C no interior do digestor, com e sem agitação.

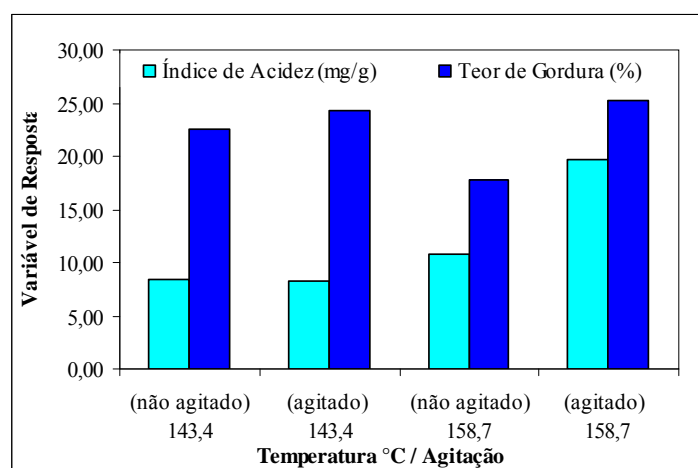


Figura 4.4: Variáveis de resposta em função da temperatura e agitação nos experimentos de extração para tempo de 30 minutos

Pela análise do gráfico, observa-se uma pequena variação nos teores de gordura presente no rejeito protéico, porém, sem que exista uma tendência bem definida. Pode-se notar uma queda na variável de 25,2% para 17,8% quando o sistema não agitado sofre um aumento de temperatura, mas tal tendência precisa ser analisada mais adiante. O mesmo comportamento não é observado no caso da existência de agitação.

Ocorre um aumento significativo no índice de acidez do sebo quando as condições de operação tornam-se mais severas (tanto para a temperatura quanto para a agitação). Isso representa uma queda de qualidade considerável (8,4 para 19,7), uma vez que o mesmo indica a degradação dos triglicerídeos formadores do sebo. Em linhas gerais, em tempos curtos de extração, o aumento de temperatura e a existência de

agitação levam a um aumento do índice de acidez, ou a uma maior degradação da matéria-prima.

A **Figura 4.5** apresenta os resultados obtidos em processos de extração/digestão nos quais a temperatura e a agitação sofreram variações da mesma ordem do caso anterior, porém, com o fator tempo mantido constante em 90 minutos.

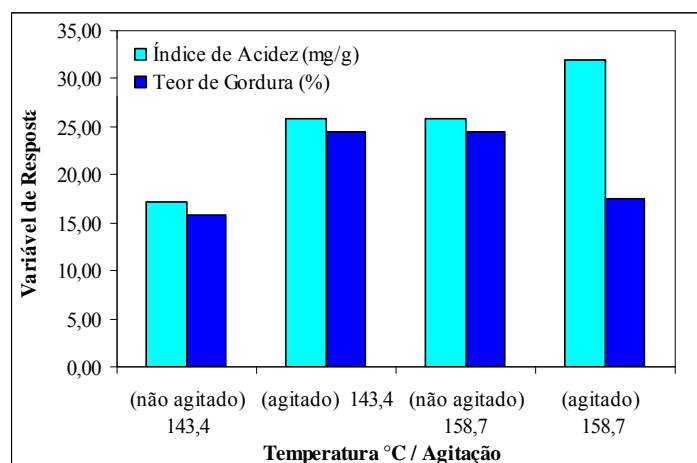


Figura 4.5: Variáveis de resposta em função da temperatura e agitação nos experimentos de extração para tempo de 90 minutos

Pode-se observar, pela análise das **Figuras 4.4 e 4.5** que a presença de agitação no sistema afeta negativamente, e em níveis consideráveis, a variável índice de acidez, ou seja, a presença de agitação acarreta num aumento significativo no índice acidez do sebo. Portanto, mesmo que haja um ganho significativo na recuperação dos materiais graxos presentes no resíduo de pré-descarne com a presença de agitação as perdas quanto à degradação do sebo são preponderantes.

A **Figura 4.6** apresenta a situação em que se manteve a agitação e foram variadas a temperatura e o tempo.

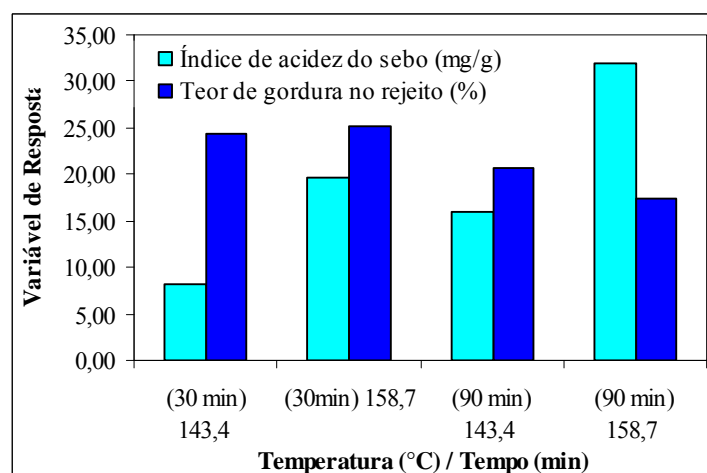


Figura 4.6: Variáveis de resposta em função da temperatura e tempo de processo experimentos de extração em presença de agitação

A partir da análise do último gráfico (**Figura 4.6**), observa-se novamente a influência negativa do aumento do tempo sobre o índice de acidez. Ao comparar os casos em que a temperatura é mantida constante ocorre um aumento acentuado nessa variável de resposta.

Diferentemente dos gráficos anteriores, este último mostra claramente que, tanto para a comparação entre temperatura constante, quanto para tempo constante, com o sistema agitado há uma queda no teor de gorduras presente no rejeito protéico.

A **Tabela 4.9** apresenta os dados de índice de acidez do sebo e teor de gorduras no rejeito protéico nas condições dos experimentos 1 e 8, condições extremas dos fatores, as quais corroboram as observações a respeito da influência dos fatores sobre as variáveis de resposta. Isso não significa que não haja interações entre os fatores considerados.

Tabela 4.9: Níveis de fatores e valores das variáveis de resposta nos experimentos 1 e 8

Processo	T(°C)*	t (min)*	Agitação	Ind. Acidez (mg/g)	Teor de Gordura (%)
1	143,4	30	Não	8,37	22,50
8	158,7	90	Sim	31,98	17,49

T = temperatura; t = tempo.

4.4. Método cromatográfico (análise de ácidos graxos)

O desenvolvimento da metodologia analítica capaz de determinar a composição, em termos das frações mássicas, do sebo bovino e das correntes obtidas através do seu fracionamento, em termos de seus ácidos graxos formadores, pode ser considerado como um refinamento da parte analítica do trabalho. A necessidade da determinação da composição da oleína produzida advém da preocupação da indústria curtidora com relação à presença de materiais graxos naturais com teores de triglicerídeos saturados altos, causadores do fenômeno denominado de eflorescência graxa, discutido anteriormente.

A primeira etapa no processo foi o estudo dos métodos empregados na derivatização dos triglicerídeos formadores do sebo, ou seja, a quebra da estrutura glicérica e a esterificação dos ácidos graxos formados com metanol. Esse processo é de fundamental importância, uma vez que a determinação dos triglicerídeos em sua forma original necessitaria de metodologias muito específicas para sua quantificação.

Análises por cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas foram realizadas a fim de identificar os ácidos graxos formadores do sebo que, posteriormente, foram quantificados por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama.

4.4.1. Identificação dos ácidos graxos por cromatografia associada à espectrometria de massas

A identificação dos ácidos graxos majoritários na composição do sebo através de cromatografia gasosa associada à espectrometria de massas partiu da seguinte seqüência de passos: escolha da coluna cromatográfica mais adequada a separação dos ésteres metílicos dos ácidos graxos listados em literatura; teste das condições de operação do cromatógrafo, mais adequadas a separação dos compostos; obtenção de um cromatograma do sebo a fim de determinar os tempos de retenção dos picos majoritários e consulta da biblioteca do equipamento para uma identificação prévia dos compostos; determinação dos tempos de retenção dos compostos identificados através da eluição de padrões de ésteres dos ácidos graxos de interesse; preparação de uma solução com concentrações conhecidas dos padrões de ésteres dos ácidos graxos que seria usada na quantificação via cromatografia gasosa acoplada ao detector por ionização de chama.

A **Figura 4.7** mostra o cromatograma obtido para o sebo bovino, a partir do qual foi realizada a identificação dos compostos majoritários. Os tempos de retenção referentes aos picos majoritários e os compostos correspondentes são apresentados na **Tabela 4.10**.

Tabela 4.10: Ésteres metílicos dos ácidos graxos formadores do sebo e seus respectivos tempos de retenção

Éster	Tempo de retenção (min)
Metil-Miristato	15,57
Metil-Palmitoleato	18,28
Metil-Palmitato	18,68
Metil-Linoleato	20,98
Metil-Oleato	21,30
Metil-Estearato	21,59

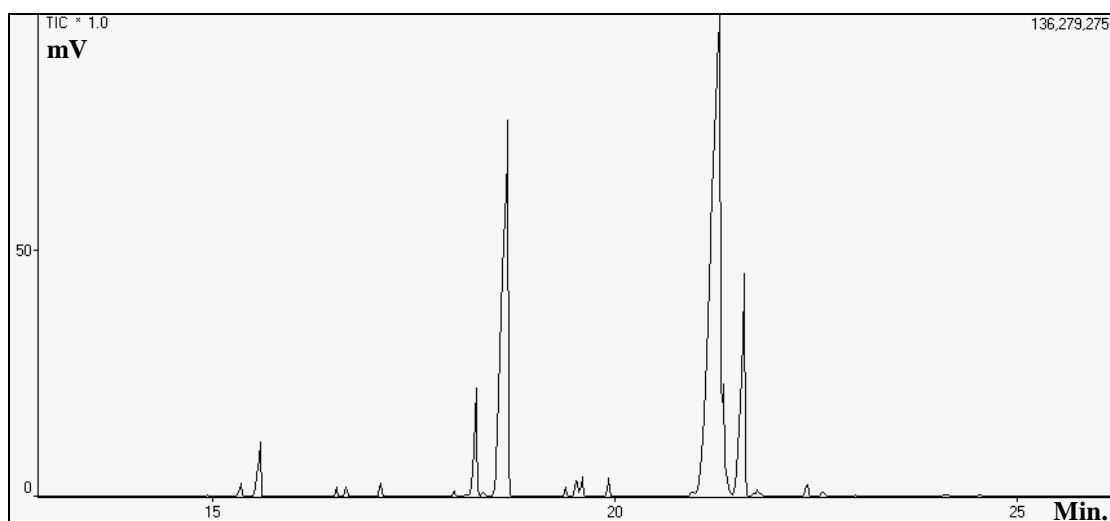


Figura 4.7: Cromatograma de massas do sebo bovino

4.4.2. Resultados das análises dos perfis graxos

Primeiramente foram calculados os fatores de resposta para cada um dos ésteres metílicos dos ácidos graxos presentes na solução padrão de 200 ppm, preparada previamente, visando à calibração do equipamento. Observou-se que apesar das concentrações dos diversos ésteres serem iguais, os fatores de resposta apresentam uma variação devida às conformações químicas e massas moleculares dos compostos. A **Tabela 4.11** apresenta os fatores de resposta obtidos para os diferentes ésteres calculados a partir da média de três eluições, sendo que os valores individuais das áreas dos picos cromatográficos foram obtidos através do emprego do software *Turbochrom 4.0*.

