

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

**Influência das Propriedades dos Óleos e
das Variáveis do Processo de Engraxe na
Obtenção de Couros Macios**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Letícia Melo dos Santos

Porto Alegre

2006

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

Influência das Propriedades dos Óleos e das Variáveis do Processo de Engraxe na Obtenção de Couros Macios

Letícia Melo dos Santos

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

Área de concentração: Materiais da Indústria
Química : Couros

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

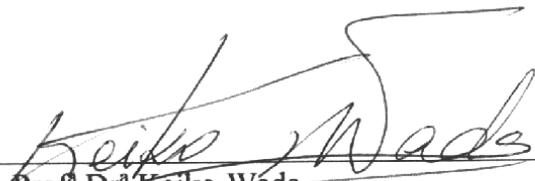
Porto Alegre

2006

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 *Influência das Propriedades dos Óleos e das Variáveis do Processo de Engraxe na Obtenção de Couros Macios*, elaborada por Leticia Melo dos Santos, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:


Prof.^a Dr.^a Keiko Wada


Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio


Prof. Dr. César Liberato Petzhold

“Nossa cabeça é redonda para que os pensamentos possam mudar de direção”
Francis Picabia

“Few people realize that Leather Making is the world’s oldest manufacturing process, thus the world’s oldest industry. Tanning – the process of converting hides and skins into leather – is also the world’s first science. Also, because of the pure craftsmanship involved, tanning may well be the world’s first art form.”

JALCA 97, 2002

Agradecimentos

Aos meus pais, Carmen e Flávio Santos, pelo seu suporte e apoio emocional, fundamentais para atingir este resultado.

À minha orientadora, Dr^a Mariliz Gutterres, sempre presente me incentivando, pela amizade e pelo empenho na elaboração desse trabalho.

À minha irmã Carina, pela amizade e conselhos.

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

Aos amigos da pós, companheiros de LACOP.

Ao pessoal do LACOURO e à bolsista Thiéli Mortari, pela ajuda na execução da parte experimental.

À empresa Clariant S.A., pela parceria e apoio financeiro e técnico, e em especial aos Srs. Fernando Bello e Jorge Maldaner, à Débora Spengler, e aos funcionários e estagiários do Centro Tecnológico do Couro Clariant.

Ao curtume BMZ Couros, pelo apoio técnico e financeiro, e em especial ao Nédio Luzzi e à Renata Torres, pela parceria e ajuda.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

O investimento na produção de artigos que requerem maior tecnologia é um passo importante na conquista do mercado. Assim, as empresas fabricantes de couro buscam processos mais eficientes, reduzindo desperdícios e aprimorando a qualidade do produto final. Para a fabricação de artigos, como couros para vestuário e estofamento, o engraxe é uma etapa fundamental, já que confere ao couro características como maciez, toque e resistência. Os produtos de engraxe são ofertados ao couro em forma de emulsão, e são incorporados à estrutura, influenciando suas propriedades. Neste trabalho é apresentado um estudo da etapa de engraxe, visando avaliar a fixação dos óleos na pele, atingindo níveis elevados de maciez. Foram utilizadas formulações específicas de produção de couros para estofamento mobiliário, que devido aos requisitos de toque e maciez, requerem uma grande quantidade de produtos engraxantes. Os óleos de engraxe comerciais foram caracterizados de acordo com as seguintes análises: teor de emulsionantes e emulsionados; estabilidade da emulsão à água, ácidos e sais; teor de cinzas; teor de matéria volátil; teor de água e de substância ativa. Na aplicação dos óleos ao couro, foram avaliadas as influências do tempo de engraxe e da adição do pré-engraxe para cada óleo estudado, bem como para a mistura entre eles. Foi observado que uma emulsão de maior estabilidade requer um tempo de processo maior para melhor absorção. O pré-engraxe influencia de maneira positiva a absorção e as propriedades físicas. A partir desses resultados, foi estudada a influência de algumas variáveis de processo no engraxe, como temperatura, grau de neutralização, grau de acidez na fixação e tempo de fixação. As variáveis de resposta analisadas foram: teor de óleo no couro, concentração de óleo no banho residual, DQO, turbidez, maciez, resistência à tração (tensão de ruptura e alongamento na ruptura) e rasgamento progressivo. As variáveis não se mostraram influentes para os ensaios de resistência físico-mecânica. No entanto, a temperatura apresentou uma significativa contribuição no aumento do teor de óleo no couro, no aumento da maciez, na diminuição da concentração de óleo, DQO e turbidez dos banhos residuais. O pH de fixação também se mostrou significativo, para o aumento do teor de óleo no couro e na diminuição da concentração de óleo e DQO dos banhos. O conhecimento do

processo e das características dos produtos permite estabelecer critérios para a aplicação destes, gerando melhoria no aproveitamento dos insumos e redução do desperdício para o efluente.

Abstract

The investment in technology is important to conquer the consumers. Thereby, the leather producers are searching for efficient processes, in order to reduce the waste load and improve the quality of the final product. For the production of leather as garment and upholstery (automotive and furniture), fatliquoring is a fundamental stage, since it provides characteristics as softness, pleasant feel and resistance. Fatliquors are offered to the leather as an emulsion and they are incorporated to the structure, influencing its properties. This work presents a study of the fatliquoring process, aiming the evaluation of the oils fixation in the leather, achieving high level of softness. The process formulation used was proper for the production of upholstery furniture leather, which demands high amounts of fatliquoring products. The fatliquors were characterized according to the analyses: emulsifier and emulsified content; emulsion stability to water, acid and salts; ash content; volatile matter content; water content and active matter content. For the application of fatliquors, fatliquoring time and the addition of pre-fatliquoring were evaluated for each type of oil, as well as for the mixture. The higher stability emulsion showed the need for more time of processing to improve the absorption. Pre-fatliquoring influences positively the absorption and the physical properties. From these results, fatliquoring process variables as temperature, neutralization pH, fixation pH and fixation time were studied. The process efficiency and the product quality were measured by oil content in leather, oil concentration in residual baths, COD, turbidity, softness, tensile strength, elongation and tear load. The process variables have not influenced the physical resistance. However, the temperature reported a significant contribution to enhance the oil content in leather and softness, as well as to diminish the oil concentration, COD and turbidity of the residual baths. Fixation pH resulted significant to enhance the oil content in leather and to diminish the oil concentration and COD of the residual baths. The knowledge of products characteristics and their absorption capacity is important for the understanding of fatliquoring mechanism and enables the search for better application conditions.

Sumário

Sumário	ix
Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Objetivos	3
1.3 Empresas parceiras.....	3
1.3.1 Clariant S.A.....	3
1.3.2 BMZ Couros Ltda.	4
1.4 Estrutura da dissertação.....	4
Revisão Bibliográfica	5
2.1 Estrutura da pele.....	5
2.1.1 Zonas da pele.....	6
2.1.2 Composição da pele	7
2.1.3 Colagênio	7
2.2 Operações de Ribeira	10
2.2.1 Remolho	10
2.2.2 Depilação e Caleiro	10
2.2.3 Descarne e divisão.....	10
2.2.4 Desencalagem	10
2.2.5 Purga	11
2.2.6 Píquel	11
2.3 Curtimento	11
2.4 Acabamento molhado.....	11
2.4.1 Neutralização.....	11
2.4.2 Recurtimento	12
2.4.3 Engraxe	12
2.4.4 Tingimento	12
2.5 Pré-acabamento e acabamento final.....	12
2.5.1 Secagem	12
2.5.2 Recondicionamento e amaciamento.....	12
2.5.3 Lixamento	13
2.5.4 Acabamento final	13
2.6 A etapa de engraxe no processamento do couro	13
2.6.1 Processo de engraxe	14
2.6.2 Emulsões	17
2.6.3 Matérias-primas.....	20
2.6.4 Aplicação do engraxe.....	25
2.6.5 Impacto ambiental associado ao acabamento molhado	29
2.7 Planejamento de experimentos.....	30
2.7.1 Terminologia	30
2.7.2 Passos no projeto de experimentos	31
2.7.3 Erro experimental.....	32
2.7.4 Análise de variância	33

2.7.5 Aplicação do planejamento experimental	33
Materiais e Métodos.....	35
3.1 Materiais.....	35
3.1.1 Óleos de engraxe	35
3.1.2 Wet-blue.....	35
3.1.3 Outros produtos utilizados na formulação	37
3.2 Métodos Analíticos	38
3.2.1 Análises dos óleos e emulsões de engraxe.....	38
- Teor de água e matéria ativa.....	39
- Teor de voláteis:.....	39
- Teor de cinzas:	39
- Estabilidade da emulsão.....	39
- Teor de emulsionantes e emulsionados:	40
3.2.2 Análises no couro.....	40
- Teor de extraíveis.....	40
- Maciez.....	41
- Resistência físico-mecânica.....	43
3.2.3 Análises nos banhos residuais de engraxe	44
- Concentração de óleo nos banhos residuais.....	44
- DQO (Demanda Química de Oxigênio) dos banhos residuais	44
- Turbidez.....	44
Estudo da aplicação dos óleos de engraxe.....	46
4.1 Resultados da caracterização dos óleos e das emulsões.....	46
4.2 Procedimento experimental de aplicação dos óleos.....	51
4.2.1 Formulação padrão.....	51
4.2.2 Experimentos	53
4.3 Resultados da aplicação dos óleos	54
4.3.1 Influência do tempo de engraxe	54
4.3.2 Influência do pré-engraxe	56
4.3.3 Efeito da mistura	60
4.3.4 Concentração de óleo nos banhos residuais	60
4.3.5 DQO (Demanda química de oxigênio)	61
4.3.6 Resumo dos resultados.....	62
Estudo das variáveis do processo	63
5.1 Procedimento experimental.....	63
5.1.1 Fatores fixos e controláveis e variáveis de resposta.....	64
5.1.2 Determinação das quantidades de basificante e de ácido.....	65
5.2 Resultados e discussões.....	66
5.2.1 Teor de óleo no couro	67
5.2.2 Maciez.....	72
5.2.3 Resistência físico-mecânica	75
5.2.4 Concentração de óleo no banho residual.....	83
5.2.5 DQO	88
5.2.6 Turbidez	92
5.2.7 Efeito do pré-engraxe na resistência físico-mecânica.....	93

5.3 Aplicação dos resultados na formulação industrial.....	97
5.3.1 Resultados	98
Conclusões	99
6.1 Conclusões do estudo de aplicação dos óleos	99
6.2 Conclusões do estudo das variáveis do processo	100
6.3 Sugestões para trabalhos futuros.....	100
Referências Bibliográficas	102
Métodos Analíticos	107
A.1 Análises no couro	107
A.1.1 Teor de umidade e matéria volátil.....	107
A.1.2 Teor de óleos e gorduras (substâncias extraíveis em solventes).....	108
A.1.3 Maciez	110
A.2 Análises das emulsões de engraxe	110
A.2.1 Teor de água	110
A.2.2 Teor de matéria volátil	111
A.3 Análises nos banhos residuais	112
A.3.1 Preparo da areia analítica (calcinada).....	112
A.3.2 Concentração de óleo nos banhos residuais	112
A.3.3 DQO (Demanda Química de Oxigênio).....	113
A.3.4 Turbidez	115
Formulações de acabamento molhado.....	116
B.1 Formulações de aplicação dos óleos.....	116
B.2 Formulações para o estudo das variáveis do processo	121
Análise Estatística	128
Dados experimentais.....	130
D.1 Experimentos de aplicação dos óleos.....	130
D.1.1 Extraíveis em diclorometano.....	130
D.1.2 Resistência físico-mecânica	131
D.1.3 Concentração de óleo nos banhos residuais	132
D.1.4 DQO dos banhos residuais	132
D.2 Estudo das variáveis do processo de engraxe.....	133
D.2.1 Resistência físico-mecânica das amostras após pré-engraxe	133
Lista de figuras	xii
Lista de tabelas	xiv
Lista de símbolos.....	xvi

Lista de figuras

Figura 2.1: Corte esquemático de uma pele vacum	6
Figura 2.2: Zonas da pele.....	6
Figura 2.3: α -aminoácido	7
Figura 2.4: Cadeia polipeptídica	7
Figura 2.5: Ponto isoelétrico	9
Figura 2.6: Efeito do engraxe na separação das fibras	14
Figura 2.7: Quebra da emulsão e deposição do óleo	15
Figura 2.8: Constituição de um produto catiônico.....	16
Figura 2.9: (a) Ligação entre óleo aniônico e grupo amina (positivo) do colagênio; (b) Ligação entre óleo catiônico e grupo carboxílico (negativo) do colagênio.....	17
Figura 2.10: Comportamento de uma gota sobre um sólido, conforme diminui a tensão superficial.....	18
Figura 2.11: Molécula de tensoativo.....	18
Figura 3.1: Funcionamento do Softometer KWS	42
Figura 4.1: Fulões de bancada	51
Figura 4.2: Teor de extraíveis em diclorometano em função do tempo de engraxe.....	54
Figura 4.3: Absorção em relação à oferta de matéria graxa, em função do tempo de engraxe	55
Figura 4.4: Efeito do pré-engraxe na absorção	56
Figura 4.5: Efeito do pré-engraxe na tensão de ruptura (N/mm^2), na direção paralela à linha dorsal	57
Figura 4.6: Efeito do pré-engraxe na tensão de ruptura (N/mm^2), na direção perpendicular à linha dorsal	57
Figura 4.7: Efeito do pré-engraxe no alongamento na ruptura (%), na direção paralela à linha dorsal.....	58
Figura 4.8: Efeito do pré-engraxe no alongamento na ruptura (%), na direção perpendicular à linha dorsal	58
Figura 4.9: Efeito do pré-engraxe no rasgamento (N/mm), na direção paralela à linha dorsal.....	59
Figura 4.10: Efeito do pré-engraxe no rasgamento (N/mm), na direção perpendicular à linha dorsal	59
Figura 4.11: Efeito da mistura na absorção	60
Figura 4.12: Concentração de óleo no banho residual.....	61
Figura 4.13: DQO dos banhos de engraxe.....	61
Figura 5.1: Fulão piloto utilizado no estudo das variáveis do processo	63
Figura 5.2: Influência da temperatura no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5).....	70
Figura 5.3: Influência da temperatura no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5).....	71
Figura 5.4: Influência do pH de fixação no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C)	71
Figura 5.5: Influência do pH de fixação no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C)	72
Figura 5.6: Influência da temperatura na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5) ...	86