Tabela 4.11: Fatores de resposta para os ácidos graxos considerados

Éster	Fator de resposta (área do pico/conc. do padrão)
Metil-Miristato	338,85
Metil-Palmitoleato	287,61
Metil-Palmitato	3357,63
Metil-Linoleato	838,72
Metil-Oleato	1339,40
Metil-Estearato	1290,55

A **Figura 4.8** mostra o cromatograma obtido para a solução padrão de ésteres metílicos dos ácidos graxos contendo 200ppm de cada composto.

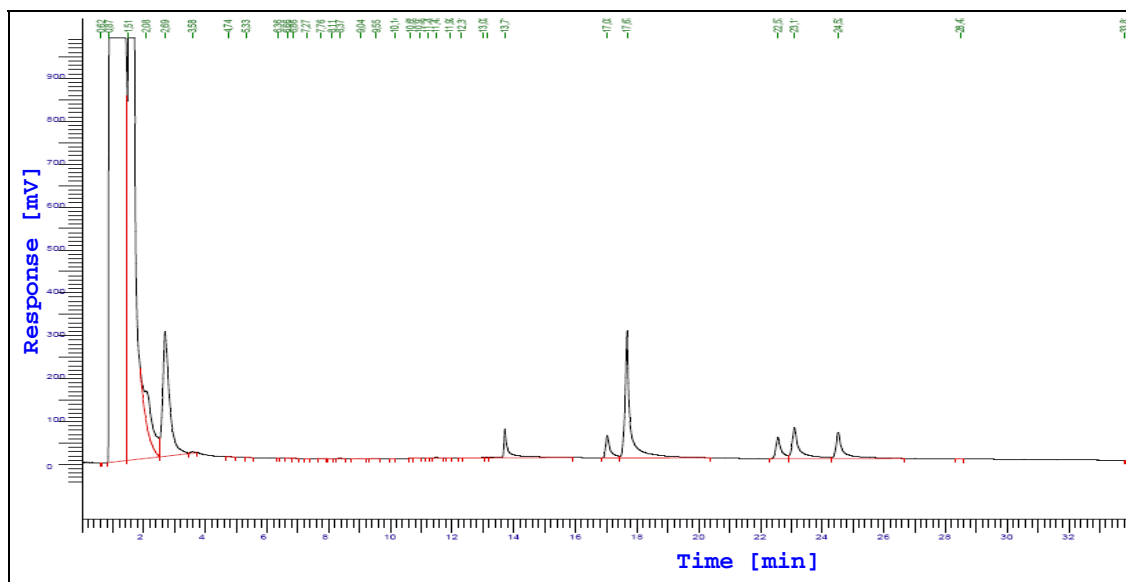


Figura 4.8: Cromatograma da solução padrão de ésteres metílicos a 200ppm

Pode-se observar a partir da **Figura 4.8** que as áreas dos picos referentes aos compostos Metil-palmitato, Metil-oleato e Metil-estearato são muito superiores às áreas dos demais picos. Esse comportamento justifica a necessidade de utilização de uma

solução padrão a fim de determinar os fatores de resposta para cada composto de interesse.

4.5. Processo de fracionamento do sebo (Winterização)

Os resultados obtidos para o processo de fracionamento do sebo bovino via seca é discutido nesta parte do trabalho de acordo com a seguinte seqüência: Caracterização do sebo; Planejamento experimental; Determinação das variáveis significativas para o processo; Análise da composição das frações obtidas; e Análise das condições mais apropriadas para o processo.

4.5.1. Caracterização do sebo empregado nos experimentos de fracionamento

As amostras de sebo foram inicialmente caracterizadas quanto ao índice de acidez, índice de saponificação, índice de iodo e matéria volátil, para efeito de comparação com o sebo produzido a partir do resíduo de pré-descarne e com as frações obtidas ao final do processo.

As análises realizadas seguiram as mesmas metodologias analíticas empregadas na caracterização das amostras de sebo do curtume, abordadas no item 4.2.1. A **Tabela 4.12** apresenta a caracterização do sebo utilizado nos experimentos de fracionamento via cristalização fracionada (*winterização*).

Tabela 4.12: Caracterização do sebo utilizado nos experimentos de fracionamento

Análise	Resultado
Matéria Volátil (%)	N.D.
Água (%)	N.D.
Ind. Iodo (g/100g)	50,60
Ind. Saponificação (mg/g)	188,06
Ind. Acidez (mg/g)	11,75

Observa-se que o sebo em questão apresenta baixíssimos teores de água e de voláteis e valores baixos de índice de acidez. Este valor encontra-se acima do esperado por ser um sebo de frigorífico, seriam esperados valores muito baixos, próximos de 1mg/g.

Os demais valores, índice de saponificação e Índice de Iodo, encontram-se dentro ou muito próximos das faixas citadas por Bailey (1979) para sebo bovino norte americano, que são de 40,2 - 49,5 para o índice de iodo e de 196 – 199 para o índice de saponificação.

4.6. Resultados do processo de fracionamento

O planejamento experimental 2² executado, como colocado anteriormente, teve a finalidade de determinar os efeitos considerados significativos, ou seja, as variáveis que influenciam o desempenho do fracionamento e quais as condições em que é possível obter um maior índice de iodo e menor teor de triglicerídeos saturados na oleína obtida. Os fatores investigados nesta etapa foram os seguintes: presença de agitação e taxa de resfriamento na etapa de cristalização do sebo.

Os resultados obtidos para as variáveis de resposta índice de iodo e teor de saturados nas oleínas geradas a partir do planejamento experimental são apresentados na **Tabela 4.13**. A partir de tais resultados, uma série de considerações pode ser feita quanto à significância das respostas e sobre as condições de processo mais adequadas para a sua realização.

Tabela 4.13: Respostas obtidas no planejamento de experimentos realizado para o processo de fracionamento do sebo

Processo	Agitação na Cristalização	Taxa de Resfriamento	Índice de Iodo (g/100g)	Teor de Saturados (%)
1	1	1	56,991	17,50
			57,724	17,83
1'	1	1	60,032	17,54
			59,718	17,45
2	-1	1	58,426	17,08
			58,016	17,66
2'	-1	1	57,432	17,87
			57,400	18,00
3	1	-1	58,779	15,35
			58,309	17,40
3'	1	-1	59,497	18,25
			59,920	19,28
4	-1	-1	58,996	18,46
			61,346	20,82
4'	-1	-1	59,432	21,82
			58,931	24,16

Através de uma análise inicial dos dados, verifica-se uma proximidade muito grande entre os valores obtidos entre as réplicas dos processos (processo 1 e 1', por exemplo) e entre as duplicatas das análises. Portanto, a visualização da significância dos resultados, bem como das melhores condições de processo só é possível através do emprego de ferramentas de análise estatística dos dados coletados.

Cabe ressaltar nesse ponto que o teor de saturados apresentado na **Tabela 4.13** é calculado a partir das somas das frações mássicas individuais (**Equação 3.5**) dos ácidos graxos saturados presentes nas amostras. Os valores individuais das frações são mostrados na **Tabela 4.14**. A notação utilizada apresenta o número de carbonos presente nos ácidos graxos, Cxx, e o número de insaturações presentes nas cadeias carbônicas.

Tabela 4.14: Frações mássicas dos ácidos graxos formadores das oleínas obtidas após o fracionamento do sebo

Éster de Ácido Graxo	Tratamento			
	1	2	3	4
C14:0 Metil-Miristato	0,50	0,61	0,42	0,70
C16:1 Metil-Palmitoleato	5,12	5,25	4,73	5,63
C16:0 Metil-Palmitato	15,96	15,90	15,92	19,65
C18:2 Metil-Linoleato	4,71	5,65	4,93	4,56
C18:1 Metil-Oleato	72,59	71,45	72,77	68,17
C18:0 Metil-Estearato	1,12	1,14	1,22	1,29
Σ Saturados	17,58	17,65	17,57	21,64
Σ Insaturados	82,42	82,35	82,43	78,36

Os resultados dos ensaios realizados para definir os efeitos das variáveis testadas, na cristalização do sebo, são apresentados novamente nas **Tabela 4.15** e **4.16** na forma de valores médios das análises químicas para cada uma das réplicas nas diferentes condições experimentais. Todos os testes foram realizados em duplicata.

Tabela 4.15: Resultados obtidos para o índice de iodo nas réplicas das condições de processo

Processo (número)	Ind. Iodo Réplica 1	Ind. Iodo Réplica 2	Média	Desvio Padrão
1	57,36	59,88	58,62	1,78
2	58,22	57,42	57,82	0,57
3	58,54	59,71	59,13	0,82
4	60,17	60,39	60,28	0,15

Tabela 4.16: Resultados obtidos para o teor de saturados nas réplicas das condições de processo

Processo (número)	Teor Sat. (%) Réplica 1	Teor Sat. (%) Réplica 2	Média	Desvio Padrão
1	17,67	17,49	17,58	0,12
2	17,37	17,93	17,65	0,40
3	16,38	18,76	17,57	1,69
4	19,64	21,32	20,48	1,19

Pode-se observar que os desvios padrão calculados para as variáveis de resposta quando analisados entre as repetições das condições experimentais é pequeno frente aos valores absolutos, em ambos os casos.

Os dados coletados a partir do planejamento experimental executado foram analisados pelo emprego dos *softwares Minitab e SPSS 15*, ambos os programas de análise estatística de dados, estabelecendo assim as influências dos fatores estudados sobre as variáveis de resposta índice de iodo e fração de saturados na oleína final. A influência dos parâmetros foram calculadas isoladamente e são apresentadas no item 4.6.1, a seguir.

4.6.1. Avaliação das variáveis significativas no fracionamento do sebo

A avaliação da significância dos fatores estudados sobre as duas variáveis de resposta foi realizada através da análise de variância dos valores contidos na matriz experimental, **Tabela 4.13**. As análises foram realizadas através do programa SPSS 15, nas quais foram realizadas regressões lineares multivariadas, levando em consideração os efeitos principais nas variáveis de resposta.

Os resultados obtidos para a regressão linear multivariada na qual se avaliou o efeito individual dos fatores taxa de cristalização e presença de agitação frente à variável de resposta índice de iodo estão listados nas **Tabelas 4.17, 4.18 e 4.19**. A **Tabela 4.18** mostra que os fatores em questão frente à variável de resposta índice de iodo, não são significativos dentro de um intervalo de confiança de 95%, quando considerados conjuntamente.

Outras informações importantes, porém, podem ser extraídas da análise desse modelo, tais como a influência positiva ($\beta = 0,62$) da presença de agitação sobre a resposta, quando avaliada isoladamente (**Tabela 4.19**). Ou seja, ocorre um incremento no índice de iodo na presença de agitação, apesar de não ser significativa nos níveis testados. Seriam necessários novos testes com agitações mais vigorosas para que essa tendência fosse confirmada. Da mesma forma, o coeficiente negativo associado à taxa de cristalização justifica a tendência a diminuição do índice de iodo com o aumento da taxa de cristalização ($\beta = -0,592$).

Tabela 4.17: Resumo das considerações do modelo matemático empregado na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o índice de iodo

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics				
	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	R Square Change	F Change	df1	df2
1	,528(a)	,279	,168	1,06072	,279	2,519	2	13	,119

a Predictors: (Constant), tx, agit

b Dependent Variable: iodo

Tabela 4.18: ANOVA obtida a partir dos valores obtidos para o índice de iodo nas diferentes condições de operação

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	5,668	2	2,834	2,519	,119(a)
	Residual	14,627	13	1,125		
	Total	20,294	15			

a Predictors: (Constant), tx, agit

b Dependent Variable: iodo

Tabela 4.19: Coeficientes do modelo de regressão linear multivariada usada na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o índice de iodo

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	95% Confidence Interval for B	
		B	Std. Error	Beta			Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	58,809	,265		221,772	,000	58,236	59,382
	agit	,062	,265	,055	,234	,819	-,511	,635
	tx	-,592	,265	-,526	-2,232	,044	-1,165	-,019

a Dependent Variable: iodo

A regressão linear utilizada na análise da influência dos fatores taxa de cristalização e presença de agitação sobre a variável de resposta teor de saturados é apresentada nas **Tabelas 4.20, 4.21 e 4.22**.