Figura 5.7: Influência da temperatura na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5) ...	86
Figura 5.8: Influência do pH de fixação na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C).....	87
Figura 5.9: Influência do pH de fixação na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C).....	87
Figura 5.10: Influência da temperatura na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5)	90
Figura 5.11: Influência da temperatura na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5)	90
Figura 5.12: Influência do pH de fixação na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C).....	91
Figura 5.13: Influência do pH de fixação na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C).....	91
Figura 5.14: Tensão de ruptura (N/mm ²) na direção paralela à linha dorsal.....	94
Figura 5.15: Tensão de ruptura (N/mm ²) na direção perpendicular à linha dorsal.....	94
Figura 5.16: Alongamento na ruptura (%) na direção paralela à linha dorsal.....	95
Figura 5.17: Alongamento na ruptura (%) na direção perpendicular à linha dorsal.....	95
Figura 5.18: Rasgamento (N/mm) na direção paralela à linha dorsal	96
Figura 5.19: Rasgamento (N/mm) na direção perpendicular à linha dorsal	96
Figura A.1: Conjunto para determinação gordura Tecnal modelo TE-044	110

Lista de tabelas

Tabela 2.1: Composição da pele fresca.....	7
Tabela 2.2: Aminoácidos presentes no colagênio.....	8
Tabela 2.3: Estrutura do colagênio.....	9
Tabela 2.4: Exemplos de tensoativos aniônico, catiônico e não-iônico.....	16
Tabela 2.5: Faixas de HLB.....	18
Tabela 2.6: Intervalo do HLB de acordo com o aspecto da emulsão.....	19
Tabela 2.7: Valores das contribuições das partes hidrofílicas e hidrofóbicas.....	20
Tabela 2.8: Substâncias de engraxe elementares.....	21
Tabela 2.9: Ofertas médias de óleo no acabamento molhado para diferentes artigos de couro (sobre peso <i>wet-blue</i> rebaixado)*.....	25
Tabela 3.1: Descrição dos óleos utilizados.....	35
Tabela 3.2: Requisitos para couros <i>wet-blue</i>	36
Tabela 3.3: Caracterização dos couros <i>wet-blue</i>	36
Tabela 3.4: Concentrações das soluções utilizadas na análise de estabilidade da emulsão.....	40
Tabela 3.5: Valores de referência dos testes físico-mecânicos para couros de estofamento mobiliário.....	43
Tabela 4.1: Teor de água e matéria ativa dos óleos.....	46
Tabela 4.2: Teor de emulsionados e emulsionantes dos óleos.....	47
Tabela 4.3: Teor de matéria volátil (%).....	47
Tabela 4.4: Teor de cinzas (%).....	47
Tabela 4.5: Referência em graus para análise da estabilidade da emulsão.....	48
Tabela 4.6: Estabilidade da emulsão para o óleo A.....	48
Tabela 4.7: Estabilidade da emulsão para o óleo B.....	49
Tabela 4.8: Estabilidade da emulsão para o óleo C.....	49
Tabela 4.9: Estabilidade da emulsão para o óleo D.....	50
Tabela 4.10: Estabilidade da emulsão para o óleo E.....	50
Tabela 4.11: Formulação padrão.....	52
Tabela 4.12: Ofertas em peso de cada óleo baseadas em 11,1% de matéria ativa (sobre peso <i>wet-blue</i>).....	53
Tabela 4.13: Experimentos de aplicação dos óleos.....	53
Tabela 5.1: Fatores e níveis considerados no planejamento experimental.....	65
Tabela 5.2: Quantidades de bicarbonato de sódio utilizadas para cada pH de neutralização.....	65
Tabela 5.3: Quantidades de ácido utilizadas na etapa de fixação para cada combinação de pH.....	66
Tabela 5.4: Valores das variáveis para cada experimento.....	67
Tabela 5.5: Teor de óleo no couro.....	68
Tabela 5.6: Análise de variância para o teor de óleo no couro.....	69
Tabela 5.7: Rigidez à flexão no couro.....	73
Tabela 5.8: Análise de variância para a rigidez à flexão.....	74
Tabela 5.9: Tensão de ruptura.....	75
Tabela 5.10: Análise de variância para a tensão de ruptura – direção paralela à linha dorsal.....	76

Tabela 5.11: Análise de variância para a tensão de ruptura – direção perpendicular à linha dorsal	77
Tabela 5.12: Alongamento na ruptura.....	78
Tabela 5.13: Análise de variância para o alongamento na ruptura – direção paralela à linha dorsal	79
Tabela 5.14: Análise de variância para o alongamento na ruptura – direção perpendicular à linha dorsal	80
Tabela 5.15: Resistência ao rasgamento progressivo.....	81
Tabela 5.16: Análise de variância para a resistência ao rasgamento – direção paralela à linha dorsal	82
Tabela 5.17: Análise de variância para a resistência ao rasgamento – direção perpendicular à linha dorsal	83
Tabela 5.18: Concentração de óleo nos banhos residuais de engraxe	84
Tabela 5.19: Análise de variância para a concentração de óleo nos banhos residuais	85
Tabela 5.20: DQO dos banhos residuais de engraxe	88
Tabela 5.21: Análise de variância para a DQO dos banhos residuais.....	89
Tabela 5.22: Turbidez dos banhos residuais de engraxe.....	92
Tabela 5.23: Análise de variância para a turbidez dos banhos residuais	93
Tabela 5.24: Resultados do teste com modificações na formulação original do curtume.....	98

Lista de símbolos

T : Temperatura

pn : pH de neutralização

pf : pH de fixação

tf : tempo de fixação

Capítulo 1

Introdução

A transformação da pele em couro acabado compreende uma série de processos químicos e mecânicos. Nas etapas iniciais, a pele é limpa e preparada para o curtimento. No curtimento, a pele, que é um material putrescível, sem resistência térmica e mecânica, é transformada em um material durável e resistente, chamado couro. Nas operações de acabamento, são dadas as características ao couro, de acordo com o artigo a ser produzido.

O couro é um produto nobre, insubstituível, devido às suas características particulares. Diversos produtos empregam o couro como matéria-prima: calçados, vestuário, estofamentos, solados, encadernação, peleteria. Para cada artigo tem-se especificações e características próprias quanto a espessura, enchimento, maciez, tipo de curtimento, resistências químicas e mecânicas, ausência de componentes químicos tóxicos, etc.

A definição do processo produtivo é relacionada com a matéria-prima pele, artigo final ao qual o couro acabado será destinado, fatores econômicos e de produtividade, e meio ambiente. A qualidade do couro, aliada às exigências do mercado e da moda, também influencia as técnicas empregadas, já que existem muitas possibilidades e alternativas de insumos químicos, equipamentos industriais, formulações e fluxo de produção que podem ser empregados.

1.1 Motivação

O setor coureiro apresenta uma elevada importância na economia do país, em especial uma significativa participação na economia do Rio Grande do Sul. De acordo com ABQTIC (2005), a produção total de couros no Brasil foi de 39,9 milhões de couros em 2004. Destes, 15.839.417 foram exportados na forma de *wet-blue*, 2.596.668 na forma *crust*+curtidos vegetais e 7.747.608 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.

Neste contexto, a tecnologia na produção de couros torna-se um item chave no desenvolvimento do setor. A grande quantidade de exportações de couros na forma *wet-blue* mostra a necessidade do aumento na produção de couros semi-acabados (*crust*) e acabados, de maior valor agregado, e maior geração de empregos. Estima-se que para cada milhão de couros semi-acabados são gerados 650 empregos diretos, enquanto a mesma quantidade de couros acabados gera mil. No caso de produtos manufaturados (calçados e outros) os postos de trabalho são aumentados em mais 25 a 30 mil. Já na produção do *wet-blue*, cada milhão de couros gera apenas 300 empregos (FURTADO, 2004).

O investimento em desenvolvimento tecnológico apresenta retorno certo à indústria, através do aumento no valor dos seus produtos e também na melhoria da imagem da empresa. Com a crescente competição de mercado, é essencial a busca por alternativas de processos que apresentem melhor eficiência, com o mínimo desperdício de matérias-primas e baixo impacto ambiental, sem comprometer a qualidade do produto. O crescimento da China na produção de couros e produtos manufaturados obriga os fabricantes brasileiros a procurarem novos nichos de mercado, como por exemplo, estofamentos para móveis e automóveis, que requerem maior tecnologia na fabricação.

Assim, para manter-se no mercado e atingir os requisitos para exportação, a indústria do couro tem aumentado a ênfase na qualidade e produtividade. Uma das características de qualidade mais importante aos couros é a maciez, já que esta é rapidamente avaliada no controle de qualidade e é um item exigido no desempenho do couro como material de revestimento em diversos produtos manufaturados.

A fim de proporcionar maciez ao couro, é efetuada uma etapa de engraxe durante o acabamento molhado. A adição de produtos de engraxe, além de garantir maciez ao couro, influencia as suas propriedades mecânicas.

A produção de couros no mundo, segundo Taeger (2003), é assim destinada: 55% para calçados, 20% para vestuário, 15% para estofamento (automóveis e móveis) e 10% para artigos de couro. De acordo com o autor, o mercado potencial mundial de alguns importantes produtos químicos para couro em 10³ toneladas/ano é: tensoativo (120), sulfeto de sódio (200), hidróxido de cálcio (300), cloreto de sódio (270), óxido de cromo III (400), taninos sintéticos (300), engraxantes (400), corantes (90) e ligantes (200). Os produtos químicos utilizados 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*. Assim, pode ser verificada a forte contribuição dos produtos de engraxe, de 400.000 toneladas/ano tanto na sua comercialização, para a indústria química, como na forma de insumo, indispensável em curtumes.

Nesse sentido, é importante analisar o grau de absorção de óleos nos couros. Plapper (1964) demonstrou que a quantidade de óleos absorvidos diminui quando se aumenta a oferta de óleos. Segundo o autor, no engraxe de couros curtidos ao cromo, com ofertas de 5% de diferentes óleos, a absorção varia de 49,0 a 78,6% e para ofertas de 10% desses óleos a absorção varia de 34,0 a 53,3%. Há, portanto, uma grande quantidade de óleos que, ao não ser absorvida pela pele, é perdida na forma de efluente, gerando uma grande carga a ser tratada.

Devido à importância do engraxe na qualidade dos couros, surge a necessidade de um estudo aprofundado desta etapa do processo de acabamento molhado. Neste trabalho, foram analisadas as quantidades de óleo presente no couro e nos banhos residuais, para diferentes condições (variáveis) de processo. Além da estimativa da eficiência do processo, foram feitas medidas de parâmetros de qualidade, como maciez e resistência físico-mecânica. Assim, o

conhecimento aprofundado do mecanismo do processo de engraxe torna possível a procura por melhores condições de aplicação.

1.2 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho é proporcionar um melhor aproveitamento dos materiais de engraxe, quanto à passagem da fase líquida aquosa para o interior do couro, por meio de absorção e fixação dos óleos à estrutura dérmica.

Os objetivos específicos a serem atingidos no trabalho são:

- 1) Desenvolver e aplicar métodos específicos de análise para identificar critérios relevantes na seleção de composições de produtos de engraxe e para desenvolvimento do processo de engraxe do couro.
- 2) Identificar as melhores condições de trabalho, de acordo com as variáveis envolvidas no processo: temperatura, grau de neutralização, grau de acidez na fixação e tempo de fixação.
- 3) Reduzir a carga poluente nos efluentes dos processos, através do aumento na absorção dos produtos químicos e quantificar as perdas nos banhos residuais.

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, a indústria química Clariant S.A. e o curtume BMZ Couros Ltda.

1.3.1 Clariant S.A.

O trabalho conta com a parceria da empresa Clariant S.A., no seu Centro Tecnológico do Couro em Novo Hamburgo. É uma empresa mundial, líder em especialidades químicas, com 27.000 funcionários e vendas anuais de US\$ 6 bilhões. Os produtos e serviços de suas cinco divisões são: TLP (Textile, Leather & Paper Chemicals), PA (Pigments Additives), Masterbatches, FUN (Functional Chemicals) e LSE (Life Science & Electronic Chemicals). A empresa opera em cinco continentes com mais de 100 filiais, tem sede em Muttenz, na Suíça, fábricas em São Paulo e Rio de Janeiro e um Centro Tecnológico do Couro Clariant em Novo Hamburgo.

A Unidade de Novo Hamburgo conta com um laboratório de aplicação no couro, dividido em uma seção para acabamento molhado e uma seção para aplicação de acabamentos. A unidade possui também um laboratório de testes físico-mecânicos. O Centro Tecnológico do Couro Clariant presta serviço aos clientes através do desenvolvimento de formulações e testes de qualidade.

1.3.2 BMZ Couros Ltda.

O curtume BMZ Couros, com sede em Montenegro – RS é colaborador no trabalho. A empresa possui mais de 20 anos dedicados à produção de couros, e o grupo é um dos maiores exportadores de couros do Brasil. A unidade do BMZ em Montenegro é especializada na produção de couros acabados e semi-acabados para estofamento mobiliário, com uma produção média diária de 7000 couros.

1.4 Estrutura da dissertação

Esta dissertação apresenta-se dividida em seis capítulos e 4 apêndices, conforme descrição a seguir:

O presente capítulo trata da introdução e relevância do tema a ser abordado na dissertação. No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica, descrevendo o processo de fabricação de couros, a tecnologia envolvida na etapa de engraxe, e as evoluções obtidas no assunto.

No capítulo 3 são apresentados os materiais e produtos químicos utilizados no desenvolvimento do trabalho, assim como os métodos analíticos empregados, tanto para análises nos óleos de engraxe, como no couro e nos banhos residuais.

O capítulo 4 apresenta um estudo da aplicação dos óleos de engraxe, com os resultados das análises de caracterização dos óleos e emulsões. Experimentos de aplicação nos couros foram realizados para testar a formulação de engraxe de couro para estofamento mobiliário, com a finalidade de conhecer a capacidade de absorção pelo couro, e relacionar a absorção com as características dos óleos.

No capítulo 5 é apresentado o estudo das variáveis do processo. A metodologia seguiu um modelo de planejamento experimental, possibilitando avaliar-se a importância das variáveis: pH de neutralização, temperatura do engraxe, pH de fixação e tempo de fixação, na eficiência do processo e na qualidade do produto obtido.

As conclusões no capítulo 6 mostram o resumo dos resultados e sua importância, além de sugestões para trabalhos futuros.

No apêndice A estão detalhados os procedimentos analíticos adotados e adaptados a partir de modificações em métodos normalizados. As modificações feitas na formulação padrão, para cada experimento, estão mostradas no apêndice B. No apêndice C está a rotina de programação em MATLAB utilizada na análise estatística dos resultados do estudo das variáveis do processo. O apêndice D mostra alguns valores de resultados das análises que foram apresentados em forma de gráficos.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma base teórica e uma revisão bibliográfica a respeito do processamento do couro, com especial ênfase à etapa de engraxe. Inicialmente, serão mostradas a estrutura e a composição química da pele, seguida de uma descrição das etapas de transformação da pele em couro acabado. O processo de engraxe, objeto de estudo neste trabalho, é detalhado na seqüência. Também é mostrada a teoria de planejamento de experimentos e análise de variância, ferramentas estatísticas utilizadas no tratamento dos dados obtidos nos experimentos de estudo das variáveis do processo.

2.1 Estrutura da pele

A pele possui, além da função de recobrimento do corpo (carcaça) do animal, também as funções de regular a temperatura do corpo, eliminar substâncias, armazenar substâncias graxas e proteger o corpo da entrada de bactérias. Ela também responde a mudanças ocorridas no corpo, refletindo características importantes como idade, sexo, dieta alimentar, ambiente e estado de saúde.

Três camadas distintas são identificadas na pele:

- Epiderme: camada superior, constituída por pêlos, glândulas sebáceas e sudoríparas.
- Derme: camada intermediária, constituída por duas camadas: a superior, denominada camada termostática (ou camada flor, devido ao seu aspecto próprio de cada espécie animal), e a inferior, denominada camada reticular (ou raspa).
- Hipoderme: camada inferior, é o tecido subcutâneo, junto ao qual encontram-se tecido adiposo, nervos e vasos sanguíneos.

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

A Figura 2.1 apresenta o corte esquemático de uma pele vacum.

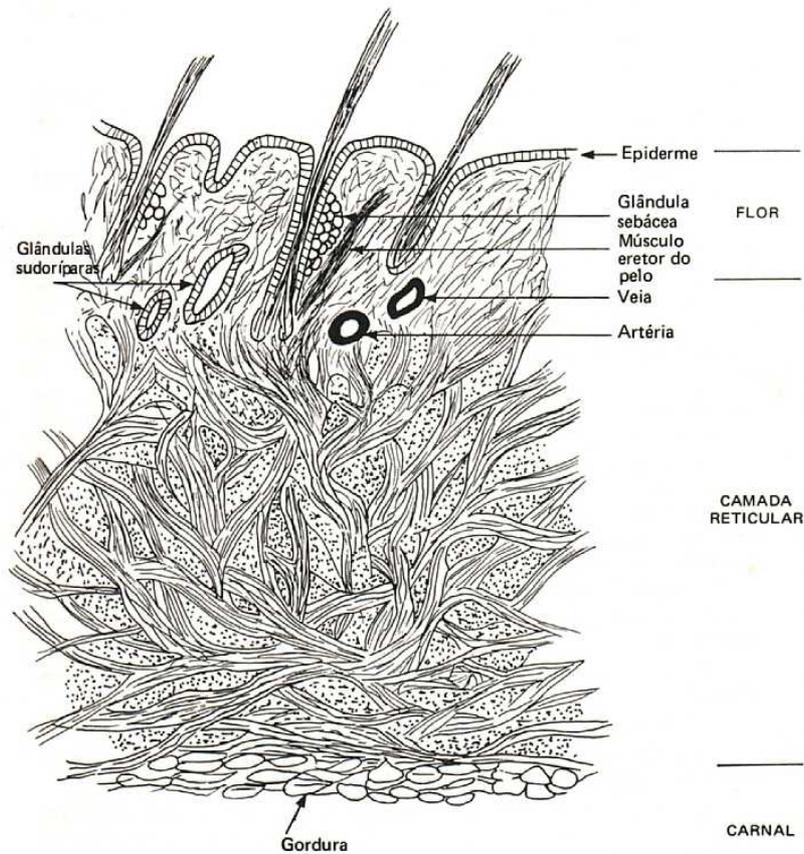


Figura 2.1: Corte esquemático de uma pele vacum

Fonte: Hoinacki, 1989

2.1.1 Zonas da pele

A Figura 2.2 mostra um desenho esquemático, ilustrando as zonas da pele. O grupão é a parte mais homogênea e mais resistente, sendo, portanto, a mais nobre. Os flancos possuem espessura menor e menos firme.

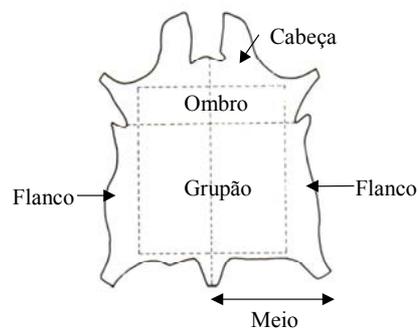


Figura 2.2: Zonas da pele

2.1.2 Composição da pele

A pele fresca é constituída por proteínas fibrosas, proteínas globulares, gorduras e outras substâncias minerais e orgânicas. A composição de uma pele vacum recém esfolada é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Composição da pele fresca

Água	64 %
Proteínas	33 %
Gorduras	2 %
Substâncias minerais	0,5 %
Outras substâncias	0,5 %

Fonte: Adzet, 1985

2.1.3 Colagênio

A proteína de colagênio é a principal substância constituinte da pele. As proteínas são formadas por uma seqüência de α -aminoácidos unidos pela reação entre um grupo carboxila e um grupo amino, pela eliminação de água, formando cadeias polipeptídicas. A Figura 2.3 apresenta a fórmula de um α -aminoácido e na Figura 2.4 é visualizada a junção de aminoácidos, formando uma cadeia polipeptídica.

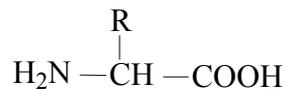


Figura 2.3: α -aminoácido

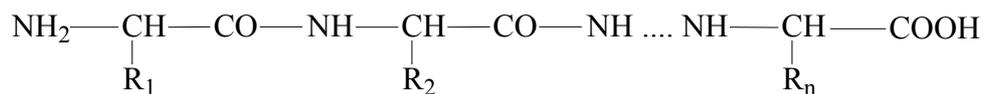
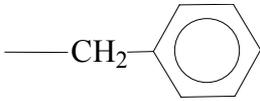
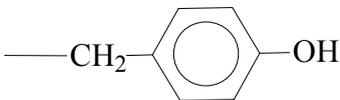
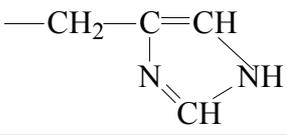


Figura 2.4: Cadeia polipeptídica

Os aminoácidos são caracterizados pelo radical $-R$, e classificados de acordo com a Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Aminoácidos presentes no colagênio

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

Fonte: BASF S.A., 2004.

A presença de grupos ácidos e básicos dá à proteína um caráter anfótero. Como consequência, a carga global da pele varia com o pH do meio em que se encontra. Em soluções ácidas, o grupo carboxílico se encontra na forma não dissociada $\text{NH}_3^+ - \text{P} - \text{COOH}$, e a carga total é positiva. Em banhos básicos, os grupos carboxílicos estão dissociados, na forma $\text{NH}_2 - \text{P} - \text{COO}^-$, e sua carga é negativa. Existe um valor de pH do banho para o qual a carga global da pele em equilíbrio com o banho é nula – este valor determina o **ponto isoelétrico (PI)** da pele.

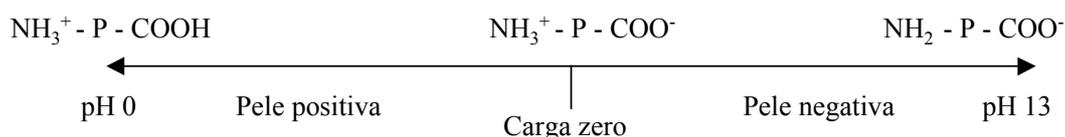
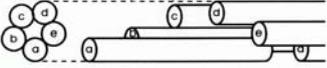
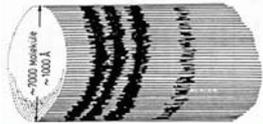


Figura 2.5: Ponto isoelétrico

A estrutura fibrosa da derme é caracterizada de um “emaranhado” de fibras de colagênio, que são constituídas por elementos cada vez mais finos, até chegar à molécula de colagênio. Na Tabela 2.3 é apresentada a estrutura do colagênio, desde os aminoácidos, até a rede de fibras.

Tabela 2.3: Estrutura do colagênio

<i>Elemento Estrutural</i>	<i>Dimensões</i>	<i>Unidades formadoras</i>
Aminoácidos		$\text{H}_2\text{N}-\text{CHR}-\text{COOH}$ (exceção para prolina e hidroxiprolina) R variável
Tripeptídeo		3 aminoácidos: Gli-X-Y
Cadeia polipeptídica	1052 aminoácidos	$(\text{Gli-X-Y})_n$
Molécula de colagênio (Tropocolagênio ou hélice tríplice)	Comprimento = 280 nm Diâmetro = 1,4nm	3 cadeias polipeptídicas formando hélice: 2 cadeias α_1 e 1 cadeia α_2 
Microfibrila	Diâmetro = 4 nm	5 moléculas de colagênio alinhadas com deslocamentos longitudinais de 67nm 
Fibrila	Diâmetro = 100-200nm	≈ 7000 moléculas de colagênio Estriação visível em microscópio eletrônico 
Fibra elementar	Diâmetro = 2000nm	200-1000 fibrilas
Feixe de fibras	Fibras (feixes) de 20 μm na camada papilar e de 200 μm na camada reticular	30-300 fibras elementares
Rede de fibras	Espessura da derme: 2-5mm	Estrutura porosa de feixes de fibras

Fonte: Gutterres, 2004a.

2.2 Operações de Ribeira

O objetivo das operações de ribeira é efetuar uma limpeza na pele, eliminando os constituintes que não formarão o produto final e tornando acessíveis os sítios de reação para o curtimento. A ribeira é constituída por etapas seqüenciais, que vão do remolho ao píquel.

2.2.1 Remolho

A fim de possibilitar o transporte das peles, evitando que estas entrem em decomposição, as mesmas passam por processos de conservação, geralmente salga ou secagem. Para que as peles possam ser processadas em estado de pele fresca, é feito o remolho, que tem como finalidade repor a umidade perdida na conservação e remover o sal, no caso de peles salgadas.

O remolho tem ainda a finalidade de limpeza das peles, removendo sujidades, sangue e excrementos que podem estar aderidos.

2.2.2 Depilação e Caleiro

Na depilação, o sistema epidérmico é destruído, e os pêlos são removidos, pela adição de sulfetos ou aminas. Sistemas mais modernos também empregam enzimas, que diminuem a carga poluente.

No caleiro, ocorre o inchamento da pele com água, devido à ação de cal, o que favorece a limpeza entre as fibras, e facilita as operações mecânicas de descarne e divisão. Os processos de depilação e caleiro ocorrem simultaneamente, e são chamados genericamente de caleiro.

2.2.3 Descarne e divisão

O descarne é uma operação mecânica que tem por objetivo remover a parte inferior da pele, a fim de eliminar a carnaça rica em gordura.

A divisão consiste no corte transversal da pele em duas camadas: a superior, denominada flor, e a inferior, denominada raspa. A camada flor é a de maior valor, e sua espessura é determinada pelo tipo de artigo que se deseja produzir. A raspa é utilizada na fabricação de camurças para vestuário e calçados.

2.2.4 Desencalagem

A principal finalidade da desencalagem é a remoção do cálcio que foi incorporado à pele, tanto a quantidade que está quimicamente combinada, quanto a que não está ligada à estrutura. Para esse fim, são utilizados produtos desencalantes, como sais amoniacaís e sais ácidos.

2.2.5 Purga

Na purga, as peles são tratadas com enzimas proteolíticas, a fim de executar uma limpeza mais efetiva da pele. As enzimas destroem proteínas não-colagênicas (como a queratina) e restos de epiderme.

2.2.6 Píquel

O píquel consiste em uma preparação da pele para a etapa de curtimento. As peles são tratadas com soluções salino-ácidas, que acidificam o meio e facilitam a penetração dos agentes curtentes através da pele.

2.3 Curtimento

No curtimento, a estrutura da pele é estabilizada, tornando-se imputrescível. A reticulação das cadeias do colagênio pelos agentes curtentes confere características importantes ao couro, como aumento na temperatura de retração e estabilização frente aos microorganismos.

Os principais produtos utilizados no curtimento são os taninos vegetais e os sais de cromo. O couro curtido ao cromo é denominado *wet-blue*, devido à sua coloração azulada e ao teor de umidade.

2.4 Acabamento molhado

O acabamento molhado compreende etapas em fulão (em solução aquosa), que têm por objetivo conferir propriedades ao couro de acordo com o tipo de artigo a ser produzido.

2.4.1 Neutralização

A neutralização tem como finalidade eliminar o excesso de acidez do couro, aumentando o seu pH. Nesse processo, o caráter catiônico do couro diminui, facilitando a penetração de produtos aniônicos.

Os produtos mais utilizados na neutralização são:

- Sais de ácidos fracos: bicarbonato de sódio, carbonato de sódio, bicarbonato de amônio e sulfito de sódio
- Agentes complexantes: polifosfatos, acetatos, formiatos, etc.
- Sais de taninos sintéticos: efetuam a neutralização de maneira suave, na forma de sais de amônio ou de sódio.

O processo de neutralização deve atingir toda a espessura do couro, de maneira a possibilitar a penetração dos produtos utilizados no acabamento molhado.

2.4.2 Recurtimento

O recurtimento confere as propriedades desejadas ao couro segundo o tipo de artigo. Eventos que ocorrem durante a vida do animal, como incidência de arranhões, bernes e carrapatos, danificam a pele, deixando defeitos na flor. O recurtimento enrijece a camada flor, permitindo o seu lixamento. Além de facilitar a ação da lixa, o recurtimento possibilita a estampagem, facilita a colagem na placa de secagem, favorece o acabamento e permite encorpar o couro, deixando a flor firme.

2.4.3 Engraxe

A principal finalidade do engraxe é a de conferir maciez ao couro. As fibras são envolvidas com uma camada de óleo, que as lubrifica, evitando a aglutinação após a secagem e garantindo flexibilidade, maleabilidade, elasticidade e enchimento ao couro.

Por ser a etapa de destaque deste trabalho, o engraxe será mais detalhado na seção 2.6.

2.4.4 Tingimento

Para a realização do tingimento, são utilizados corantes, produtos que se fixam no couro, conferindo-lhe cor. Os fatores importantes a serem considerados no tingimento são temperatura, volume de banho, dimensões do fulão, tipo de corante, tipo de curtimento, etc.

2.5 Pré-acabamento e acabamento final

No pré-acabamento são efetuadas operações mecânicas de ajuste de propriedades do couro, como maciez e aspecto da flor. No acabamento final são aplicadas preparações fluidas de cobertura, que conferem a cor, o brilho e o toque final do artigo.

2.5.1 Secagem

Na secagem é feita a redução do teor de água dos couros. O produto final deverá apresentar em torno de 14% de água. A secagem pode ser feita ao ar livre, sob vácuo, em termoplacas e em estufas com circulação de ar.