Tabela 4.20: Resumo das considerações modelo matemático empregado na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o teor de saturados

Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	Change Statistics				
	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change	R Square Change	F Change	df1	df2
1	,645(a)	,416	,326	1,73559	,416	4,633	2	13	,030

a Predictors: (Constant), tx, agit

b Dependent Variable: sat

Tabela 4.21: ANOVA obtida a partir dos valores obtidos para o teor de saturados nas diferentes condições de operação

Model		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
1	Regression	27,914	2	13,957	4,633	,030(a)
	Residual	39,159	13	3,012		
	Total	67,073	15			

a Predictors: (Constant), tx, agit

b Dependent Variable: sat

Tabela 4.22: Coeficientes do modelo de regressão linear multivariada usada na avaliação do efeito da taxa de cristalização e presença de agitação sobre o teor de saturados

Model		Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients	t	Sig.	95% Confidence Interval for B	
		B	Std. Error	Beta			Lower Bound	Upper Bound
1	(Constant)	18,529	,434		42,705	,000	17,592	19,467
	agit	-,954	,434	-,466	-2,200	,047	-1,892	-,017
	tx	-,913	,434	-,446	-2,104	,055	-1,851	,024

a Dependent Variable: sat

Essa segunda regressão permite a observação da influência dos fatores sobre a variável de resposta teor de saturados. Verifica-se que a influência dos fatores sobre o teor de saturados é significativa, dentro do intervalo de confiança de 95% (**Tabela 4.21**). Além disso, pela análise da **Tabela 4.22** pode-se notar que os coeficientes de regressão, B, são próximos (-0,954 e -0,913) e negativos, o que representa uma queda no valor do teor de saturados com a presença de agitação e com o aumento da taxa de cristalização, confirmando o comportamento esperado.

4.6.2. Avaliação da significância das condições de processo

Uma análise estatística inicial a respeito da significância dos valores individuais calculados para as respostas índice de iodo e teor de saturados, frente às variações das condições de processo previstas no planejamento experimental, pode ser feita através da análise da variância dos resultados (mostrados na **Tabela 4.13**). Essa análise foi realizada mediante o traçado das ANOVAs, considerando as variáveis de resposta individualmente.

A **Figura 4.9** apresenta a ANOVA traçada a partir dos resultados de índice de iodo e das quatro condições experimentais. Nota-se que nesse caso, a resposta considerada não apresenta significância ($P > 0,05$), ou seja, para um nível de confiança de 95%, não se pode dizer que as condições experimentais exercem influência sobre a resposta índice de iodo. Isso se deve ao fato de que a variância apresentada pelos valores individuais das análises do índice de iodo é muito alta frente aos níveis considerados no planejamento experimental.

Analysis of Variance for Ind. Iodo					
Source	DF	SS	MS	F	P
C1	3	7,48	2,49	2,34	0,125
Error	12	12,81	1,07		
Total	15	20,29			

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev						
Level	N	Mean	StDev			
1	4	58,616	1,489	-----+-----+-----+----- (-----*-----)		
2	4	57,819	0,494	(-----*-----)		
3	4	59,126	0,720	(-----*-----)		
4	4	59,676	1,135	(-----*-----)		
Pooled StDev = 1,033				57,6	58,8	60,0

Figura 4.9: ANOVA traçada a partir da resposta índice de iodo

As variações e sobreposições dos intervalos de variação das respostas podem ser vistas ainda na **Figura 4.9**, bem como na **Figura 4.10** sob a forma de um *Boxplot*.

Na representação sob a forma de *boxplot* a variável C2 representa a resposta índice de iodo e C1 as quatro condições experimentais. Nota-se a clara sobreposição dos intervalos de variação quando extrapolados sobre o eixo de C2.

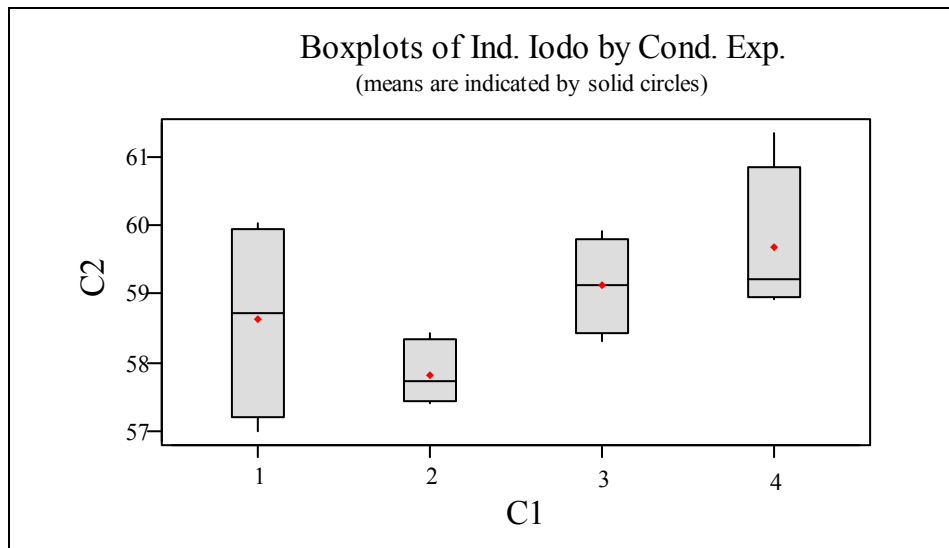


Figura 4.10: Representação das medias e variâncias sob a forma de *boxplot*

A **Figura 4.11** apresenta a ANOVA traçada a partir dos resultados de teor de saturados e das quatro condições experimentais. Nota-se, nesse caso, que a resposta considerada apresenta significância ($P > 0,05$), para um nível de confiança de 95%.

Analysis of Variance for Teor Saturados					
Source	DF	SS	MS	F	P
C1	3	41,40	13,80	6,45	0,008
Error	12	25,67	2,14		
Total	15	67,07			

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Level	N	Mean	StDev	-----*-----	
1	4	17,580	0,171	(-----*-----)	
2	4	17,653	0,407	(-----*-----)	
3	4	17,570	1,668	(-----*-----)	
4	4	21,315	2,363	(-----*-----)	

Pooled StDev =	1,463	16,0	18,0	20,0	22,0
----------------	-------	------	------	------	------

Figura 4.11: ANOVA traçada a partir da resposta teor de saturados

Apesar de as condições experimentais consideradas exercerem influência sobre a variável de resposta teor de saturados, observa-se que as condições de processo 1 a 3 podem ser consideradas similares, ou seja, as execuções dos ensaios 1 a 3 representam a mesma condição experimental, existindo uma diferenciação apenas frente à condição 4.

A **Figura 4.12**, mostra, novamente, sob a forma de *boxplot*, os dados apresentados na Figura 4.25. Essa representação permite a visualização das variâncias em cada caso, a sobreposição dos intervalos referentes às condições 1, 2 e 3 e, além disso, permite a conclusão de que a dispersão entre as réplicas é aumentada em função das modificações realizadas sobre os fatores considerados.

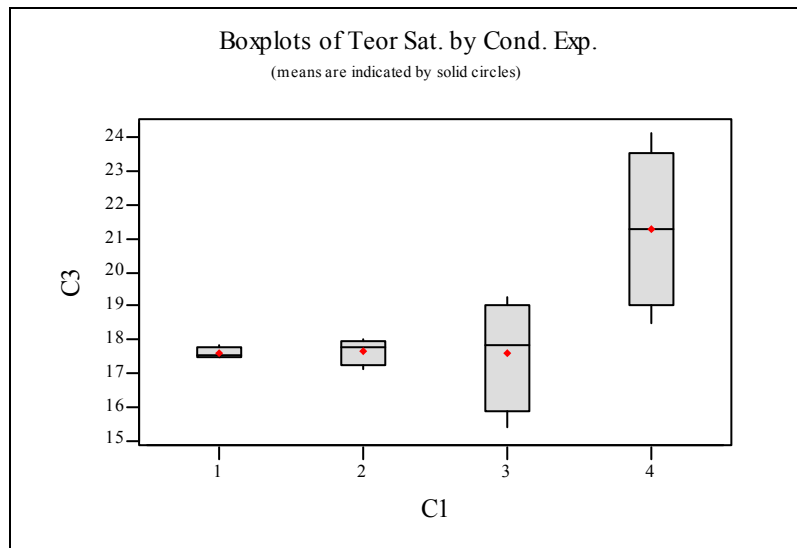


Figura 4.12: Representação das médias e variâncias sob a forma de *boxplot*

Em resumo, as ANOVAs calculadas para as duas variáveis de resposta, indicam que as condições estudadas não influenciam a variável índice de iodo significativamente e que existe uma influência sobre o teor de saturados apenas em uma das condições. Sendo assim, partindo do pressuposto de que as melhores características de qualidade da oleína final são obtidas com maior índice de iodo e menor teor de saturados, a condição 2 indica a melhor situação, pois o custo energético da operação seria minimizado.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

O processamento do couro é caracterizado pelo elevado volume de resíduos gerados em suas etapas iniciais, anteriores ao curtimento. Atualmente são disponíveis tecnologias para o processamento de alguns dos subprodutos, porém ainda existem carências no ponto de vista da eficiência dessas operações. A busca por processos mais eficientes, tanto do ponto de vista econômico quanto da qualidade dos produtos, tem despertado o interesse pela investigação mais profunda de tais práticas, visando o estabelecimento de parâmetros ótimos de operação, minimizando perdas e atingindo o máximo em termos de qualidade dos produtos.

Na produção de oleína a partir de resíduos de pré-descarne duas etapas tem importância fundamental, pois determinam as qualidades dos produtos obtidos ao final dos processos. Tais etapas, a extração dos materiais graxos (sebo) contidos nos resíduos e seu fracionamento, são caracterizadas pela extrema dependência dos parâmetros de qualidade frente às variações nos parâmetros de processo empregados. Este trabalho buscou estabelecer tais relações e desenvolver metodologias analíticas para quantificar os parâmetros de qualidade capazes de inferir maior confiança no monitoramento das operações. Contribuindo assim, para uma maior geração de renda e agregação de valor aos produtos finais.

Foram estudadas as variações dos parâmetros de qualidade dos óleos na planta industrial tomada como estudo de caso. Para isso, foram feitas observações nas dependências das empresas parceiras e procurou-se identificar as prováveis fontes de variação dentro dos processos. No planejamento de experimentos foram testadas as variáveis identificadas e a análise estatística dos dados mostrou-se uma ferramenta criteriosa para a avaliação das condições estudadas.

A seguir, são apresentadas as principais conclusões obtidas dos trabalhos, bem como, sugestões para trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

Através das análises químicas e físico-químicas realizadas no resíduo de pré-descarne foram avaliados o potencial de reaproveitamentos dos constituintes graxos e a variabilidade na composição do resíduo. As conclusões desta etapa são apresentadas a seguir.