2.5.2 Recondicionamento e amaciamento

No recondicionamento, os couros são reumidificados, elevando-se a sua umidade para 28 a 32%. Assim, os couros têm a sua umidade nivelada e podem ser submetidos a operações de amaciamento sem o prejuízo à camada flor.

O amaciamento pode ser executado em diferentes tipos de máquinas, como roda de amaciar, máquina de amaciar com braço mecânico (tipo “jacaré”), máquina de amaciar com sistema de pinos (molissa) e fulão de bater.

2.5.3 Lixamento

No lixamento, são executadas as correções na camada flor, a fim de eliminar e/ou minimizar os defeitos. O lado inferior (carnal do couro) também pode ser lixado, a fim de nivelar as fibras.

2.5.4 Acabamento final

No acabamento são aplicadas camadas sucessivas de preparações fluidas (líquidas) à base de ligantes e pigmentos. A seqüência de etapas compreende preparações de:

- Impregnação: aplicação de resinas para fixação da flor.
- Fundo: composto por corantes e penetrantes, para igualização da cor.
- Cobertura: principal camada de acabamento, que confere propriedades como resistência à flexão, adesão e cor.
- Fixação: camada final que confere resistência à abrasão, brilho e toque.

No acabamento, ainda são realizados tratamentos mecânicos, como:

- Prensagem: alisa a superfície e promove a reticulação das camadas.
- Estampagem: transfere relevos para a camada de acabamento e para a superfície do couro.
- Polimento: confere brilho à superfície.

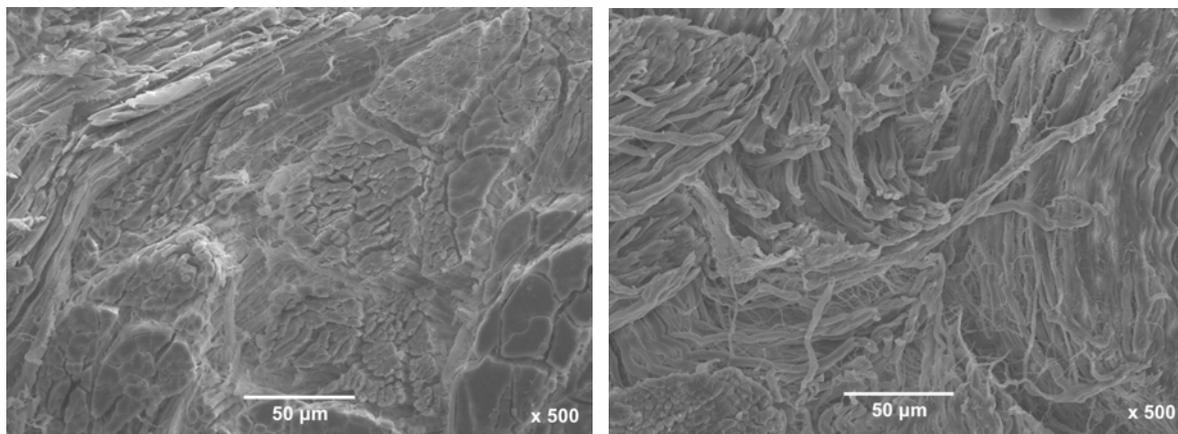
2.6 A etapa de engraxe no processamento do couro

As operações de ribeira têm por objetivo a limpeza da estrutura, removendo constituintes não-proteicos que não farão parte do produto couro. As gorduras naturais da pele são removidas, a fim de aumentar a eficiência do curtimento e prevenir reações indesejadas, como a formação de sabões.

A remoção das gorduras tem como resultado um couro rígido após seco, devido à adesão das fibras após a remoção da água dos espaços entre fibras e fibrilas. Segundo Reich (1998), o colagênio nativo tem a tendência de secar com toque de pergaminho, pois quando a água é retirada, devido ao aumento da tensão superficial, forças capilares fortes tornam-se efetivas. Essas forças causam a adesão dos elementos estruturais de colagênio, devido ao conteúdo de grupos reativos.

Assim, para que seja possível a produção de couros macios, é realizada uma etapa de engraxe, que tem como objetivo envolver as fibras e fibrilas com camadas de óleos,

lubrificando-as e assegurando um coeficiente de fricção apropriado entre elas. A Figura 2.6 mostra o efeito do engraxe na separação entre as fibras.



Couro curtido ao cromo e não engraxado

Couro curtido ao cromo e engraxado

Figura 2.6: Efeito do engraxe na separação das fibras

Fonte: Gutterres, 2004b.

2.6.1 Processo de engraxe

Durante a etapa de engraxe, ocorrem dois fenômenos distintos: penetração dos agentes de engraxe (fenômeno físico) e fixação (reações químicas).

- **Penetração:** a emulsão de engraxe penetra através dos espaços interfibrilares até o interior do couro, e uma vez ali, se rompe, depositando-se sobre as fibrilas. A penetração ocorre graças à ação mecânica do fulão, auxiliada por fenômenos de tensão superficial, capilaridade e absorção.

A Figura 2.7 mostra um óleo aniônico sendo atraído pelos grupos catiônicos do colagênio, onde “F” representa a porção apolar da molécula. Conforme o óleo penetra na estrutura dérmica, vai perdendo a sua estabilidade, ocorrendo a quebra da emulsão e deposição do óleo nas fibrilas.

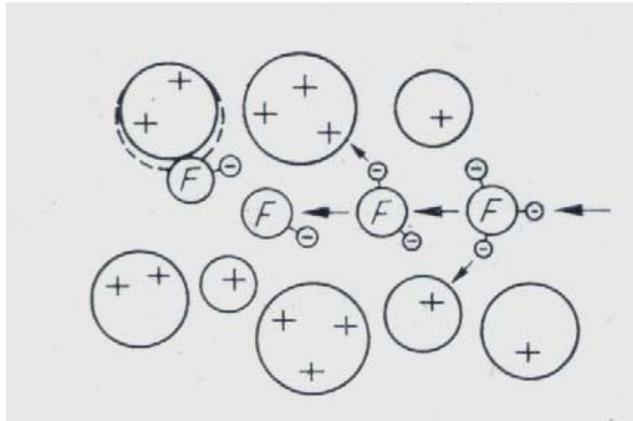


Figura 2.7: Quebra da emulsão e deposição do óleo

Fonte: Schreier e Meißner, 1988.

- **Fixação:** o ponto isoelétrico do colagênio depende do tipo de curtimento a que o couro foi submetido. Quando o pH é inferior ao ponto isoelétrico, o couro se comporta como catiônico e fixa os produtos aniônicos. Se o pH é superior ao ponto isoelétrico, ocorre o contrário.

Alterio e Albo (2004) fizeram uma análise da importância do ponto isoelétrico na absorção dos agentes de engraxe. De acordo com os autores, existem dois fatores fundamentais que afetam de forma profunda o efeito do engraxe (chamado pelos autores de nutrição) no couro: a natureza da carga elétrica do grupo solubilizante da matéria graxa (aniônica, catiônica ou não-iônica), e também a natureza da carga elétrica do couro, demonstrando a necessidade de adaptação do sistema couro/engraxante às cargas elétricas modificadas pelo curtimento e/ou recurtimento, mediante a variação do ponto isoelétrico.

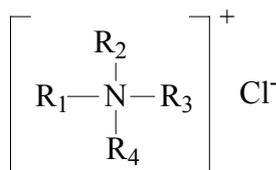
Os produtos de engraxe podem apresentar natureza aniônica, catiônica ou não-iônica. Os mais comumente utilizados no engraxe são os aniônicos.

- **Aniônicos:**

Os produtos aniônicos são constituídos de uma cadeia hidrocarbonada, à qual encontra-se fixado um grupo hidrófilo, geralmente do tipo sulfatado ($-\text{OSO}_3^-$) ou sulfonado ($-\text{SO}_3^-$). Os óleos aniônicos ligam-se aos grupos positivos do colagênio.

- **Catiônicos:**

Os óleos catiônicos são utilizados para aumentar a intensidade do tingimento e também para proporcionar um engraxe superficial. Esses produtos são constituídos por aminosais de compostos quaternários $-(\text{R}_4\text{N})^+\text{Cl}^-$, conforme mostrado na Figura 2.8.

**Figura 2.8:** Constituição de um produto catiônico**- Não iônicos:**

São constituídos por cadeia hidrocarbonada, na qual encontram-se fixados grupos polares. Normalmente são derivados da glicerina e de poliglicóis do tipo $\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$.

A Tabela 2.4 mostra alguns exemplos de constituição de agentes tensoativos aniônico, catiônico e não-iônico.

Tabela 2.4: Exemplos de tensoativos aniônico, catiônico e não-iônico

<i>Exemplos de tensoativos</i>	<i>Fórmula</i>
Aniônico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
	$\text{C}_{12}\text{H}_{25} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{SO}_3^- \text{Na}^+$
Catiônico	$\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{CH}_2 - \overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}} - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 \text{X}^-$
Não-iônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7 - \text{CH}=\text{CH} - (\text{CH}_2)_7 - \text{CH}_2 - (\text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_x - \text{OH}$

A Figura 2.9 mostra a ligação dos produtos iônicos com as cadeias laterais do colagênio.

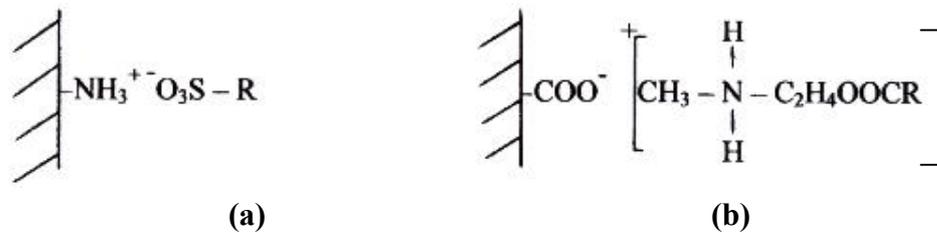


Figura 2.9: (a) Ligação entre óleo aniônico e grupo amina (positivo) do colagênio; (b) Ligação entre óleo catiônico e grupo carboxílico (negativo) do colagênio

2.6.2 Emulsões

A maior parte dos processos de lubrificação de couros emprega um meio aquoso, no qual o óleo é transportado para o interior do couro em forma de emulsão. A emulsão pode ser de dois tipos: de óleo em água, na qual a água é a fase externa ou contínua, ou de água em óleo, na qual o óleo é a fase contínua. Becher (1957) mostra uma série de definições para o termo “emulsão”. O autor faz uma síntese dessas definições, chegando à seguinte:

“Uma emulsão é um sistema heterogêneo, consistindo de ao menos um líquido imiscível intimamente disperso em outro na forma de gotículas, cujo diâmetro, em geral, excede 0,1 μm . Tais sistemas possuem a mínima estabilidade, a qual pode ser acentuada pela adição de agentes tensoativos, sólidos finamente divididos, etc.”

No seu estado natural, óleos e gorduras não são miscíveis com a água. Dessa maneira, alguns meios devem ser empregados para superar a incompatibilidade natural, possibilitando uma distribuição uniforme do óleo. Assim, a tensão interfacial, que consiste na força requerida para “quebrar” a superfície entre dois líquidos imiscíveis, deve ser considerada no preparo das emulsões. O uso de agentes tensoativos e a agitação do meio facilitam a dispersão do óleo na água (O’FLAHERTY, 1962).

- Tensão superficial

Em um líquido, as moléculas da superfície só estão em contato com o líquido pela parte inferior, o que gera um desequilíbrio das forças de atração, o qual se denomina tensão superficial.

A tensão interfacial, que ocorre na zona de contato entre um líquido e um sólido, é uma consequência das tensões superficiais. Quanto maior for a tensão superficial do líquido, mais perfeita (esférica) será uma gota do líquido sobre um sólido, e mais achatada será quanto menor for a tensão superficial. Ao vencer totalmente a tensão superficial, o líquido penetra no sólido. Assim, pode-se concluir que, diminuindo-se a tensão superficial, aumenta-se o poder umectante do líquido. Este comportamento é apresentado esquematicamente na Figura 2.10.

Os tensoativos são substâncias que agem em uma interface, baixando a tensão superficial. Sua molécula constitui-se de uma parte hidrofóbica, em geral uma cadeia de hidrocarboneto, e outra hidrofílica, com uma parte polar, ou iônica.



Figura 2.10: Comportamento de uma gota sobre um sólido, conforme diminui a tensão superficial

- HLB (Balanço hidrofílico-lipofílico)

O conceito de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB – Hydrophile-Lipophile Balance) é utilizado como uma escala empírica que tem por objetivo o balanço do tamanho e das forças dos grupos hidrofílicos e lipofílicos dos emulsificantes.

Na Figura 2.11 é apresentada a constituição de uma molécula de tensoativo, dividida em parte hidrofóbica (apolar) e hidrofílica (polar).

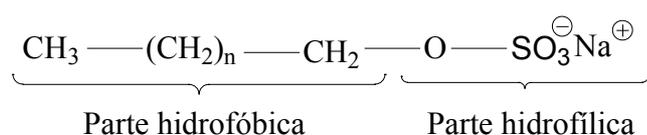


Figura 2.11: Molécula de tensoativo

A faixa de valor do balanço hidrofílico-lipofílico indica os tipos de emulsão que podem ser formadas.

Tabela 2.5: Faixas de HLB

<i>HLB</i>	<i>Usos</i>
3-6	Emulgador água/óleo
7-9	Umectante
8-13	Emulgador óleo/água
13-15	Detergente
15-18	Solubilizante

Fonte: Hollstein, 1987

Griffin (1954) desenvolveu equações que permitem o cálculo do valor de HLB para certos tipos de agentes não-iônicos, em particular, polioxietilenos derivados de álcoois graxos e ésteres de ácidos graxos de álcool polihídricos, incluindo poliglicóis.

A fórmula para determinação do HLB pode ser baseada em dados analíticos ou de composição. Para a maioria dos ésteres de ácidos graxos de álcool polihídricos, valores aproximados podem ser calculados com a relação:

$$HLB = 20 \left(1 - \frac{M_o}{M} \right) = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right) \quad (2.1)$$

onde:

M_o = peso molecular da parte hidrofóbica

M = peso molecular de toda a molécula

S = índice de saponificação

A = índice de acidez

Para muitos ésteres de ácidos graxos, é difícil a obtenção de dados de índice de saponificação, como por exemplo, ésteres de lanolina. Para estes, pode-se usar a relação:

$$HLB = \frac{E + P}{5} \quad (2.2)$$

onde:

E = percentagem, em peso, de oxietileno

P = percentagem, em peso, de álcool polihídrico

Para produtos em que apenas óxido de etileno é usado como porção hidrofílica, e para produtos de condensação de álcool graxo de óxido de etileno, a equação (2.2) se reduz a:

$$HLB = \frac{E}{5} \quad (2.3)$$

Essas equações não devem ser usadas para tensoativos não-iônicos contendo óxido de propileno, óxido de butileno, nitrogênio, enxofre, etc., e não podem ser utilizadas para agentes iônicos. Nestes casos, deve ser utilizado o método experimental (GRIFFIN, 1949).