- De acordo com os resultados, observa-se que o teor de matéria graxa presente nos resíduos de pré-descarne é alto (31,83% em massa), o que indica a possibilidade de recuperação dos óleos contidos na carnaça visando o seu emprego como matéria-prima para indústrias processadoras de óleos engraxantes para couros.
- Pode-se observar que, pela proximidade entre os valores obtidos para o teor de cinzas e teor de cloretos totais, a quase totalidade dos materiais inorgânicos é formada por cloreto de sódio, sal empregado na conservação das peles.
- Observou-se uma grande variabilidade na composição do resíduo, decorrente da não uniformidade de espessura do tecido subcutâneo remanescente nas peles.

A partir dos resultados obtidos no decorrer do monitoramento das operações nas plantas industriais tomadas como estudo de caso, chega-se às seguintes conclusões:

- Não é possível considerar os valores absolutos do teor de gorduras presente no rejeito protéico da extração e na carnaça para efeitos de avaliação da eficiência de extração. Isso ocorre em virtude das perdas de material protéico solubilizado, sob a forma de proteína hidrolisada, no rejeito aquoso coletado após a extração dos materiais graxos presentes nos resíduos.
- Observa-se um aumento relativo dos teores de cinzas e proteína em razão da queda do teor de gorduras. A capacidade de retenção de umidade é mantida, porém, a relação entre o teor de cinzas e de cloretos totais é alterada (também por solubilização no rejeito aquoso).
- As análises realizadas no sebo produzido no curtume apontam para um elevado valor do índice de acidez. Como esta medida está relacionada à degradação dos triglicerídeos formadores do sebo, podem-se distinguir duas situações distintas capazes de inferir tal característica: problemas ocorridos durante a conservação das peles (carnaça com alto grau de degradação) e/ou o processo empregado faz uso de condições muito drásticas em sua operação.

A partir das análises realizadas sobre as demais correntes envolvidas no processo de fracionamento realizado industrialmente, conclui-se que:

- Os resultados obtidos na caracterização da Oleína Bruta mostram uma grande variação nos valores para o índice de iodo das amostras. Neste caso, a variabilidade está relacionada com a presença de triglicerídeos formados por ácidos graxos saturados em grandes quantidades. O método de trabalho (operação descontínua) utilizado atualmente torna o processo muito suscetível às perturbações externas, tais como a velocidade com que o sebo cristalizado é acondicionado no meio filtrante, temperatura da câmara fria, taxa de cristalização e tempo de filtração.
- A caracterização da estearina revelou altos valores para o índice de iodo. Tal dado permite a conclusão de que ocorrem perdas consideráveis de triglicerídeos insaturados para a fração de saturados (estearina). Essas perdas corroboram as observações anteriores de que é necessária de uma avaliação mais aprofundada das práticas adotadas, uma vez que esta fração é comercializada a baixos valores para produtores de sabão.
- As análises visando a caracterização da oleína refinada mostram uma maior homogeneidade dos valores encontrados em relação à oleína bruta. Tal comportamento deve-se à realização das etapas de neutralização e secagem, da oleína bruta, para obtenção do produto finalizado, oleína refinada. As variações nos valores de água, matéria volátil e índice de iodo são aceitáveis, inferiores a 1%, porém, os valores dos índices de saponificação indicam a presença de teores significativos de triglicerídeos saturados na amostra.

A partir dos resultados experimentais obtidos para a etapa de extração dos materiais graxos presentes nos resíduos de pré-descarne, pode-se chegar às seguintes conclusões:

- Observa-se a partir dos dados de teor de gorduras presentes no rejeito protéico que os desvios padrão calculados para a réplica dos experimentos e para a carnaça, apresentam variações distintas. Os desvios padrão calculados para o teor de gorduras foram de 2,49% para a carnaça e 1,21% para a réplica dos experimentos, indicando uma repetibilidade dos experimentos de extração.

O resultado da análise de variância realizada sobre os valores obtidos para o teor de gordura no rejeito protéico e índice de acidez dos sebos obtidos a partir da repetição dos experimentos, mostra que variável teor de gorduras atesta a significância dos resultados analíticos com 95% de confiança para esta variável de resposta ($P > 0,05$). Porém, através da análise da variável índice de acidez, podem-se cometer erros caso o processo seja avaliado apenas a partir desta, pois dentro do mesmo intervalo de confiança os resultados mostraram-se independentes.

Os resultados dos experimentos realizados visando a quantificação dos efeitos dos parâmetros de processo tempo, temperatura e presença de agitação na extração sobre as variáveis de resposta índice de acidez e teor de gorduras no rejeito protéico, permitem as seguintes conclusões:

- Os três parâmetros testados exercem influência sobre os valores do índice de acidez dos sebos produzidos. Tal influência mostra-se negativa quando os níveis dos fatores são elevados, ou seja, condições mais drásticas tendem a aumentar a degradação dos triglicerídeos. Neste sentido, ainda, a maior influência foi observada para o fator tempo.
- A influência dos parâmetros, tempo e temperatura, testados sobre a variável teor de gorduras é favorável ao aumento da eficiência de extração (menores teores de gordura no rejeito) quando os níveis dos fatores são elevados. Um comportamento contrário é observado para a presença de agitação, ou seja, sob agitação a eficiência de extração diminui.

Os experimentos realizados visando a quantificação da influência dos parâmetros de processo: taxa de cristalização e presença de agitação na etapa de cristalização do sebo no decorrer do fracionamento, apresentam as seguintes conclusões a partir da regressão linear e análise de variância dos dados:

- A regressão linear multivariada na qual se avaliou o efeito individual dos fatores taxa de cristalização e presença de agitação frente à variável de resposta índice de iodo mostra que os fatores em questão não são significativos dentro de um intervalo de confiança de 95%, quando considerados conjuntamente.
- Podem ser extraídas da análise do modelo, tais informações complementares: ocorre uma influência positiva ($\beta = 0,62$) da presença de agitação sobre a resposta, quando avaliada isoladamente; o coeficiente negativo do modelo, associado à taxa de cristalização, justifica a tendência a diminuição do índice de iodo com o aumento da taxa de cristalização ($\beta=-0,592$).
- A influência dos fatores sobre o teor de saturados é significativa, dentro do intervalo de confiança de 95%. Além disso, pela análise da regressão linear, pode-se notar que os coeficientes de regressão são próximos (-0,954 e -0,913) e negativos, o que representa uma queda no valor do teor de saturados com a presença de agitação e com o aumento da taxa de cristalização, confirmando o comportamento esperado.

Os resultados a respeito da significância dos valores individuais calculados através da análise da variância realizada sobre os valores das variáveis de resposta, obtidos para os experimentos de fracionamento, permitem as seguintes conclusões:

- A tabela ANOVA calculada a partir dos resultados de índice de iodo e para as quatro condições experimentais mostra que a resposta considerada não apresenta significância ($P > 0,05$), ou seja, para um nível de confiança de 95%, não se pode afirmar que as condições experimentais exercem influência sobre a resposta índice de iodo.
- A tabela ANOVA traçada a partir dos resultados de teor de saturados e das quatro condições experimentais, mostra que a resposta considerada apresenta significância ($P > 0,05$), para um nível de confiança de 95%. Porém, apesar de as condições experimentais consideradas exercerem influência sobre a variável de resposta, observa-se que as condições de processo 1 a 3 podem ser consideradas similares, ou seja, as execuções dos ensaios 1 a 3 representam a mesma condição experimental, existindo uma diferenciação apenas frente à condição 4.
- Conjugando as duas conclusões anteriores e partindo do pressuposto de que as melhores características de qualidade da oleína final são obtidas com maior índice de iodo e menor teor de saturados, a condição 2 indica a melhor situação, pois o custo energético da operação seria minimizado.
- A metodologia cromatográfica desenvolvida para a avaliação das características de qualidade da oleína, relacionadas à presença de impurezas (triglicerídeos saturados) mostrou-se uma ferramenta muito útil. Tal metodologia quando comparada aos demais métodos analíticos apresenta uma confiabilidade muito superior, além de fornecer dados mais específicos quanto ao tipo e fração das impurezas detectadas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

- Realizar as réplicas para o planejamento estatístico de experimentos utilizado na avaliação dos parâmetros de extração, visando a possibilidade de empregar métodos de análise estatística na avaliação dos efeitos individuais dos parâmetros sobre as variáveis de resposta índice de acidez e teor de gorduras no rejeito protéico.
- Executar um planejamento experimental para a etapa de fracionamento, no qual o efeito dos parâmetros de processo seja avaliado em níveis com maior amplitude de variação, permitindo uma diferenciação das condições experimentais.

-
- Realizar testes de fracionamento contínuo em escala piloto, buscando verificar se existe uma queda na variabilidade do índice de acidez e teor de saturados na oleína produzida.

 - Realizar testes em escala industrial visando a verificação do comportamento previsto em escala de bancada. Verificar as reais melhorias associadas à execução dos processos nas melhores condições observadas através de testes de sulfatação dessa oleína, com a finalidade de verificar a eficiência na formação de emulsões do óleo sulfatado em água, bem como confirmar a prevenção da ocorrência de eflorescências graxas.

Referências Bibliográficas

1. ABQTIC – Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Guia Brasileiro do Couro. Estância Velha, 2006.
2. AQUIM, P.M., Balanço de Massa: uma Ferramenta para a Implementação de Melhorias nos Processos de Ribeiro e Curtimento, Dissertação de mestrado, *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, Porto Alegre, 2004;
3. BAILEY, A. E., *Aceites y Grasas Industriales*, Buenos Aires, Reverte, 1979.
4. BAILEY, A.J., PAUL, R.G., *Collagen: A not so Simple Protein*, Congresso IULTCS, Londres, 1997).
5. BAJZA, Z., Vrcek, V., *Thermal and enzymatic recovering of proteins from untanned leather waste*, *Waste Management*, vol. 21, pg. 79-84, 1996;
6. BASF S.A. *Vade-mécum do Curtidor*. 4ª edição, 2004.
7. BAYER: *CURTIR, TEÑIR, ACABAR*, 6ª edição, Alemanha, 1987.
8. BAYLIN, A., SILES, X., DONOVAN-PALMER, A., FERNANDEZ, X., CAMPOS, H., *Fatty acid composition of Costa Rican foods including trans fatty acid content*, *Journal of Food Composition and Analyses*, v.20, p.182-192, 2007.
9. BRAGAGNOLO, N., RODRIGUES-AMAYA, D. B., Teores de Colesterol, Lipídios Totais e Ácidos Graxos em Cortes de Carne Suína, *Ciência Tecnologia Alimentos*, Campinas, 22(1): 98-1043, jan.-abr. 2002.
10. BULJAN, J., Reich, G., Ludvik, J., *Mass Balance in Leather Processing. United Nations industrial development Organization. Regional Programme for Pollution Control in the Tanning Industry in South-East Asia*, 2000;
11. CETESB, Pacheco, J. W. F., *Curtumes*, 76 p., Série P + L, São Paulo, 2005. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
12. CHIU, C.M., GIOIELLI, L.A., Conteúdo de Gordura Sólida da Gordura Abdominal de Frango, de suas Estearinas e de suas Misturas Binárias com Toucinho, *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, 22(2): 151-157, maio-ago, 2002.
13. CICB (Centro das Indústrias de Curtumes do Brasil) e APEX (Agência de Promoções de Exportações) Páginas do “site” do programa “*Brazilian Leather*” – acessadas em 25/06/2007; Disponível em: http://www.brazilianleather.com.br/images/conteudo/Brasil__producao_couro_cru__imp_exp_de_couros_80_a_2004.xls
14. CLAAS, I. C. e MAIA, R. A. M.. *Manual Básico de Resíduos Industriais de Curtumes*, SENAI/RS, Porto Alegre, 1994.

15. COT, J., Fort, M., Cartiel, J., *Separación de los Componentes de un Licor de Engrase. Extracción Combinada Fase Solida – Soxhlet, XXI Congresso de la IULTCS*, Espanha, Setembro de 1991;
16. COVINGTON, A. D., Alexander, K. T. W., *The Production of Soft Leather – Part 1, 2 e 3*, JALCA, vol. 88(7), pg. 241 – 277, junho, 1993;
17. COX, D. R., REID, N., *The Theory of the Design of Experiments*, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida, 2000.
18. CUNHA, D. C., SARAIVA, D. P., DAOUD, R., PINTO, L. A. A., Estudo do Fracionamento do Óleo de Pescado via “winterização”, *Brazilian Journal of Food Technology*, 5, 183-188, 2002;
19. DANIELS, R., *Raw Material and Preservation, World Leather*, Part. 1 of 9, pg.52-53, 2002;
20. FLÔRES, A. Efeitos da Utilização de Sal de Cromo e Poliacrilato no Recurtimento de Couros Curtidos ao Cromo. Dissertação de mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, UFRGS, 1998.
21. GRAFFUNDER, V., PAULA, S. U., MIGUEL, N. B. A Química dos Engraxantes e suas Exigências Técnicas e Ambientais. Anais do XVII Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Gramado, 2005.
22. GRATACOS, E., BOLEDA, J., POTAVELLA, M., ADZET, J. M., LLUCH, G.. *Tecnología Química del Cuero*, Barcelona, 1962, p13, p87, p.121, 1962.
23. GRUNENVALDT, F.L., CREXI, V.T., PINTO, L.A.A., Refino de Óleo de Pescado Proveniente dos Processos de Silagem Ácida e Termomecânico de Produção de Farinha, VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, UNICAMP, 2005.
24. GUTTERRES, M. A Interação de Sulfosuccinato com Colagênio Curtido – Uma Contribuição aos Fundamentos do Engraxe de Couro. Revista do Couro ABQTIC, nº 152, 2001.
25. GUTTERRES, M. *Absorción de los agentes de curtición y engrase y modificación de la matriz de colágeno*, Boletín Técnico Asociación Química Española de la Industria del Cuero, Barcelona, v. 54, n. 4, p. 207-215, 2003.
26. GUTTERRES, M. Estrutura de Colagênio da Pele. Revista do Couro ABQTIC, nº 170, 2004a.
27. GUTTERRES, M. Estudo do Engraxe de Couro com Substância Modelo. Revista do Couro ABQTIC, nº 156, 2002.
28. GUTTERRES, M., OSÓRIO, T. S. Métodos Analíticos Especiais Aplicados ao Couro. XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y Tecnicos de la Industria del Cuero. Buenos Aires, 2004b.

29. HEIDEMANN, E. *Fundamentals of Leather Manufacturing*. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
30. HOFF, C. S.. Metodologia de Análise de Dioxinas em Cinzas Obtidas da Incineração de Couro Wet-Blue. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, 2002.
31. HOINACKI, E. Peles e Couros – Origens, Defeitos e Industrialização. 2ª Edição. SENAI, Porto Alegre, 1989.
32. HOINACKI, E., MOREIRA, M. V.e KIEFER, C. G.. Manual Básico de Processamento do Couro., SENAI/RS, Porto Alegre, p. 227, p.233-234, 1994.
33. HOLLSTEIN, M. *Enfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung*. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1987.
34. JOHN, G. *Posibles Fallas en el Cuero y en su Producción*, Alemanha , 1998.
35. KEENAN, E., *The Manufacture of Fatliquors, The Leather Manufacturer*, vol. 95, nº 1, pg. 29 – 30, Janeiro, 1978;
36. KLEIN, A. <http://www.abqticnews.com/pesquisas.php>, novembro, 2004.
37. MAIOLI, P., SILVA, A.. Reaproveitamento dos Banhos Residuais do Recurtimento em Sistema de Circuito Fechado. Revista do Couro, Janeiro, p. 46-60,2000.
38. MONTGOMERY, K. C., HICKEY, M. B, *Medical Applications for Leather Products- Sheepskins Preventing Pressure Ulcers, CSIRO Leather Research Centre, Victoria, Australia*, 1991.
39. MORETTO, E.; FETT, R.; Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. Ed. Varela: São Paulo, 1998.
40. NORRIS, F. A., *Bailey's Industrial Fats and Oil Products*, 4th ed., vol.2, cap. 3, Wiley-Interscience, New York, 1979;
41. OLIVEIRA, C. G., Proposta de Modelagem Transiente para a Clarificação de Óleos Vegetais – Experimentos Cinéticos e Simulação do Processo Industrial, Dissertação de Mestrado, Florianópolis-SC, 2001.
42. PALOP, R. *Influencia del Engrase em las Propiedades Fisico-quimicas del Cuero*. Optimizacion de Procesos. XVI Congreso Latinoamericano de Quimicos y Tecnicos de la Industria del Cuero. Buenos Aires, 2004.
43. PEREIRA, A.S., AQUINO, F.R.N., Estado da Arte da Cromatografia Gasosa de Alta Resolução e Alta Temperatura, Química Nova, 23(3), p.370-379, 1999.
44. PERRY R. H., GREEN D. W. e J. O. MALONEY, *Chemical Engineer's Handbook*, 6th Ed. McGraw-Hill, New York, 1984.

45. PRADO, L.N.; LUCCA, R.M.D.; RESENDE, S.E. Eficiência na Produção com Tecnologias Limpas. *Revista do Couro*, nº155, Novo Hamburgo, Brasil, 2002.
46. PRIEBE, G. P. S., GUTTERRES, M., SANTOS, L. M. Determinação do Total do Teor de Óleos e Gorduras no Couro como Ferramenta de Controle de Qualidade. XVI Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Santos, 2006.
47. REED, R., *Science for Students of Leather Technology, Library of Congress Catalog*, Ed. 1º, Frankfurt, 1966.
48. REICH, G. *The Structural Changes of Collagen During the Leather Making Process*. JSLTC, vol. 83, p. 63, 1998.
49. RIBEIRO, J. L. D. Engenharia da Qualidade – Notas de aula. Programa de Pós Graduação em Engenharia da Produção – PPGE – UFRGS, 1995.
50. RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F., Planejamento de experimentos e otimização de processos, 1ªEd, Campinas – SP, Casa do Pão editora, 2005.
51. SAMMARCO, U., *Curticion Al Cromo com Fijacion Casi Total del Curtidor Ofrecido*. XXII Congresso IULTCS, 1993, Brasil, Anais vol II p. 468-473.
52. SANT'ANNA, E.S.S., TÔRRES, R.C.O., PORTO, A.C.S., Avaliação de Diferentes Métodos Cromatográficos na Determinação de Ácidos Graxos em Sementes de Maracujá, B. CEPPA, Curitiba, v. 19, n. 1, Jan/Jun, 2001.
53. SANTOS L. M., Gutterres M., Aquim P. M., Priebe, G. P. S., *Influence Of Fats During Leathermaking*, anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2005;
54. SANTOS, A. M. M. M.; CORRÊA, A. R.; ALEXIM, F. M. B.; PEIXOTO, G. B. T. Panorama do setor de couro no Brasil. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 16, p. 57 – 84, set.2002. Disponível em: <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set1603.pdf>
55. SCHRÖER, T. *Weltweit Entwicklung bei Rinderhäuten und –leder. Leder& Häute Markt* 10, p.35-39, 2004.
56. SHREVE, R. N., BRINK, D. M., *Indústrias de processos químicos*, 4.ed., Rio de Janeiro: Guanabara, 1997.
57. SIMEONOVA, L.S., Dalev P. G., *Utilization Of A Leather Industry Waste, Waste Management*, vol. 16, No. 8, pp. 765-769, 1996;
58. SLEETER, R.T., *Bailey's Industrial Fats and Oil Products*, 4th ed., vol., cap. 4, Wiley-Interscience, New York, 1985.
59. SNAPE, J. B.; NAKAJIMA, M.; *Processing of agricultural fats and oils using membrane technology, Journal of food Engineering*, 30, 1-41, Great Britain (1996);

-
60. SONNTAG, N. O. V., *Bailey's Industrial Fats and Oil Products*, 4th ed., vol.1, cap. 6, Wiley-Interscience, New York, 1979.
 61. STAMP, D. H. *An Improved Method for the Extraction of Fatliquor from Leather*. JALCA, vol. 69 (7), p. 290-300, 1974;
 62. STOOP, M. L. M.. *Water Management of Production systems Optimised by Environmentally Oriented Integral Chain Management: case study of leather manufacturing in developing countries*. *Technovation* 23, p.265-278, 2003.
 63. TAEGER, T. *Innovative Chemie für Einen Alten Rohstoff – Erste Schritte auf dem Weg zur Nachhaltigen Lederherstellung*. *Leder & Häute Markt*, 9, p. 33-38, 2003.
 64. THORSTENSEN, T. C., *Practical Leather Tecnology*, pg. 189 – 205, Nova York, 1969;
 65. THORSTENSEN, T. *Pollution Prevention and Control for Small Tanneries*. JALCA, Vol. 92, p.245-255, 1997.
 66. WIELAND, G. *Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications*. GIT VERLAG GmbH, 1987.
 67. WIST, C. E. e SCHMIDT, M. M. *Couro, Calçados, Componentes – Prevenção e Solução de Problemas*. Setor Couro Publicações Ltda. São Leopoldo, p. 29, 1992.

Apêndice A

Metodologias Analíticas

A.1. Análises dos Resíduos não Curtidos (Carnaça)

A.1.1 Teor de Matéria Volátil (umidade)

A metodologia empregada para a realização das análises de matéria volátil foi desenvolvida a partir da norma NBR 11029 - Peles e couros - Determinação do teor de matéria volátil (2001) da Associação Brasileira de Normas Técnicas. A norma de couros considera como matéria volátil a quantidade de substâncias evaporadas a $102\pm 2^\circ$ C até massa constante.

Para a realização dos ensaios faz-se necessária a pesagem dos pesa-filtros, previamente (tara). Conforme testes preliminares, o período médio necessário para que a massa seja considerada constante (variação máxima de 0,1%) é de aproximadamente 16h. O procedimento de pesagem ao final do período deve ser realizado duas vezes com espaçamento de tempo entre as pesagens de 1h. Caso ainda houver variação significativa, os frascos devem retornar para a estufa por intervalos de 1h até atingirem massa constante. As análises de matéria volátil devem ser realizadas em duplicata e os resultados não podem diferenciar entre si em mais de 0,1%.

Materiais:

- Pesa-filtro de forma baixa;
- Estufa;
- Balança analítica;
- Dessecador.

Procedimento:

- Secar os pesa-filtros por no mínimo 5h em estufa a $102\pm 2^\circ$ C antes de proceder a análise;
- Cortar aproximadamente 10g da amostra em pedaços pequenos com medidas não superiores a 5x5 mm e acondicionar em frasco fechado, com tampa;
- Retirar os frascos da estufa e colocá-los em dessecador por 15 minutos para esfriar;

- Ao término do período, pesar os frascos com tampa em balança analítica. Recordar o valor como M_1 ;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 3g da amostra cortada, para o interior do pesa-filtro, em balança analítica, e recordar o valor como m ;
- Levar os frascos com mostra à estufa, em temperatura de $102 \pm 2^\circ \text{C}$, até massa constante. Os frascos devem permanecer com a tampa aberta;
- Retirar os frascos da estufa e coloca-los em dessecador por 15 minutos a fim de que esfriem;
- Ao término do período, fechar os frascos e pesa-los em balança analítica. Recordar o valor como M_2 ;
- Verificar se $|100 \cdot (M_2 - M_1) / m| < 0,1$, se isso não for observado os frascos devem retornar para a estufa por mais 1h, e o procedimento para pesagem deve ser seguido novamente;

Cálculo:

O teor de matéria volátil é dado pela seguinte equação:

$$\%MV = 100 - \left(\frac{M_2 - M_1}{m} \right) \times 100$$

Onde:

$\%MV$ = teor de matéria volátil;

M_1 = massa do pesa-filtro vazio, em gramas;

m = massa de amostra antes do ensaio, em gramas;

M_2 = massa do pesa-filtro com amostra após secagem, em gramas;

A.1.2. Teor de Substâncias Extraíveis (Teor de Gorduras)

Este método visa a determinação da fração total de substâncias solúveis no solvente Diclorometano em todos os tipos de peles e couros. As substâncias em questão são, portanto, compostos apolares e/ou pouco polares na forma de óleos e gorduras naturais presentes em peles, couros e resíduos não curtidos do processamento.