Uma aproximação grosseira do valor do HLB pode ser obtida pela solubilidade em água do agente, como mostrado na Tabela 2.6:

Tabela 2.6: Intervalo do HLB de acordo com o aspecto da emulsão

<i>Comportamento quando adicionado em água</i>	<i>Intervalo do HLB</i>
Nenhuma dispersão na água	1-4
Dispersão pobre	3-6
Dispersão leitosa, após vigorosa agitação	6-8
Dispersão leitosa estável (quase translúcida)	8-10
Dispersão de translúcida a clara	10-13
Solução clara	>13

Fonte: Hollstein, 1987

São conhecidas exceções a essas relações, mas elas servem como um método rápido para a estimativa do HLB.

O maior mérito do uso do HLB reside no fato de este ser aditivo. Dessa forma, pode-se prever o HLB de misturas de emulsificantes.

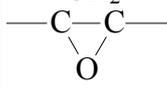
$$HLB = \sum N_h - \sum N_l \quad (2.4)$$

N_h = contribuição da parte hidrofílica

N_l = contribuição da parte lipofílica

Valores das contribuições das partes hidrofílicas e hidrofóbicas para alguns grupos mais comuns estão mostrados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7: Valores das contribuições das partes hidrofílicas e hidrofóbicas

<i>Grupo</i>	N_h	<i>Grupo</i>	N_l
-SO ₃ Na	38,7	CH ₂ =	0,475
-COONa	19,1		0,33
-COOH	2,1		
-OH	1,9		
-O-	1,3		

Fonte: Hollstein, 1987

2.6.3 Matérias-primas

As matérias-primas elementares para produção de engraxantes podem ser de origem biológica ou não biológica. Na Tabela 2.8 estão mostradas algumas substâncias que podem ser utilizadas na fabricação de agentes de engraxe.

Tabela 2.8: Substâncias de engraxe elementares

Substâncias biológicas	engraxantes	Oleos vegetais	Oleos de linhaça, cânhamo, papoula, nozes, madeiras, milho, girassol, soja, semente de algodão, arroz, oliva, rícino, mamona, amendoim, óleos de sementes de frutas
		Gorduras vegetais	Gordura de coco, gordura de semente de palmeira
		Oleos animais	Oleos de foca, baleia, golfinho, arenque, sardinha, savelha, óleos de fígado de bacalhau e de tubarão, óleo de mocotó, óleo de toucinho
		Gorduras animais	Sebo bovino e ovino, toucinho, gordura de manteiga, sebo de osso, sebo de cavalo
		Ceras	Cera de carnaúba, cera de abelha, gordura de lã
Substâncias não biológicas	engraxantes	Ceras parafínicas, óleos minerais, hidrocarbonetos processados, ésteres e ceras de ácidos graxos sintéticos, álcoois graxos, alquilbenzenos	

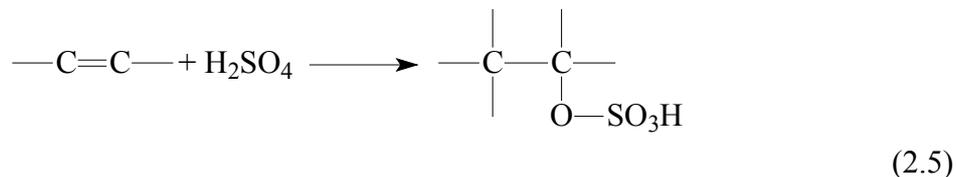
Fonte: BASF S.A., 2004.

Os óleos neutros podem se tornar auto emulsionáveis, através de transformações químicas. As modificações nos óleos são feitas com a finalidade de produzir compatibilidade com a água, pois os produtos resultantes dessas modificações apresentam propriedades tensoativas. A modificação dos triglicerídios ocorre na base hidróxi- ou nas ligações duplas do ácido graxo.

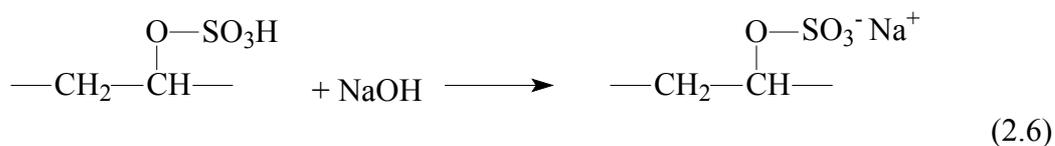
A seguir estão apresentadas as principais reações de modificação de compostos graxos utilizadas na fabricação de produtos de engraxe:

- **Sulfatação:**

Os óleos sulfatados resultam da reação entre óleos insaturados e ácido sulfúrico.



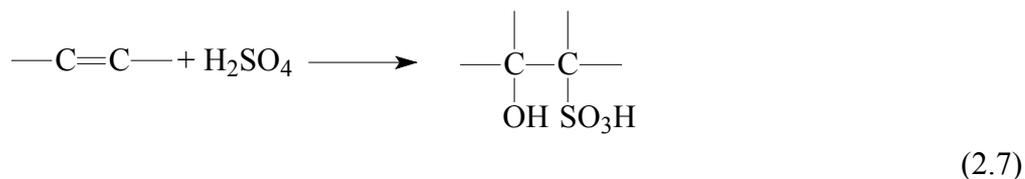
Após a sulfatação, o excesso de ácido é lavado; e finalizando, o óleo sulfatado é neutralizado, com o uso de hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio.



Os óleos sulfatados apresentam um esgotamento relativamente rápido, boa afinidade com a flor, conferindo corpo e maciez ao couro.

- **Sulfonação:**

A diferença entre os compostos sulfatados e os sulfonados está na forma de ligação entre o enxofre e o carbono da cadeia do composto graxo. No produto sulfatado, a ligação ocorre entre um átomo de oxigênio e um de enxofre. No produto sulfonado, a ligação ocorre diretamente entre um átomo de carbono e um de enxofre.



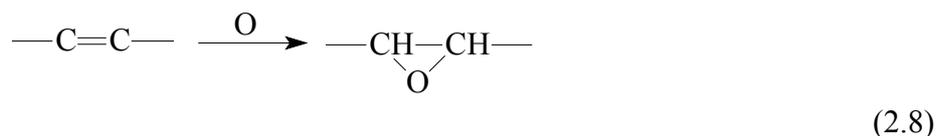
A sulfonação pode ocorrer como uma reação paralela na produção de óleos sulfatados.

Graffunder et al. (2005) apresentam uma comparação entre dois processos de obtenção de óleos sulfonados: processo batelada com uso de H_2SO_4 e processo contínuo em reator cascata e tubular com uso de SO_3 gasoso. De acordo com os autores, o uso do SO_3 gasoso na sulfonação é vantajoso, devido à alta velocidade de reação, maior conversão, e menor impacto ambiental. A desvantagem deste processo está em ser mais exotérmico que a sulfonação convencional em batelada.

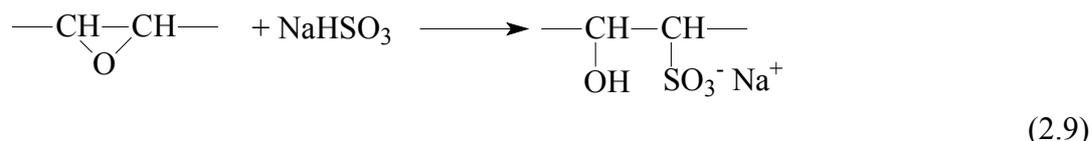
- **Sulfitação:**

Os óleos sulfitados são obtidos através de oxidação, seguida de reação com soluções concentradas de bissulfito de sódio.

Em uma primeira etapa, os óleos são oxidados, o que transforma a estrutura com ligas duplas em uma estrutura epóxi.



Na segunda etapa, os óleos reagem com uma solução concentrada de bissulfito de sódio, sendo, assim, transformados em óleos sulfonados. Os óleos sulfitados possuem essa denominação por serem obtidos através do processo de sulfitação, apesar de apresentarem estrutura sulfonada (ligação carbono – enxofre).

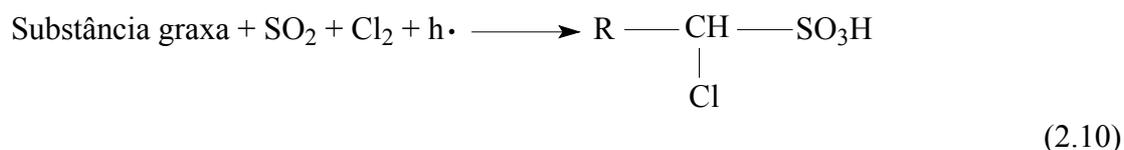


Esses óleos diferenciam-se dos sulfatados por apresentar um esgotamento lento, o que origina um engraxe profundo. De um modo geral, produzem um toque de maior maciez do que os óleos sulfatados. São estáveis a eletrólitos e a valores de pH ácidos. Aplicados em excesso, produzem soltura de flor.

- **Sulfocloração:**

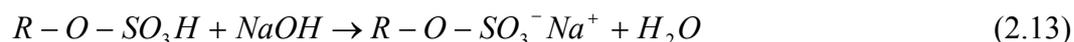
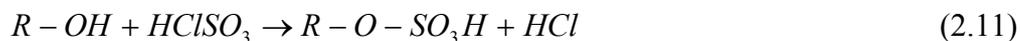
As parafinas sulfocloradas são produzidas à base de hidrocarbonetos parafínicos lineares (cadeias com mais de 20 carbonos), por sulfocloração e posterior saponificação, tornando-as emulsionáveis. Os hidrocarbonetos são tratados com anidrido sulfuroso e cloro, em presença de luz ultravioleta.

Os materiais engraxantes sulfoclorados apresentam propriedades semelhantes à de óleos neutros naturais (engraxe profundo, boa fixação), embora o couro fique com um toque seco e mineralizado.



- **Alcoóis graxos sulfatados:**

Na sulfatação de álcoois graxos, utiliza-se o ácido clorosulfônico ou anidrido sulfúrico.

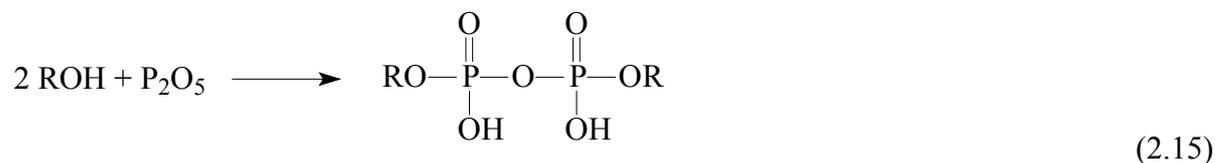
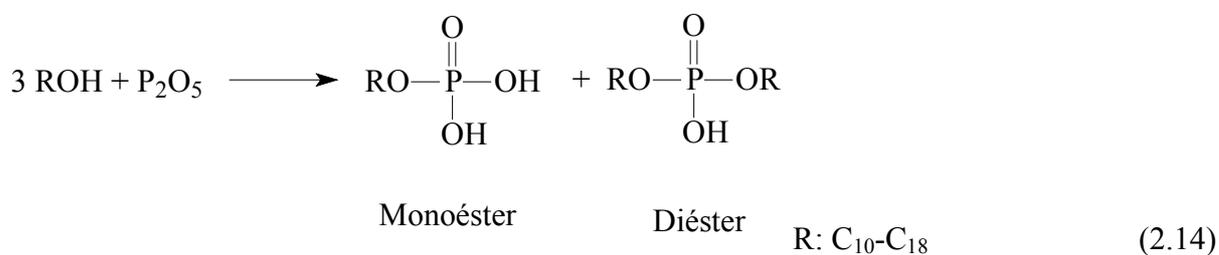


Em função do número de carbonos, adquirem característica detergente e (ou) amaciante. Quanto maior a cadeia, maior é o poder amaciante. Oferecem toque macio e sedoso e elevada solidez à luz.

- **Ésteres fosfóricos:**

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 são emulsificantes com uma certa capacidade de formação de complexos e uma melhor fixação no couro (HEIDEMANN, 1993).

2.6.4 Aplicação do engraxe

Os óleos de engraxe são aplicados ao couro como parte de outras etapas do acabamento molhado, como recromagem, neutralização e recurtimento com taninos. Uma pequena quantidade de produtos de engraxe também pode ser adicionada em processos anteriores ao acabamento molhado, como o píquel e o curtimento. De acordo com Weslager (1990), uma adição de 0,5 a 2% de óleos sobre peso de pele dividida, no píquel, ou logo antes da adição de cromo, apresenta diversas vantagens, como a prevenção da abrasão nas peles durante o processamento em fulão, melhor distribuição dos óleos naturais nas peles e melhoria na reumectação das peles após o curtimento, facilitando o rebaixamento.

As quantidades, tipos e formas de aplicação dos óleos podem variar de acordo com o artigo que se deseja produzir. Couros para sola utilizam uma quantidade mínima de óleos; couros para cabedais de calçados já necessitam de maior conforto, no entanto, sem perder o formato; couros para vestuário e estofamentos (mobiliário e automotivo) requerem elevada maciez, necessitando de uma significativa quantidade de produtos. As quantidades de óleo adicionadas, em matéria ativa, para a produção de couros utilizados em diferentes artigos, são mostradas na Tabela 2.9.

Tabela 2.9: Ofertas médias de óleo no acabamento molhado para diferentes artigos de couro (sobre peso *wet-blue* rebaixado)*

<i>% óleo em matéria ativa</i>	<i>Artigo</i>
5	Calçado
12	Vestuário
8	Estofamento automotivo
11	Estofamento mobiliário

* Valores calculados a partir de formulações e catálogos de produtos de BASF S.A., 1999.

Heidemann (1993), Equipe Técnica MK (2005) e Peres et al. (2004a) apresentam algumas condições de processo que seriam importantes na condução do engraxe.

- Volume do banho: quanto maior o volume do banho, menor a velocidade de penetração. Banhos curtos (pouco volume de água) aumentam o efeito mecânico e também proporcionam maior concentração no sistema externo, aumentando a taxa de difusão para o sistema interno, segundo a lei de Fick.
- Velocidade de rotação do fulão: para fulões de recurtimento tradicionais, quanto maior a velocidade do fulão, maior é a ação mecânica e maior a penetração e igualização dos produtos.
- Grau de neutralização do couro: quanto mais neutralizado o couro, menor a reatividade com os grupos aniônicos e maior a penetração dos produtos com esse caráter iônico.

- Lavagens intermediárias: a realização de lavagens, principalmente após a neutralização e o recurtimento, elimina os sais do sistema, que normalmente diminuem a estabilidade das emulsões de engraxe. O resultado é uma maior penetração da matéria graxa.
- Espessura do couro: quanto maior a espessura, maior o tempo necessário para a penetração dos engraxantes até as camadas mais internas do couro.
- Dureza da água: a salinidade proveniente de dureza normalmente diminui a estabilidade das emulsões de engraxe, formando inclusive sais insolúveis, que podem precipitar a matéria graxa sobre a superfície dos couros.
- Temperatura: quanto maior a temperatura, menor a penetração, pois aumenta a reatividade entre o colagênio e o engraxante, promovendo a fixação superficial. No entanto, recomenda-se efetuar a operação de engraxe a quente, em temperaturas de 50 a 60°C, para promover maior estabilidade da emulsão de engraxe durante a fase de penetração no couro.
- Acidez: a quantidade de íons ácidos no banho também pode interferir na estabilidade das emulsões dos engraxantes aniônicos, que são mais estáveis em meio neutro ou levemente alcalino.
- Compatibilidade entre produtos: os produtos da composição de engraxe devem ser escolhidos respeitando as características de cada um para que formem emulsão estável em meio aquoso.
- Tempo de processo: quanto maior o tempo que a pele fica em contato com os produtos de engraxe, sob ação mecânica, mais homogênea é a distribuição na espessura do couro (até um certo limite).
- Cavaletamento: o descanso adequado no cavalete complementa a penetração do engraxe.
- Secagem: a secagem natural produz um couro mais macio. No entanto, a secagem forçada resulta em maior ganho de área do couro.
- Amaciamento mecânico: importante para o toque final do couro. O controle de umidade deve ser rigoroso, pois através disso são regulados o espaço interfibrilar e o grau de cementação das fibras.

Outras variáveis que também podem ser consideradas:

- Tipo de couro: sola, napa calçado, napa vestuário, napa estofamento, nubuck, etc.
- Efeito desejado: couros macios, hidrofugados, elásticos, graxosos.
- Tipo de equipamento: fulão, molineta, etc.

- Tipo de óleo utilizado: sulfatado, sulfitado, misto, cru, emulgado, etc.
- Variações nas matérias-primas: óleos animais, vegetais, marinhos e sintéticos.

O engraxe também é uma etapa de grande importância na hidrofugação de couros. A hidrofugação é um tratamento especial do couro que o torna repelente à água, ou seja, impede-o de reter água sem perder a transpirabilidade. Couros hidrofugados são cada vez mais requisitados, principalmente para calçados. Peres (2004b) estabeleceu correlações entre parâmetros de processo e efeito hidrofugante. De acordo com o autor, alguns fatores importantes na produção de couros hidrofugados são: utilizar apenas tensoativos complexoativos especiais para couros hidrofugados, não empregando tensoativos iônicos em nenhuma etapa do processo, desde a ribeira; utilizar apenas óleos neutros (crus), evitando o uso de óleos sulfatados, sulfitados e catiônicos; para um melhor efeito hidrofugante, a neutralização deve ser uniforme em toda a espessura do couro.

As características dos couros começam a ser determinadas no acabamento molhado. Propriedades como maciez, toque, resistência à tração, extensibilidade, capacidade de umectação, resistência à água e permeabilidade ao vapor de água e ao ar, são altamente influenciadas pela etapa de engraxe. Devido à sua importância, diversos trabalhos foram realizados com a finalidade de obter informações sobre o processo, possibilitando melhorias na aplicação e na quantificação de propriedades do couro.

Covington e Alexander (1993a, b, c) desenvolveram uma série de trabalhos visando à produção de couros macios. Na Parte 1 os autores fazem uma revisão dos mecanismos da etapa de engraxe. A influência da secagem e do amaciamento mecânico na abertura das fibras e na maciez é detalhada na Parte 2. A Parte 3 apresenta um dispositivo desenvolvido pela *British Leather Confederation* (BLC) para a medição da maciez de maneira não-destrutiva.

Gutterres (2003) realizou uma análise da absorção de agentes curtentes e engraxantes pelo colagênio. Foram utilizados sulfosuccinatos para o engraxe em pó-de-pele, determinando a quantidade de engraxante absorvida por análises de substâncias extraíveis em solventes e balanço de massa a partir do teor de substância dérmica. Foi determinada a quantidade de engraxante necessária para o recobrimento das unidades estruturais do colagênio (microfibrilas, fibrilas e fibras). Em outros trabalhos, a autora faz uma revisão dos processos de engraxe, utilizando sulfosuccinatos de diferentes tamanhos de cadeia (GUTTERRES, 2001, 2002).

Peres (2005) realizou um estudo abrangente sobre a influência do engraxe nas propriedades do couro, utilizando formulações de estofamento moveleiro. O autor estudou a correlação de diferentes tipos de óleos engraxantes, tais como óleo de peixe sulfitado, óleo de mocotó sulfatado, sintéticos e lecitina, com as seguintes propriedades físico-mecânicas e sinestésicas: resistência ao rasgamento, peso específico, elasticidade, característica de flor, sedosidade, elasticidade, maciez e odor. As principais conclusões obtidas a partir do desenvolvimento do trabalho foram: o pré-engraxe contribui para um toque sedoso, maior maciez e resistência físico-mecânica; a recromagem em couros com teor de cromo no *wet-*

blue acima do mínimo exigido (3,5%) diminui a resistência ao rasgamento e deixa os couros muito elásticos; o óleo de peixe produz couros macios e sedosos, mas em excesso confere um odor forte ao artigo; os melhores resultados foram obtidos com o uso de óleos sintéticos do tipo complexo-ativos associados a óleos naturais e lecitinas.

Outro trabalho nessa linha foi desenvolvido por Palop (2004). Três tipos de engraxantes foram analisados: óleo de peixe sulfitado, polímero engraxante e éster fosfórico sulfitado, bem como a mistura destes, e o autor caracterizou as seguintes propriedades: grau de maciez, peso, espessura, compacidade, intensidade de cor, resistência à tração e ao rasgamento e quantificação de graxas extraíveis e graxas voláteis. As conclusões obtidas no trabalho foram: o engraxe com éster fosfórico sulfitado resultou em um maior grau de maciez e melhores resistências físicas; o polímero engraxante resultou em menor peso do couro, maior espessura e compacidade, menor extraibilidade e menor volatilidade; o óleo de peixe sulfitado produziu menor intensidade de cor, e entre os de maior maciez, foi o que apresentou menor volatilidade (*fogging*); não foram observados efeitos sinérgicos na mistura dos três engraxantes.

Um estudo sobre a influência da proporção de emulsificantes e óleos neutros nas propriedades físico-químicas do couro foi realizado por Vijayalakshmi et al. (1986). Os emulsificantes foram preparados a partir de óleos marinhos e vegetais sulfitados, e misturados com diferentes proporções de óleos neutros para o uso no engraxe. Foram realizadas medidas do teor de óleo no couro (livre, ligado e total), resistência à tração e rasgamento. O estudo possibilitou as seguintes conclusões: uma quantidade ótima de óleo neutro é essencial para uma melhor absorção, levando a uma distribuição homogênea no couro, resultando na maciez desejada; o componente emulsificante do produto de engraxe é fundamental para a ligação com o substrato, aumentando, assim, a resistência física.

Um trabalho de desenvolvimento de produto químico para engraxe foi realizado por Kausen (1998). O objetivo do estudo foi desenvolver um produto para melhorar as propriedades de couros para estofamento mobiliário e automotivo. O produto, baseado em sulfosuccinatos, possui alta resistência a ácidos e sais e nenhum odor. O couro apresentou uma maciez uniforme e toque sedoso, tingimento uniforme e baixos valores de *fogging* (volatilização dos compostos orgânicos presentes no couro).

Os efeitos da temperatura de secagem e da quantidade de óleo adicionada nas propriedades do couro foram estudados por Bajza e Vrcek (2001). As amostras foram engraxadas com 3, 6, 9 e 12% (sobre peso de *wet-blue*) de agente sintético aniônico e secas em diferentes temperaturas. As propriedades medidas foram retração do couro, absorção de água e vapor de água e permeabilidade ao vapor de água. O encolhimento do couro aumentou com o aumento da temperatura de secagem e diminuiu com o aumento do engraxe da amostra. A permeabilidade do couro ao vapor de água e a absorção de água (medida em Kubelka e no penetrômetro de Bally) aumentaram, a princípio, com o aumento da temperatura de secagem acima de 120°C.

Liu e Latona (2002a) examinaram a viabilidade do uso da técnica de emissão acústica na caracterização do grau de lubrificação do couro produzido com várias quantidades de engraxantes. O couro, sendo um material fibroso, emite ondas de som geradas por uma tensão repentina acompanhada de deformação, incluindo a ruptura. A partir de análises de frequência e energia associadas com as ondas de som emitidas durante os testes de tração de couros engraxados com diferentes quantidades de engraxantes, pode-se obter uma correlação entre as quantidades de emissão acústica e o grau de lubrificação.

2.6.5 Impacto ambiental associado ao acabamento molhado

O conceito de produção mais limpa tem apresentado um grande destaque atualmente. O esgotamento de recursos naturais e os elevados níveis de poluição aumentam a necessidade da busca de alternativas na minimização da emissão de resíduos, bem como no aproveitamento máximo dos insumos.

A indústria do couro apresenta uma elevada carga poluidora, devido aos diversos produtos químicos utilizados e, principalmente, à grande quantidade de água empregada nos processos. A reutilização de correntes aquosas dos processos de ribeira e curtimento, como o reciclo direto de banhos de caleiro e precipitação do cromo oriundo de banhos de curtimento, é amplamente utilizada pelos curtumes.

No caso de banhos de acabamento molhado, uma dificuldade enfrentada para o reaproveitamento é a diversidade de produtos químicos utilizados, já que cada artigo requer um tipo de formulação, com produtos químicos específicos para cada caso. Assim, uma alternativa para a redução de poluentes no acabamento molhado é a otimização dos processos, visando ao máximo aproveitamento dos produtos químicos, minimizando a carga de efluentes para tratamento.

O engraxe de couros macios, que requerem uma grande quantidade de matéria graxa, contribui de maneira significativa para o aumento da poluição gerada pelos curtumes. Nesse sentido, foram realizados diversos trabalhos com o objetivo de melhorias no processo, quantificando a diminuição nos níveis de emissão de agentes poluidores.

Simoncini e Samarco (1995) estudaram diversos fatores que podem influenciar a demanda química de oxigênio (DQO) dos banhos de engraxe, tingimento e recurtimento: efeito das variações na percentagem de óleos aplicada; influência do tipo de recurtimento; influência da neutralização; influência da natureza química dos engraxantes; influência da adição de óleos neutros e auxiliares catiônicos e influência de diferentes tipos de recurtentes adicionados ao final do engraxe. Os autores também sugeriram um processo alternativo visando à diminuição da DQO, tendo atingido redução de 65-75%.

Stoppa (2001) realizou um estudo da aplicação de produtos a partir da recromagem, passando por neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe, a fim de diminuir a carga poluidora, reduzindo os custos com a estação de tratamento de efluentes. O autor elaborou um processo alternativo, fazendo a comparação com o processo tradicional em termos de pH, cloretos, teor de cromo, DQO, dureza, sólidos totais e nitrogênio total.

Cassano et al. (2001) realizaram uma revisão sobre o uso de processos de separação por membranas (PSM) no tratamento das correntes aquosas do processo de fabricação do couro, desde o remolho até o final do acabamento molhado, incluindo o tratamento de efluentes. Os autores recomendam, por exemplo, a concentração da solução salina do remolho por ultrafiltração, sendo o concentrado reutilizado no píquel. Para o curtimento ao cromo, a proposta é uma primeira separação por ultrafiltração, enviando o permeado como alimentação em uma unidade de nanofiltração, para o reaproveitamento do concentrado no próprio curtimento e o permeado rico em sais no píquel. No caso de banhos de tingimento, uma alternativa é a utilização da osmose inversa, utilizando o permeado como água de lavagem e o concentrado para novos tingimentos.

2.7 Planejamento de experimentos

Através de métodos estatísticos, pode-se determinar se uma dada variação na variável de resposta está associada a variações nos parâmetros de processo ou se está vinculada exclusivamente ao erro experimental.

O caminho mais comum utilizado para identificar a influência de um fator na variável de resposta é variar um dos fatores e fixar os demais, achando-se o valor ótimo para aquele fator e assim por diante. O problema encontrado nessa maneira de execução dos experimentos está na possibilidade de os fatores não atuarem de forma independente. Assim, a fim de possibilitar a determinação das interações entre os fatores, deve-se variar todos ao mesmo tempo (BARROS NETO et al., 2003).

Com o uso de **planejamentos de experimentos** baseados em métodos estatísticos, obtêm-se o maior número possível de informações com um número mínimo de experimentos.

A primeira fase de um planejamento experimental consiste em determinar quais são as variáveis importantes. Essa informação pode ser obtida da experiência ou a partir de planejamentos fracionários, que possibilita estudar dezenas de fatores de uma só vez.

O próximo passo é a avaliação quantitativa da influência desses parâmetros sobre a variável de resposta, bem como as interações entre eles. Para atingir esse objetivo com o mínimo de experimentos, podem-se empregar os planejamentos fatoriais completos.

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.

2.7.1 Terminologia

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. Por exemplo, a maciez do couro.
- Variáveis de resposta: aspectos do produto que podem ser medidos e que permitem quantificar as características de qualidade. Por exemplo, os valores medidos de maciez, que podem ser tanto por meio de um aparelho de medição, quanto um valor atribuído a partir de uma avaliação manual.
- Parâmetros do processo: as variáveis do processo de produção que podem ser alteradas e que talvez tenham um efeito sobre as variáveis de resposta. Os parâmetros do processo se dividem em fatores controláveis e fatores constantes.
- Fatores controláveis: são os parâmetros do processo que foram escolhidos para serem estudados a vários níveis nos experimentos. Por exemplo, a temperatura do processo.
- Fatores constantes: são os parâmetros do processo que não serão estudados no experimento, sendo mantidos constantes.
- 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).
- 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.
- Interação entre os fatores controláveis: ocorre quando o efeito observado na variável de resposta depende de um segundo fator, quando é alterado o nível de um primeiro fator.
- Efeito principal de um fator: média da mudança de valor sofrida pela variável de resposta quando se vai do nível -1 para o nível $+1$ deste fator.