O método empregado para a realização das análises do teor de substâncias extraíveis com Diclorometano foi baseado na norma ABNT NBR 11030 – Couros – Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano (1997).

As análises foram realizadas com o emprego do aparelho de extração contínua marca TECNAL, modelo TE 004. Fez-se necessária a adaptação na qual o número de ciclos de extração utilizado no equipamento Soxhlet é aproximado pelo tempo de extração contínua, este que se mostrou próximo de 4h.

Materiais:

- Aparelho modelo TE 004;
- Balança analítica;
- Estufa;
- Dessecador;

Reagentes:

- Diclorometano p.a.;
- Hexano p.a.;

Procedimento:

- Secar os frascos do determinador de gorduras por 5h em estufa a $102 \pm 2^\circ \text{C}$;
- Os frascos, após serem limpos e secos, não devem ser apanhados diretamente com as mãos, deve-se fazer uso de luvas, pinça ou tenaz;
- Deixa-los esfriar em dessecador por 25 minutos e pesá-los em balança analítica recordando os valores como M_1 . Colocar cada frasco em sua posição no aparelho;
- Pesas, por diferença, aproximadamente 5g de amostra para o interior da cápsula do aparelho, em balança analítica. Recordar o valor como m ;
- Acoplar as cápsulas ao extrator;
- Adicionar 100 mL do solvente a ser utilizado em cada frasco;
- Ligar o aparelho, o arrefecimento e ajustar a temperatura para 130°C ;
- Proceder a extração por 4h, verificando, de tempos em tempos o bom funcionamento do aparelho e as condições da água de resfriamento;
- Passado o período inicial, fechar o compartimento superior a fim de proceder a recuperação do solvente;
- Acompanhar o processo de recuperação do solvente até o momento em que não houver mais evaporação, ou seja, verificação de que não haja mais solvente nos frascos coletores. Em média o processo leva 1h, o solvente recuperado deverá estar totalmente contido no compartimento superior;
- Desligar o aparelho e a água de arrefecimento;
- Remover os frascos coletores dos conjuntos e coloca-los em estufa;
- Os frascos devem permanecer em estufa por período de tempo suficiente para que o solvente residual seja totalmente evaporado;
- Recolher o solvente recuperado nos compartimentos superiores do aparelho de extração para o interior de um frasco devidamente identificado;
- Ao término do tempo de secagem, retirar os frascos da estufa, coloca-los em dessecador por 25 minutos para que esfriem;
- Ao término deste período, pesar os frascos em balança analítica e recordar o valor como M_2 , seguindo as mesmas recomendações de pesagem anteriores;
- As análises do teor de substâncias extraíveis devem ser realizadas em triplicata, em função da grande variabilidade das amostras.

Cálculos:

O teor de substâncias extraíveis, em percentual, é calculado através da expressão:

$$\%Gordura = \left(\frac{M_2 - M_1}{m \times (1 - MV)} \right)$$

Onde:

- $\% Gordura$ = teor de substâncias extraíveis em %;
- M_1 = peso inicial do frasco coletor;
- M_2 = peso do frasco coletor após a extração, contendo o material extraído;
- m = massa inicial de amostra adicionada à cápsula do extrator;
- MV = teor de matéria volátil, previamente analisado;



Figura A.1: Conjunto para determinação gordura Tecnal modelo TE-044

A.1.3. Cloretos em Peles

O método empregado na determinação do teor de cloretos totais solúveis em peles provenientes das etapas de pré-remolho, remolho, pré-descarne e em peles salgadas foi desenvolvido baseado na norma ASTM D 4653 - 87 da American Society of Testing and Materials.

Neste caso especificamente foram realizadas poucas modificações, dentre elas está a possibilidade de se realizar a titulação com nitrato de prata apenas em uma alíquota da solução obtida após a filtração quando a análise é realizada em peles salgadas, nas quais o teor de Cloretos é bastante alto. Tal consideração é válida, pois o volume de Nitrato de prata tende a ser muito alto sendo necessário um volume de titulante superior a 50 mL.

Materiais:

- Balão volumétrico de 250 ml;
- Erlenmeyer de 500 ml;
- Bureta de 50ml;
- Pipeta graduada de 5ml;
- Balança analítica;
- Banho termostático 100° C.

Reagentes:

- Solução de Cromato e potássio 6%;
- Solução de Nitrato de prata 0,1 N;
- Solução de Hidróxido de amônio 0,1 N;
- Solução de indicador Alaranjado de metila;
- Solução de ácido acético, 5 – 10% em volume;
- Água destilada.

Procedimento:

- Cortar aproximadamente 5g da amostra em pedaços pequenos com medidas não superiores a 5x5 mm e acondicionar em frasco fechado, com tampa;

- Pesar aproximadamente 1g de amostra cortada para o interior de um Erlenmeyer previamente tarado, em balança analítica e recordar o valor como m ;
- Adicionar aproximadamente 200 mL da solução 0,1 N de hidróxido de amônio ao Erlenmeyer;
- Colocar os Erlenmeyers em um banho termostático à temperatura de aproximadamente 100° C onde devem permanecer pelo período de no mínimo 2h;
- Ao final do período, retirar os frascos do banho e deixa-los esfriar até temperatura ambiente;
- Filtrar o conteúdo dos frascos para o interior de um balão volumétrico de 250 mL, lavando o conteúdo retido no filtro várias vezes;
- Completar o volume do balão até a marca com água destilada;
- Transferir a solução presente no balão para o interior de um Erlenmeyer de 500 mL, limpo;
- Adicionar algumas gotas da solução de indicador alaranjado de metila e verificar se a coloração da solução torna-se próxima da cor amarela;
- Caso a coloração for próxima da cor vermelha, adicionar uma quantidade da solução de ácido acético 5 – 10 % até a neutralização, caso contrário segue-se os passos seguintes;
- Adicionar 2 mL de cromato de potássio 6%, medidos em pipeta graduada;
- Titular a solução contida no Erlenmeyer com a solução padrão de nitrato de prata 0,1 N, até o surgimento da coloração vermelho tijolo;
- Recordar o volume de nitrato de prata consumido na titulação como VI .

Cálculos:

$$\%Cloretos = 100 \times 0,0444 \times \frac{(V_1 \times N \times f_c)}{m}$$

onde:

$\% Cloretos$ = teor de Cloretos totais nas peles, % em massa;

VI = volume de Nitrato de prata gasto na titulação, em mL;

N = normalidade da solução de nitrato de prata;

f_c = fator de correção do Nitrato de prata.

A.1.4. Cinzas

A determinação do percentual de cinzas em peles, couros e resíduos baseia-se na norma ASTM D 2617-96 da American Society of Testing and Materials e foi efetuada com intuito de caracterizar o teor de minerais presentes na pele, pois o método determina a quantidade de inorgânicos não voláteis a 600°C.

Material:

- Estufa;
- Pesa-filtros;
- Cadinhos;
- Bico de Bunsen;
- Tela de amianto;
- Forno mufla (até 700°C);
- Balança analítica;

Reagentes:

- Ácido clorídrico 1:1.

Procedimento:

Realização da análise de matéria volátil:

- Deve-se realizar primeiramente o procedimento para a determinação da matéria volátil da amostra que se deseja conhecer o teor de cinzas. Após, utiliza-se a amostra seca para realização do ensaio para o teor de cinzas.

Tara dos cadinhos:

- Colocar os cadinhos no forno mufla a 700 °C, onde devem permanecer pelo período mínimo de 1h;
- Desligar a mufla e esperar até que a temperatura do forno seja inferior a 250°C, para então proceder a retirada dos cadinhos;
- Retirar os cadinhos e colocá-los em dessecador para esfriarem;
- Pesar os cadinhos em balança analítica com precisão de 0,0001g e anotar o valor como M_1 ;

Análise de teor de cinzas:

- Pesar, com precisão de 0,0001g, aproximadamente 1g de amostra seca e anotar o valor como m ;
- Queimar a amostra em bico de bunsen até que esteja completamente carbonizada, recomenda-se a utilização da tela de amianto;
- Colocar os cadinhos no forno mufla. Ligar o forno e esperar que atinja 600 °C. Calcinar durante 2 horas;
- Desligar o forno, esperar que atinja 250 °C e proceder a retirada dos cadinhos colocando-os em dessecador. Esperar esfriar durante 2 horas;
- Pesar os cadinhos e anotar o valor como M_2 ;
- Repetir a calcinação até que a variação de massa seja inferior a 0,002g.

A limpeza dos cadinhos deve ser realizada da seguinte forma: enchê-los com ácido clorídrico 1:1 e esperar até o dia seguinte. Após, lava-los normalmente.

Cálculos:

O valor de teor de cinzas em base seca é calculado por:

$$\%Cinzas = \frac{M_2 - M_1}{m} \times 100$$

onde:

- $\%Cinzas$ = Percentual de cinzas em base seca;
- M_2 = Massa final do cadinho pesada depois da última;
- M_1 = Massa inicial do cadinho;
- m = Massa da amostra seca.

A.1.5. Teor de Nitrogênio e substância dérmica (S.D.)

O procedimento utilizado na determinação do percentual de nitrogênio e substância dérmica em peles, couros e resíduos de pré-descarne teve como base a norma ASTM D 2868 – 96 da American Society of Testing and Materials. Standard Test Method for Nitrogen Content (Kjeldahl) and Hide Substance of Leather, ASTM.

Materiais:

- Aparelho destilador de nitrogênio;
- Bloco digestor (lavador de gases);
- Frascos Kjeldahl;
- Balão volumétrico de 200 mL;
- Micro-bureta de 10 mL;
- Erlenmeyer de 300 mL;
- Balança analítica;

Reagentes:

- Solução indicadora de ácido bórico, conforme a norma ASTM D 2868-96;
- Ácido sulfúrico concentrado;
- Mistura catalítica, conforme a norma ASTM D 2868-96;
- Solução de tiosulfato de sódio 80g/l;
- Solução de hidróxido de sódio 60%;
- Solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão;
- Sacarose;
- Água destilada.

Procedimento:

Digestão da amostra:

- Pesar, dentro do vidro utilizado no bloco digestor, 0,75g de amostra com precisão de 0,0001g;
- Adicionar 5 g + 0,1 g de mistura catalítica e, manuseando na capela com cuidado, 13 mL de ácido sulfúrico concentrado. Colocar o bloco digestor na capela, ligar a água e o bloco digestor no aquecimento máximo. Proceder a digestão por no mínimo 3 horas. Esta estará completa quando a solução apresentar uma coloração verde clara;
- Deixar esfriar.