2.7.2 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 Flôres (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* com a equipe, 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

2.7.3 Erro experimental

A fim de possibilitar o cálculo da variância do erro experimental, devem-se efetuar repetições dos experimentos. Para um planejamento fatorial completo 2^4 , que corresponde a 16 experimentos, fazendo-se uma repetição para cada experimento, necessitam-se de 32 experimentos no total.

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.

2.7.4 Análise de variância

A metodologia estatística utilizada na avaliação da significância dos diversos fatores e interações é a **análise de variância** (ANOVA – *Analysis of Variance*). O objetivo da ANOVA é verificar se os efeitos dos fatores e/ou das interações entre eles são significativos.

De acordo com Ribeiro (1995), existem quatro suposições básicas para validar a análise de variância:

- Distribuição normal do erro experimental
- Homogeneidade das variâncias (em cada tratamento)
- Aditividade dos efeitos
- Independência estatística dos valores observados (obtida com a aleatorização dos experimentos).

2.7.5 Aplicação do planejamento experimental

A ferramenta de planejamento de experimentos é amplamente utilizada no estudo de processos, por químicos e engenheiros.

O trabalho desenvolvido por Flôres (1998) empregou a metodologia de planejamento experimental para o estudo dos efeitos do recurtimento com sais de cromo e polímeros acrílicos sobre couros curtidos ao cromo. As variáveis analisadas foram pH de neutralização, tipo de neutralizante utilizado e a aplicação de um polímero acrílico. As variáveis de resposta avaliadas foram a concentração de poliacrilato no banho de recurtimento, cromo residual no banho de recurtimento, distribuição de cromo nas camadas do couro, distribuição do poliacrilato no couro, pH e cifra diferencial, testes físico-mecânicos, firmeza de flor e maciez. O planejamento estudou três fatores a dois níveis cada (2^3) com quatro repetições em cada ponto, totalizando 32 ensaios.

Ribeiro (2003) utilizou um projeto fatorial fracionado para o estudo do processo de hidrólise enzimática de resíduos de couro curtido ao cromo. O planejamento empregado consistiu de cinco fatores estudados a dois níveis cada (2^5). Devido ao grande número de ensaios resultantes de um planejamento fatorial completo, a autora optou por realizar um planejamento fatorial 2^k fracionado ao meio, realizando a metade do número de experimentos previsto em um planejamento fatorial completo. Neste caso, apenas uma fração selecionada do experimento é executada, sem perda das principais informações que poderiam ser obtidas com o projeto fatorial completo.

Vieira (2004) seguiu duas etapas de planejamento experimental no estudo da obtenção de cromato de sódio a partir das cinzas da incineração de resíduos da indústria calçadista. A primeira etapa do trabalho consistiu na determinação das variáveis significativas, através de um planejamento fatorial 2^4 , investigando a influência da temperatura, tempo de reação, vazão

de ar e quantidade de dolomita no grau de oxidação do cromo. Após a determinação das variáveis significativas (temperatura e tempo de reação), foi feito um planejamento composto central, possibilitando a otimização através de superfícies de resposta.

Na área de engraxe, Liu et al. (2002b) empregaram um planejamento de experimentos para o estudo da lubrificação de couros com polietilenoglicol, um agente umectante. A partir desse planejamento, os autores estabeleceram modelos de regressão, com ajuste de segunda ordem, para as variáveis de resposta: maciez, módulo de Young, resistência à tração e taxa de absorção.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

A primeira etapa do trabalho experimental consistiu na determinação analítica das características das preparações de engraxe comerciais. Em uma segunda etapa, os produtos de engraxe foram aplicados em formulações de acabamento molhado. Foi realizada uma etapa preliminar para estes testes de aplicação, em escala de bancada, na qual os óleos foram aplicados individualmente, comparando-se os resultados. Os demais testes foram efetuados em escala piloto, seguindo-se um modelo de planejamento experimental, através da variação de alguns parâmetros do processo de engraxe.

3.1 Materiais

A seguir, são descritos os materiais utilizados na execução do trabalho. Inicialmente, mostra-se a descrição de cada óleo utilizado no engraxe e no pré-engraxe, seguida da caracterização dos couros *wet-blue* utilizados nos experimentos. Também são apresentados os demais produtos utilizados na formulação de acabamento molhado.

3.1.1 Óleos de engraxe

Para o estudo e avaliação do processo de engraxe, foram escolhidos os óleos comerciais indicados pela empresa fornecedora de insumos químicos para o uso em formulações de estofamento mobiliário. A descrição de cada óleo é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Descrição dos óleos utilizados

	<i>Produto</i>	<i>Descrição</i>
Engraxe	A – Derminol RBR-BR	Engraxante sintético, baseado em ésteres fosfóricos
	B – Derminol CFS-BR	À base de óleo natural sulfitado e agentes sintéticos de amaciamento
	C – Derminol NLB-BR	Natural sulfatado com fosfolipídeos e agentes amaciantes sintéticos
Pré-engraxe	D – Catalix LG-BR	Catiônico, condensado de ácido graxo
	E – Derminol FSA-CL conc.	Aniônico, mescla de óleos marinhos oxisulfitados e sulfatados

3.1.2 *Wet-blue*

Devido à importância do couro *wet-blue* como matéria-prima, os requisitos mínimos que este deve apresentar estão normalizados de acordo com a norma ABNT “NBR 13525 – Requisitos para aceitação de couro quanto à análise química”, de 1995. Um *wet-blue* que

obedece aos parâmetros indicados em suas características químicas, dificilmente apresentará problemas nas etapas seguintes do processo. Além disso, se forem verificadas algumas deficiências no *wet-blue*, o recurtimento pode ser reformulado a fim de suprir as necessidades do artigo.

Alguns requisitos de acordo com a norma estão apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Requisitos para couros *wet-blue*

<i>Análise</i>	<i>Especificação</i>
pH do extrato aquoso	Mínimo 3,5
Cifra diferencial	Máximo 0,7
Teor de óxido de cromo (%Cr ₂ O ₃)	Mínimo 3,5
Matéria volátil (%)	50 a 60
Cinza total sulfatada (%)	Máximo 12

Fonte: Equipe Técnica MK, 2003.

O pH mede a quantidade de ácido livre no couro. Um pH muito baixo pode ocasionar perda de resistência mecânica no couro, devido ao ataque do ácido sobre as fibras. A cifra diferencial (pH da diluição do extrato aquoso a 10% – pH do extrato aquoso) é uma indicação da força dos ácidos livres. Cifras diferenciais superiores a 0,7 indicam a presença de ácidos fortes, que são mais prejudiciais.

Nos experimentos foram utilizados couros em estado *wet-blue*, curtidos ao cromo. Os couros passaram pelas operações de ribeira e curtimento no curtume BMZ Couros, unidade de Barra do Garças – MT. Foram utilizados um total de 20 couros inteiros, da raça Nelore, provenientes do mesmo lote de processamento. A caracterização dos couros *wet-blue* utilizados nos experimentos encontra-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Caracterização dos couros *wet-blue*

Espessura (mm)	0,9 – 1,1
Teor de Cr ₂ O ₃ (%)	5,64
pH do extrato aquoso	3,52
Cifra diferencial	0,59
Matéria volátil (%)	48,5
Cinza total sulfatada (%)	9,98

Os couros utilizados nos experimentos estão de acordo com os requisitos da norma, exceto pelo teor de matéria volátil, um pouco abaixo da especificação. Como os couros utilizados pertenciam ao mesmo lote, a fim de garantir a uniformidade no processamento, houve a necessidade de estocagem dos couros no decorrer dos experimentos, ocasionando a perda de umidade.

3.1.3 Outros produtos utilizados na formulação

Produtos fabricados pela Clariant S.A.:

- Diamoll EPN-B liq: sal sódico de alquil-aril sulfonado. Agente aniônico, desenvolvido especialmente para atuar como umectante, desengraxante e emulsionante. É recomendado para uso nas operações de remolho, caleiro e desencalagem.
- Tanicor AS6: tanino sintético para tingimentos intensos. Tanino sintético neutralizante, de base naftalênica, cuidadosamente formulado com sais de ácidos orgânicos. Confere ao mesmo tempo, uma neutralização eficaz e uma boa montagem dos corantes em todos os tipos de couro.
- Tergotan PMB: polímero recurtente aniônico. Co-polímero baseado em materiais sintéticos e naturais.
- Granofin TA-B: agente recurtente aniônico. Tanino vegetal moído em fino pó, para curtimento e recurtimento de todos os tipos de couros.
- Sandotan SG: recurtente fenol/cresílico para couros macios e cheios. Tanino sintético de base fenol/cresílica, em forma de pó, destinado ao recurtimento de couros ao cromo, com a finalidade de produzir couros macios, de boa firmeza de flor e toque cheio. Em tonalidades pastéis, sua utilização é especialmente recomendada. Pelo fato de ser resistente ao *fogging*, é especialmente indicado para a produção de couros automotivos e para estofamento mobiliário.
- Coralon OT p: dispersante de base naftalênica. Produto de condensação de ácidos sulfônicos aromáticos. Igualizante para corantes aniônicos. Agente dispersante e de distribuição para taninos vegetais, taninos sintéticos, resinas, óleos e graxas.
- Remacor castanho LF: corante aniônico.

Produtos fabricados pela Bayer:

- Chromossal B: sulfato de cromo básico. Teor de óxido de cromo de 25,2 – 26,2%. Basicidade teórica de aproximadamente 33% Schorlemmer.
- Preventol WB: fungicida.

Outros produtos:

- Formiato de sódio: HCOONa. Pó branco, solúvel em água. Empregado como agente de neutralização e agente mascarante de sais de cromo.
- Bicarbonato de sódio: NaHCO₃. Pó branco, solúvel em água. Empregado como neutralizante, de ação mais branda que o carbonato de sódio.

- Dipropilenoglicol: umectante.
- Ácido fórmico: (ou ácido metanóico - HCOOH). Ácido orgânico, cuja acidez ultrapassa a do ácido acético, sendo, no entanto, menos forte que a dos ácidos sulfúrico e clorídrico. Utilizado na fixação dos engraxantes e dos agentes de tingimento.

3.2 Métodos Analíticos

As análises realizadas tiveram os seguintes objetivos:

- Análises nos óleos: determinação das características das emulsões, em relação à sua estabilidade, quantidade de componentes emulsionantes e emulsionados, teor de água, de voláteis e de cinzas.

- Análises no couro: determinação da quantidade de óleo extraída do couro, indicando o teor de óleo presente no couro. Determinação dos parâmetros de qualidade, como maciez e resistência físico-mecânica.

- Análises nos banhos residuais: concentração de óleo nos banhos, turbidez e demanda química de oxigênio, que indicam as perdas de produtos químicos para o efluente.

Os procedimentos analíticos adotados a partir de modificações em métodos normalizados estão detalhados no apêndice A.

A seguir são apresentadas as análises realizadas e seus respectivos métodos empregados, além de algumas considerações teóricas relevantes.

3.2.1 Análises dos óleos e emulsões de engraxe

A matéria ativa de um óleo de engraxe é um conceito que pode depender da composição do óleo em questão. Para óleos em que o solvente possui uma forte contribuição na sua ação (estabilidade, dispersão, etc.), a matéria ativa é dada pela exclusão do teor de água (100 – teor de água). No caso de preparações em que o solvente não auxilia a penetração dos óleos, a matéria ativa é dada pela exclusão do teor de voláteis (100 – teor de matéria volátil). A norma ABNT NBR 11028 (2004) apresenta como matéria graxa (100 – teor de água – teor de cinzas), enquanto que BASF S.A. (2004), apresenta o conceito de matéria graxa como (100 – teor de matéria volátil – teor de cinzas).

Assim, neste trabalho, foram adotados os seguintes conceitos:

- Matéria ativa: (100 - % água);
- Matéria seca: (100 - % matéria volátil);

- Matéria graxa: (100 - % matéria volátil - % cinzas)

- Teor de água e matéria ativa

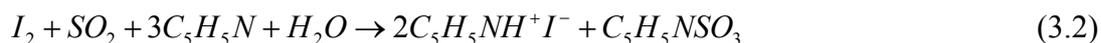
A presença de água na emulsão, em teores adequados, possui finalidades específicas, como por exemplo, estabilidade na estocagem e fluidez, que facilita o manuseio do óleo e maior facilidade para a diluição (“abertura”) da emulsão.

A análise do teor de água dos óleos foi executada de acordo com o método Karl-Fischer, e a titulação foi feita no titulador automático 702 SM Titrino, 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, e o mecanismo de reação é mostrado abaixo.



Na reação da água com o reagente Karl-Fischer, uma molécula de iodo é consumida por cada molécula de água presente. O ponto final é determinado por potenciometria.

Excluindo-se a quantidade de água (100 - % água), tem-se o teor de matéria ativa.

- Teor de voláteis:

O teor de voláteis foi determinado por evaporação em estufa, a $102 \pm 2^\circ\text{C}$. As amostras foram mantidas em estufa até peso constante, sendo os voláteis toda a matéria que evapora nessa temperatura.

- Teor de cinzas:

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR 11027 (1989). Nas cinzas permanecem os sais inorgânicos, que ocorrem em pequenas percentagens como subprodutos do processo de fabricação, e ficam inviáveis de serem completamente removidos. No entanto, quantidades anormais de sal podem comprometer a estocagem dos óleos, e inclusive a estabilidade das emulsões (BECKER, 1975).

- Estabilidade da emulsão

A análise da estabilidade da emulsão à água, ácidos e sais foi executada de acordo com a norma ABNT NBR 9235 (2002). Os óleos foram misturados com água destilada e com

soluções de ácidos e sais, e foram atribuídos graus ao aspecto da emulsão. As soluções utilizadas e suas concentrações estão apresentadas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Concentrações das soluções utilizadas na análise de estabilidade da emulsão

<i>Solução</i>	<i>Concentrações (% em peso)</i>			
Sulfato de sódio	1,0	5,0	10,0	
Ácido sulfúrico	0,25	1,0	2,0	
Sulfato básico de cromo	1,0	2,0	5,0	10,0

- Teor de emulsionantes e emulsionados:

As análises de teor de emulsionantes e emulsionados foram executadas de acordo com a norma ABNT NBR 10447 (1997), baseada na separação destes componentes pelo método Panzer-Niebuer. Pelo método (PANZER e NIEBUER, 1952), o produto (*Licker* de engraxe) é agitado em uma mistura de etanol e éter de petróleo e após são separadas as duas fases. Na fase do éter de petróleo fica a fração emulsionada do óleo (componentes hidrofóbicos), e na fase etanol fica a fração contendo os emulsificantes (componentes hidrofílicos).

Os componentes emulsionados correspondem a:

- Substâncias graxas biológicas (óleos e gorduras animais e vegetais);
- Substâncias graxas não biológicas (parafinas, olefinas, hidrocarbonetos processados, ésteres de ácidos graxos sintéticos, álcoois graxos, alquilbenzenos, poliéteres).