Destilação do nitrogênio:

- Encher a caldeira do aparelho destilador de nitrogênio com água destilada;
- Deixar a amostra digerida esfriar;
- Adicionar cerca de 15 mL de tiosulfato de sódio. Agitar e aguardar uma coloração marrom;
- Adicionar uma alíquota volumétrica de 50 mL de solução de ácido bórico à um erlenmeyer de 300 mL. Este erlenmeyer será o frasco receptor do destilador. A ponta do destilador deve ficar imersa na solução indicadora;
- Conectar o frasco Kjeldahl ao destilador. Ligar o resfriamento do destilador;
- Adicionar lentamente cerca de 50 mL de hidróxido de sódio a 60%. Ligar o aquecimento;

- Proceder a destilação até que tenha sido recolhido no mínimo 75 mL de destilado;
- Titular imediatamente o destilado até o ponto final (pH 4,9) com ácido sulfúrico 0,3 N padrão.

Procedimento para realização do branco:

- Deve ser realizado seguindo exatamente o mesmo procedimento, porém substituindo a amostra por 1,0 g de sacarose. Para a titulação do branco, são possíveis duas situações:
 - 1) Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final verde: Titular com solução de ácido sulfúrico 0,3 N padrão até ponto final violeta;
 - 2) Solução de ácido bórico e destilado apresentando coloração final violeta: Titular com solução de hidróxido de sódio 0,1 N padrão até ponto final verde.

Cálculos:

O valor obtido para o branco, caso a titulação deste tenha sido feita com hidróxido de sódio, deve ser convertido para volume de ácido sulfúrico pela seguinte fórmula:

$$B = \frac{V_b \times N_b}{N_a}$$

Onde:

- B = volume do branco, convertido para mL de H_2SO_4 ;
- V_b = Volume de hidróxido de sódio requerido na titulação;
- N_b = Normalidade da solução de hidróxido de sódio padrão;
- N_a = Normalidade da solução de ácido sulfúrico padrão.

O valor de nitrogênio percentual para a amostra é calculado pela seguinte fórmula:

$$\%Nitrogênio = \frac{(A \pm B) \times N \times 0,014}{m} \times 100$$

onde:

- A = Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do destilado;
- B = Volume de ácido sulfúrico requerido na titulação do branco. Use o sinal positivo caso o branco tenha sido titulado com hidróxido de sódio. Caso o branco tenha sido titulado com ácido sulfúrico, use o sinal negativo;
- N = Normalidade do ácido sulfúrico 0,3 N padrão;
- m = Massa da amostra em gramas.

Este valor deve ser convertido para base seca, utilizando para isso o percentual de matéria volátil:

$$\%NTK, \text{base seca} = \frac{C}{100 - MV} \times 100$$

Onde:

- $\%NTK$ = percentual de nitrogênio total em base seca (Kjedahl);
- C = Percentual de nitrogênio da amostra em base úmida;
- M = Percentual de matéria volátil da amostra.

Para este valor ser válido, a amostra utilizada para a análise de matéria volátil deve ser pesada no mesmo instante que a amostra utilizada para a análise de nitrogênio.

O percentual de substância dérmica pode ser calculado ao multiplicar o valor encontrado para NTK por 5,62.

O destilador utilizado para análise pode ser visto na **Figura A.2**.



Figura A.2: Foto do destilador utilizado para determinação de substância dérmica

A.2. Análises dos Óleos

A.2.1. Teor de matéria volátil

A análise de matéria volátil dos óleos foi realizada de maneira análoga à análise nos cursos. Amostras de cada óleo foram deixadas em estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$, até peso constante.

Materiais:

- Cápsula de alumínio;
- Estufa;
- Balança analítica;
- Dessecador.

Procedimento:

- Secar as cápsulas por, pelo menos, 5 h em estufa a 102_2°C ;
- Colocar as cápsulas em dessecador por 15 minutos para resfriar;
- Pesar as cápsulas em balança analítica empregando uma tenaz para transportá-las. Anotar o valor como M_1 ;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 5 g da amostra, em balança analítica, e anotar o valor como m ;
- Colocar em estufa, com temperatura de 102_2°C , até massa constante;
- Retirar as cápsulas da estufa e colocá-las em dessecador por 15 minutos;
- Pesar as cápsulas em balança analítica e anotar o valor como M_3 .

Cálculos:

O teor de matéria volátil é dado pela equação:

$$\%MV = 100 - \left(\frac{M_2 - M_1}{m} \right) \times 100$$

Onde:

$\% MV$ = teor de matéria volátil;

M_1 = massa da cápsula vazia, em gramas;

m = massa da cápsula com amostra, antes do ensaio, em gramas;

M_2 = massa da cápsula com amostra, após secagem, em gramas.

A.2.2. Índice de Saponificação

As análises de índice de saponificação foram realizadas segundo a norma NBR – 10448 – Insumos para couro – Determinação do índice de saponificação.

Materiais:

- Balão de destilação com junta esmerilhada de 250mL;
- Condensador de refluxo de 500 mm de comprimento, com junta esmerilhada;
- Manta de aquecimento;
- Bureta de 50 mL;
- Balança analítica;
- Pipeta volumétrica.

Reagentes:

- Solução etanólica de KOH 0,5 N;
- Solução aquosa de ácido clorídrico 0,5 N;
- Solução etanólica de fenolftaleína a 1%.

Procedimento:

- Pesar com exatidão de 0,0001g cerca de 2g da substância graxa para dentro de um balão com junta esmerilhada;
- Adicionar 25mL da solução etanólica de hidróxido de potássio;
- Adaptar o condensador ao balão contendo a amostra e a solução etanólica de hidróxido de potássio;
- Aquecer até uma leve ebulição, agitando de tempos em tempos;
- Realizar simultaneamente uma prova em branco;
- Suspender o aquecimento após uma hora;
- Adicionar 4 a 5 gotas de solução indicadora de fenolftaleína;
- Titular a solução contendo os sabões imediatamente (ainda quente), com a solução de ácido clorídrico;

Cálculos:

O índice de saponificação é dado pela equação:

$$IS = 56,1 * (V_0 - V_1) \times \frac{Ne}{m}$$

Onde:

IS = índice de saponificação;

V_0 = volume da solução de ácido clorídrico utilizado na prova em branco, em mL;

V_1 = volume da solução de ácido clorídrico utilizado com a amostra, em mL;

Ne = normalidade exata do ácido clorídrico;

m = massa da amostra, em gramas.

A.2.2. Índice de Acidez

As análises de índice de acidez foram realizadas segundo a norma NBR – 11115 – Substâncias graxas – Determinação do índice de acidez.

Materiais:

- Frascos de Erlenmeyer de 250 mL;
- Bureta de 50 mL;
- Balança analítica;
- Banho-maria.

Reagentes:

- Etanol P.A.;
- Solução padrão de KOH etanólico 0,5N;
- Solução de fenolftaleína 0,1%.

Procedimento:

- Medir cerca de 2,5g de amostra preparada e transferir para o interior de um frasco de erlenmeyer;
- Adicionar ao frasco de Erlenmeyer 10 mL de etanol P.A. e gotas de solução de fenolftaleína 0,1%.
- Titular agitando energeticamente o conteúdo do frasco, com a solução de KOH etanólica 0,5N, até a viragem do indicador (persistindo por pelo menos 10s);
- Realizar o ensaio em duplicata.

Cálculos:

O índice de acidez é dado pela equação:

$$IA = \frac{56,1 \times V \times N}{m}$$

Onde:

IA = índice de acidez;

V = volume da solução de KOH gasto na titulação, em mL;

m = massa da amostra, em g;

N = normalidade exata da solução de KOH.

A.2.3. Índice de Iodo

As análises de índice de acidez foram realizadas segundo a norma NBR – 9231 – Substâncias graxas – Determinação do índice de iodo.

Materiais:

- Frascos de Erlenmeyer de 250 mL;
- Bureta de 50 mL;
- Balança analítica;
- Filme de PVC.

Reagentes:

- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1N;
- Clorofórmio P.A.;
- Solução de amido 1%;
- Solução de Iodeto de potássio 10%;
- Solução de Wijs.

Procedimento:

- Pesar 0,2g de amostra com resolução de 0,0001g diretamente no frasco de Erlenmeyer;
- Introduzir 6mL de clorofórmio a fim de diluir a amostra de óleo;
- Introduzir exatamente 10 mL da solução de Wijs no Erlenmeyer;
- Fechar, agitar suavemente o frasco e deixar em local escuro por 1 hora;
- A pós esse tempo, adicionar 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água destilada a agitar;
- Titular com a solução de tiosulfato de sódio até coloração amarelo-clara e adicionar algumas gotas de amido como indicador, continuando a titulação até o momento no qual a coloração azulada desaparece;
- Efetuar paralelamente uma prova em branco;
- Realizar o ensaio em duplicata.

Cálculos:

O índice de iodo é dado pela equação:

$$II = 12,69 \times (V_0 - V_1) \times \frac{N_1}{m}$$

Onde:

II = índice de iodo, em gramas de iodo por 100g de amostra;

V_0 = volume da solução de tiosulfato de sódio usado na prova em branco, em mL;

V_1 = volume da solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação, em mL;

m = massa da amostra, em g;

N = normalidade exata da solução de tiosulfato de sódio.

Apêndice B

Resultados analíticos

As tabelas apresentadas, neste item, informam os resultados analíticos que renderam as tabelas mostradas no trabalho. São mostrados os resultados individuais das análises, bem como os desvios padrão calculados.

B.1. Caracterização dos resíduos

As tabelas constantes neste item referem-se às análises realizadas nos resíduos de pré-descarne e rejeito protéico, cujas amostras foram coletadas junto ao curtume parceiro do projeto.

Tabela B.1: Valores de matéria volátil obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume

Amostra	Matéria Volátil (%)	M.V. média (%)	Desv. Pad.
1	53,43 52,27	52,85	0,82
2	45,55 41,04	43,30	3,19
3	51,50 52,02	51,76	0,37

Tabela B.2: Valores de teor de cloretos totais obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume

Amostra	NaCl (%)	Média (%)	Desvio padrão
1	8,15 8,99	8,57	0,59
2	17,55 17,14 14,77	16,49	1,50

Tabela B.3: Valores de teor de cinzas obtidos para três amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume

Amostra	% Cinzas	Média	Desvio Padrão
1	9,50 9,36	9,43	0,10
2	11,87 9,98	10,93	1,34
3	3,27 4,95 4,78	4,33	0,92

Tabela B.4: Valores de teor de gorduras obtidos para duas amostras de resíduo de pré-descarne coletadas no curtume

Amostra	% Gorduras	Média	Desvio Padrão
1	24,97 27,56	26,27	1,83
2	45,25 45,38	43,0	0,09

Tabela B.5: Valores de substância proteica obtidos para duas amostras de resíduo de pré-descarne e rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume

Resíduo	% Nitrogênio	Média (%)	% Subst. Proteica	Média
Resíduo de pré- descarne 1	0,63	0,61	3,52	3,42
	0,59		3,32	
Resíduo de pré- descarne 2	0,65	0,61	3,67	3,44
	0,57		3,20	
Rejeito Protéico 1	3,94	3,43	22,13	19,29
	3,34		18,77	
Rejeito Protéico 2	3,02	1,20	16,98	6,73
	1,10		6,18	
	1,30		7,29	

Tabela B.6: Valores de teor de matéria volátil obtidos para três amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume

Amostra	Matéria Volátil (%)	M.V. média (%)	Desv. Pad.
1	52,70	52,85	0,82
	56,40		
2	50,80	50,86	0,08
	50,91		

Tabela B.7: Valores de teor de cloreto totais obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume

Amostra	NaCl (%)	Média (%)	Devio padrão
1	7,97	8,34	0,52
	8,70		
2	15,78	16,19	2,82
	16,61		
	19,61		
	12,75		

Tabela B.8: Valores de teor de cinzas obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume

Amostra	% Cinzas	Média	Desvio Padrão
1	16,54	17,98	1,25
	18,69		
	18,71		
2	12,73	12,77	0,05
	12,80		

Tabela B.9: Valores de teor de gorduras obtidos para duas amostras de rejeito protéico gerado na planta de extração do curtume

Amostra	% gordura	Média	Desvio Padrão
1	18,13	18,14	0,02
	18,16		
2	18,20	17,67	0,80
	17,73		
	17,07		

B.2. Caracterização dos produtos intermediários

Nesta seção, são apresentados os valores individuais das análises realizadas nos produtos intermediários da planta de refino de sebo, pertencente à empresa ANABE Com. E Rep. De Couros Ltda., parceira do projeto de pesquisa.

Tabela B.10: Valores de Índice de acidez, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo

Amostra	Índice de acidez (mg/g)	Média	Desvio Padrão
Oleína Refinada 1	1,66	1,59	0,11
	1,56		
	1,42		
	1,68		
	1,65		
Oleína Refinada 2	1,59	1,65	0,03
	1,65		
	1,66		
	1,65		
	1,68		
Oleína Bruta 1	1,64	24,23	2,47
	21,30		
	21,34		
	27,09		
	26,47		
	24,59		
Oleína Bruta 2	24,61	16,75	1,87
	14,11		
	15,04		
	18,45		
	18,82		
	17,34		
Estearina 1	16,75	25,28	0,92
	26,00		
	26,15		
	24,44		
Estearina 2	24,52	14,37	0,30
	14,58		
	14,16		

Tabela B.11: Valores de matéria volátil, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo

Amostra	Matéria Volátil (%)	Média	Desvio Padrão
Oleína Refinada 1	0,47	0,22	0,22
	0,13		
	0,07		
Oleína Refinada 2	1,17	0,57	0,42
	0,57		
	0,19		
	0,37		
Oleína Bruta 1	6,43	5,66	0,70
	5,07		
	5,47		
Oleína Bruta 2	1,92	2,16	0,22
	2,24		
	2,34		
Estearina 1	1,97	4,36	0,29
	2,39		
Estearina 2	1,92	1,68	0,33
	1,45		

Tabela B.12: Valores de índice de saponificação, obtidos para duas amostras de oleína bruta, estearina e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo

Amostra	Índice Saponificação (mg/g)	Média	Desvio Padrão
Oleína Refinada	193,06	200,28	5,36
	204,05		
	199,36		
	204,63		
Oleína Refinada	187,00	187,78	1,85
	189,82		
	188,67		
	185,62		
Oleína Bruta	199,66	187,49	6,93
	186,45		
	182,92		
	183,80		
	184,61		
Oleína Bruta	186,72	186,25	1,23
	187,75		
	185,51		
	185,01		
Estearina	199,96	199,71	0,35
	199,46		
Estearina	204,16	199,29	6,89
	194,42		

Tabela B.13: Valores de índice de iodo, obtidos para duas amostras de oleína bruta e oleína purificada coletadas na planta industrial de refino de sebo

Amostra	Índice de iodo (g/100g)	Média	Desvio Padrão
Oleína refinada 1	58,92 58,23	58,58	0,48
Oleína refinada 2	57,25 55,25 55,48	56,00	1,10
Oleína bruta 1	50,13 52,13	51,13	1,42
Oleína bruta 2	31,51 35,30 36,45	34,42	2,58

Tabela B.14: Valores de teor de água (KF), obtidos para duas amostras de oleína refinada e uma de oleína bruta coletadas na planta industrial de refino de sebo

Amostra	Umidade %	Média	Desvio Padrão
Oleína Refinada	0,18 0,25 0,21	0,21	0,04
Oleína Refinada	0,5 0,67 0,77	0,54	0,25

B.3. Resultados dos experimentos de extração

Nesta seção são apresentados os valores das análises realizadas nas correntes envolvidas no processo de extração, realizado na planta situada no Departamento de Engenharia Química da UFRS.

Tabela B.15: Valores de teor de matéria volátil das amostras de resíduo de pré-descarne utilizadas nos experimentos de extração

Resíduo	Matéria Volátil (%)	M.V. média (%)	Desv. Pad.
Carnaça I	51,50	51,82	0,28
	52,02		
	51,95		
Carnaça II	42,79	47,84	1,51
	44,83		
	48,40		
Carnaça III	38,86	34,96	3,79
	44,74		
	38,03		
Carnaça IV	51,42	48,10	5,09
	42,24		
	50,63		
Carnaça V	52,31	52,31	7,28
	62,61		

Tabela B.16: Valores de teor de gorduras das amostras de resíduo de pré-descarne utilizadas nos experimentos de extração

Amostra	Gorduras (%)	Média (%)	Desvio Padrão
Carnaça I	38,67	36,95	2,43
	35,23		
Carnaça II	30,31	28,11	3,11
	25,91		
Carnaça III	21,23	16,80	3,41
	17,16		
	13,07		
	15,72		
Carnaça IV	28,01	28,26	0,35
	28,50		
Carnaça V	48,82	51,36	3,60
	53,91		

Tabela B.17: Valores de teor de matéria volátil dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne

Resíduo	Matéria Volátil (%)	M.V. média (%)	Desv. Pad.
Exp. Fat. 1	48,42	48,82	0,56
	49,21		
Exp. Fat. 2	49,40	47,56	1,39
	48,47		
Exp. Fat. 3	45,39	45,16	0,21
	44,98		
Exp. Fat. 4	50,19	49,42	1,09
	48,65		
Exp. Fat. 5	55,87	52,07	3,22
	50,67		
Exp. Fat. 5 (Rep. 1)	56,34	55,46	1,24
	54,58		
Exp. Fat. 5 (Rep. 2)	-	64,90	0,00
	64,90		
Exp. Fat. 6	50,24	52,27	2,61
	55,76		
Exp. Fat. 7	53,68	57,37	3,52
	57,74		
Exp. Fat. 8	48,64	48,81	0,73
	49,61		

Tabela B.18: Valores de teor de gorduras dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne

Amostra	% Gordura	Média total (%)	Desvio Padrão
Exp. Fat. 1	21,06	22,50	2,30
	21,29		
	25,15		
Exp. Fat. 2	18,42	17,79	1,71
	16,00		
	18,25		
Exp. Fat. 3	18,47	15,83	1,08
	15,07		
	16,60		
Exp. Fat. 4	19,64	20,71	1,51
	21,78		
Exp. Fat. 5	30,59	28,78	2,56
	26,97		
Exp. Fat. 5 (Rep. 1)	24,82	25,05	0,33
	25,28		
Exp. Fat. 5 (Rep. 2)	27,18	26,94	0,33
	26,71		
Exp. Fat. 6	32,47	25,24	5,46
	24,74		
	20,79		
Exp. Fat. 7	22,94	21,87	1,52
	24,03		
	24,47		
Exp. Fat. 8	24,91	17,49	0,49
	17,15		
	17,84		

Tabela B.19: Valores do teor de matéria volátil dos resíduos protéicos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne

Resíduo	Matéria Volátil (%)	M.V. média (%)	Desv. Pad.
Exp. Fat. 1	48,42	48,82	0,56
	49,21		
Exp. Fat. 2	49,40	47,56	1,39
	48,47		
Exp. Fat. 3	45,39	45,16	0,21
	44,98		
Exp. Fat. 4	50,19	49,42	1,09
	48,65		
Exp. Fat. 5	55,87	52,07	3,22
	50,67		
Exp. Fat. 5 (Rep. 1)	56,34	55,46	1,24
	54,58		
Exp. Fat. 5 (Rep. 2)	-	64,90	0,00
	64,90		
Exp. Fat. 6	50,24	52,27	2,61
	55,76		
Exp. Fat. 7	53,68	57,37	3,52
	57,74		
Exp. Fat. 8	48,64	48,81	0,73
	49,61		

Tabela B.20: Valores de índice de iodo dos sebos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne

Amostra	Índice de iodo (g/100g)	Média	Desvio Padrão
Exp. Fat. 1	19,84 18,65	19,24	0,84
Exp. Fat. 2	17,35 20,79	19,07	2,43
Exp. Fat. 3	20,26 26,65	23,45	4,52
Exp. Fat. 4	25,82 16,72	21,27	6,44
Exp. Fat. 5	18,57 19,01	18,79	0,31
Exp. Fat. 6	22,11 22,31	22,21	0,14
Exp. Fat. 7	- 23,76 25,34	24,55	1,12
Exp. Fat. 8	21,63 20,08 22,58	21,43	1,26

Tabela B.21: Valores de índice de acidez dos sebos gerados nos experimentos de extração do sebo contido nos resíduos de pré-descarne

Amostra	Índice acidez (mg/g)	Média	Desvio Padrão
Exp. Fat. 1	9,11	8,37	0,82
	7,49		
	8,51		
Exp. Fat. 2	10,98	10,84	0,28
	10,52		
	11,03		
Exp. Fat. 3	17,22	17,13	0,38
	16,72		
	17,47		
Exp. Fat. 4	15,65	16,00	0,31
	16,23		
	16,13		
Exp. Fat. 5	8,34	8,19	0,15
	8,04		
	8,18		
Exp. Fat 5 (Rep 1)	6,97	6,71	0,36
	6,45		
Exp. Fat 5 (Rep 2)	6,93	7,00	0,09
	7,06		
Exp. Fat. 6	20,42	19,66	1,00
	20,01		
	18,53		
Exp. Fat. 6 (Rep.)	10,22	10,23	0,01
	10,23		
Exp. Fat. 7	25,79	25,85	0,51
	26,38		
	25,36		
Exp. Fat. 8	31,56	31,98	0,37
	32,09		
	32,28		

B.3. Resultados dos experimentos de fracionamento

Nesta seção, são apresentados os valores individuais das análises realizadas nas oleínas geradas nos experimentos de fracionamento do sebo, realizadas em escala de bancada, no Departamento de Engenharia química da UFRGS.

Tabela B.22: Valores do teor de saturados presentes nas oleínas geradas no processo de fracionamento do sebo

Taxa de Resfriamento	Agitação	Teor de Saturados (%)	Médias Parciais (%) saturados	Médias Totais (%)	Desvio Padrão
0,66°C/h	Agitado 1	17,50	17,67	17,58	0,17
		17,83			
	Agitado 2	17,54	17,49		
		17,44			
Não agitado 1	17,08	17,37	17,65	0,40	
	17,66				
Não agitado 2	17,87	17,93			
	18,00				
0,44°C/h	Não agitado 1	15,35	16,37	17,57	1,67
		17,40			
	Não agitado 2	18,25	18,76		
		19,28			
Agitado 1	18,46	19,64	21,31	2,36	
	20,81				
Agitado 2	21,82	22,99			
	24,16				

Tabela B.23: Valores de índice de iodo nas oleínas geradas no processo de fracionamento do sebo

Experimento		Ind. Iodo (g/100g)	Média (g/100g)	Média	Desv. Padrão
0,66°C/h	Agitado 1	56,991 57,724	57,36	58,62	1,49
	Agitado 2	60,032 59,718	59,88		
	Não agitado 1	58,426 58,016	58,22	57,82	0,49
	Não agitado 2	57,432 57,400	57,42		
0,44°C/h	Agitado 1	58,779 58,309	58,54	59,13	0,72
	Agitado 2	59,497 59,920	59,71		
	Não agitado 1	58,996 61,346	60,17	59,68	1,14
	Não agitado 2	59,432 58,931	59,18		