Os componentes emulsionantes são compostos de:

- Substâncias aniônicas (sulfatos, sulfonatos, ácidos carboxílicos);
- Substâncias catiônicas (sais de amina, poliamina, aminas graxas);
- Substâncias não iônicas (poliálcoois substituídos, éter poliglicólico).

3.2.2 Análises no couro

- Teor de extraíveis

O teor de óleo no couro foi quantificado pelo método de análise de substâncias extraíveis em solventes.

Segundo Hollstein (1987), entre outros meios de solubilização, a escolha do diclorometano para extração de óleos no couro é justificada como segue: 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.

Gutterres (2003) testou duas séries de extrações para compostos sulfosuccinatos de diferentes tamanhos de cadeia, em meio suporte areia, para verificar a solubilidade dos compostos nos solventes. Uma extração foi realizada com diclorometano, seguido de clorofórmio/metanol e n-butanol/amônia e outra extração foi feita com diclorometano seguida de n-butanol, tendo constatado quantidades adicionais de extraíveis em cada etapa.

Stamp (1974), fez uma comparação entre diferentes métodos de extração, e propôs o uso de uma mistura clorofórmio/metanol (87:13 em volume) para extração do óleo total do couro. De acordo com o autor, os óleos de engraxe ligam-se ao couro por forças eletrostáticas formadas entre os aminoácidos protonados do colagênio e as cargas negativas dos grupos sulfatados e sulfitados das moléculas dos óleos. Através da extração com solventes de altas constantes dielétricas, como a mistura clorofórmio/metanol, essas forças são reduzidas e os óleos são extraídos.

Para a determinação do teor de extraíveis do couro e dos banhos, em um primeiro momento foram testados os solventes diclorometano (recomendado pela norma ABNT NBR 11030) e hexano (recomendado pela norma ASTM D 3495-83). No entanto, ao ser empregado para o couro após engraxe, o hexano, ao ser utilizado em uma extração posterior à realizada com diclorometano, não foi capaz de extrair óleo adicional. Em trabalho de Priebe et al. (2006), o hexano, por ser um solvente apolar, é utilizado na determinação por extração do teor de gorduras naturais da pele, que são removidas nos processos de ribeira.

Outro teste de solventes foi realizado executando-se uma extração adicional após o uso do diclorometano, com uma solução n-butanol/amônia, para que a gordura ligada sofresse hidrólise alcalina pela amônia, e extração pelo n-butanol. No entanto, a capacidade de aquecimento do aparelho utilizado nas extrações (TE-044, marca TECNAL) não foi suficiente para a evaporação do solvente. Assim, a extração com n-butanol/amônia foi descartada.

Nos experimentos preliminares de aplicação dos óleos, foi utilizado apenas o diclorometano na extração do óleo do couro e na determinação de óleo dos banhos.

Nos experimentos feitos para o estudo das variáveis do processo, optou-se pela realização de duas extrações: a primeira com diclorometano, e a segunda com uma mistura de clorofórmio e metanol 87:13 em volume.

- Maciez

A principal função do engraxe é garantir maciez ao couro. A maciez é um importante requisito de qualidade, principalmente no caso de couros para estofamento. A quantificação da maciez foi realizada de acordo com medidas de rigidez à flexão. A maciez é tão maior quanto menor for a rigidez à flexão.

As medidas de rigidez à flexão foram realizadas com o equipamento Softometer KWS basic 2000 da empresa Wolf-Messtechnik GmbH, que mede a força necessária para flexionar o couro. O aparelho possui uma escala de medida de 0-2000 mN, com uma resolução de 1 mN, próprio para medidas de couros com elevada maciez. A Figura 3.1 mostra como é feita a

medição. Uma tira de 5,0 x 7,5 cm é presa no aparelho e levada à posição vertical, ficando em contato com a célula de medição. A amostra é inclinada em um ângulo de 30°, sendo medida a força na célula. (KELLERT e WOLF, 1990). A rigidez à flexão é expressa como o quociente entre a força de flexão e a espessura da amostra.

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

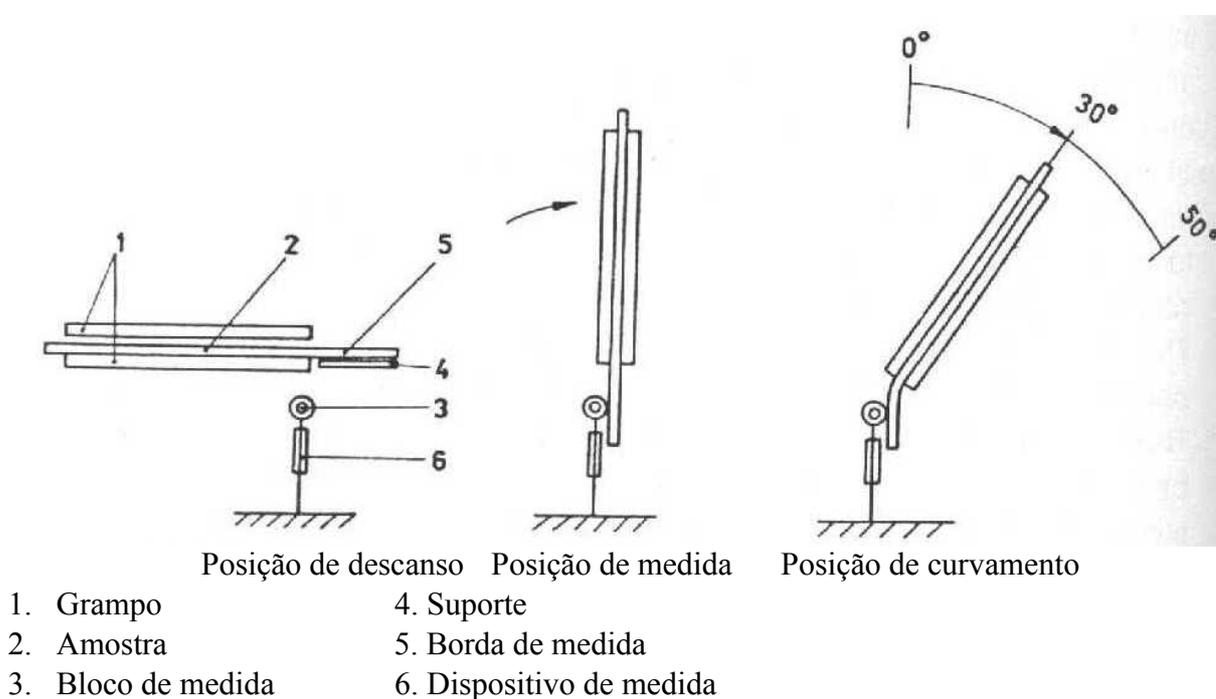


Figura 3.1: Funcionamento do Softometer KWS

Fonte: Heidemann, 1993

Outro instrumento que possui a função de determinar a maciez no couro é o BLC *softness gauge* (ST-300), desenvolvido pela *British Leather Confederation*. O instrumento consiste em um dispositivo não-destrutivo, e de acordo com Covington et al. (1993c), as medidas apresentam boas correlações com o julgamento sensorial feito manualmente.

Polzinetti et al. (2004) realizaram um estudo comparativo entre diferentes métodos de ensaio para medição da maciez do couro. Os ensaios visavam determinar a maciez ou dureza do couro, e possuíam conceitos e princípios físicos muito diferentes uns dos outros. Os ensaios realizados pelos autores foram: plegabilidade (GM9151P), com o aparelho Pliability Tester; dureza relativa à flexão (ASTM D747-2), com o equipamento Tinius Olsen; flexibilidade que apresenta o couro ao dobrar-se sob a ação de seu próprio peso (GMW3390 –

Cantilever); e maciez (IUP 36), com o equipamento para medição de maciez ST-300 (BLC). De acordo com os autores, o ensaio que apresentou resultados mais consistentes foi o de maciez (IUP 36), com maior repetibilidade e coincidindo com os resultados da avaliação manual.

- Resistência físico-mecânica

Foram efetuados os seguintes testes de resistência físico-mecânica:

- Determinação da resistência à tração (IUP/6:2000 – Measurement of tensile strength and percentage elongation): tensão de ruptura (N/mm^2) e alongamento na ruptura (%).

Para a determinação da resistência à tração, fixa-se um corpo de prova de forma alargada entre as pinças de um dinamômetro e as pinças são separadas a uma velocidade constante, enquanto a força exercida sobre o corpo de prova é medida pelo instrumento. O alongamento é calculado como a diferença entre a separação final e a inicial do corpo de prova.

- Determinação da resistência ao rasgamento progressivo (IUP/8:2000 – Measurement of tear load – double edge tear): força específica (N/mm).

O ensaio de resistência ao rasgamento é utilizado para avaliar a capacidade do couro em suportar as tensões multidirecionais a que é submetido no uso. A diferença entre o ensaio de resistência ao rasgamento e o de tração está que no primeiro, a força aplicada se reparte pelo emaranhado fibroso do couro e pelas zonas adjacentes. Assim, esse ensaio é mais representativo das condições normais de uso do couro, já que este se encontra submetido a esforços múltiplos em todas as direções (FONT, 2002).

Liu et al. (2002c) realizaram um estudo das propriedades físicas do couro engraxado com diferentes tipos de agentes engraxantes. O estudo mostrou que o tipo de agente de engraxe aplicado não afetou diretamente as propriedades físicas; no entanto, a concentração de material engraxante influenciou os resultados. Os autores realizaram medidas de módulo de Young, alongamento, maciez, resistência ao rasgamento e energia inicial de estiramento.

Os valores de referência utilizados pelo curtume participante do projeto, para couros de estofamento mobiliário, estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Valores de referência dos testes físico-mecânicos para couros de estofamento mobiliário

<i>Ensaio</i>	<i>Valor de referência</i>
Tensão de ruptura (N/mm^2)	Mínimo 10
Alongamento (%)	40 – 80
Rasgamento – força específica (N/mm)	Mínimo 40

3.2.3 Análises nos banhos residuais de engraxe

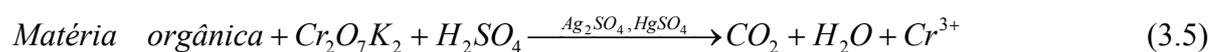
- Concentração de óleo nos banhos residuais

A concentração de óleo nos banhos foi determinada por extração com solvente: ou utilizando-se apenas o diclorometano (para amostras dos experimentos de aplicação de engraxe em testes de bancada), ou com duas extrações em seqüência, a primeira com diclorometano e a segunda com uma mistura de clorofórmio e metanol (para amostras dos experimentos em escala piloto de estudo das variáveis do processo).

Como meio de suporte para a extração foi utilizada areia calcinada. A forma de preparação da areia para análise está descrita no apêndice A.

- DQO (Demanda Química de Oxigênio) dos banhos residuais

A DQO indica o teor de matéria orgânica e inorgânica oxidável quimicamente por um oxidante forte ($K_2Cr_2O_7$). Um volume de amostra é oxidado com um excesso de solução de dicromato de potássio em presença de ácido sulfúrico concentrado (que acentua o poder oxidante do dicromato), sulfato de prata (atua como catalisador) e sulfato de mercúrio (inibe a oxidação de íons cloro que possam estar presentes na amostra).



De acordo com Cassano et al. (2001), a DQO de banhos de tingimento, engraxe e recurtimento varia entre 15000 a 75000 ppm. Os banhos residuais oriundos do processo de acabamento molhado possuem valores altos de DQO, devido à grande quantidade e diversidade de produtos químicos utilizados e baixo esgotamento destes.

As amostras utilizadas para as análises de DQO foram retiradas dos banhos de engraxe após a adição de ácido para fixação, sem nenhum tratamento prévio.

- Turbidez

Turbidez pode ser definida como a redução da transparência da água devido à presença de matéria em suspensão. O método é baseado na comparação da intensidade de luz espalhada pela amostra em condições definidas, com a intensidade da luz espalhada por uma suspensão considerada padrão.

Quanto maior a intensidade da luz espalhada maior será turbidez da amostra analisada. O turbidímetro é o aparelho utilizado para a leitura, constituído de um nefelômetro, que consta de uma fonte de luz, para iluminar a amostra e um detector fotoelétrico com um dispositivo para indicar a intensidade da luz espalhada em ângulo reto ao caminho da luz incidente.

A turbidez é expressa em unidades nefelométricas de turbidez (NTU - *Nefelometric Turbidity Unit*). Define-se 1 NTU como sendo a medida fotométrica de feixe de luz refletida a

90° por uma suspensão de 1 mg/L de formazina medida em nefelômetro normalizado (POLICONTROL).

As medidas de turbidez foram efetuadas no Turbidímetro AP 2000, marca Policontrol.

Capítulo 4

Estudo da aplicação dos óleos de engraxe

A fim de possibilitar a procura de melhores condições de aplicação do engraxe no couro, atingindo maior eficiência no processo, foram realizados testes de aplicação, com o objetivo de conhecer as características dos produtos utilizados, bem como o comportamento destes no processo. Assim, nestes experimentos, os óleos foram utilizados separadamente, possibilitando a relação da absorção com as características individuais.

A seguir são apresentados os resultados das análises dos produtos de engraxe, o procedimento de execução dos experimentos de aplicação e os seus resultados. A partir desse estudo, foi possível obter conclusões úteis para a continuação do trabalho, no estudo das variáveis do processo.

4.1 Resultados da caracterização dos óleos e das emulsões

Nas tabelas seguintes são apresentados os resultados referentes às análises de caracterização das preparações comerciais de engraxe.

Os resultados da determinação do teor de água e de matéria ativa dos óleos encontram-se na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Teor de água e matéria ativa dos óleos

<i>Produto</i>	<i>Teor de água (%)</i>	<i>Teor de matéria ativa (%)</i>
A (Derminol RBR-BR – éster fosfórico)	36,05	63,95
B (Derminol CFS-BR – sulfitado)	20,92	79,08
C (Derminol NLB-BR – sulfatado)	9,50	90,50
D (Catalix LG-BR – catiônico)	68,73	31,27
E (Derminol FSA-CL conc. – pescado aniônico)	4,17	95,83

Os resultados referentes às análises dos teores de emulsionados e emulsionantes, bem como a relação de proporção entre eles, encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Teor de emulsionados e emulsionantes dos óleos

<i>Produto</i>	<i>Emulsionados (%)</i>	<i>Emulsionantes (%)</i>	<i>Relação emulsionados/emulsionantes</i>
A	12,75	22,56	0,56
B	33,89	22,90	1,48
C	49,19	31,44	1,56
D	3,80	27,07	0,14
E	39,73	48,36	0,82

Os resultados das análises dos teores de matéria volátil e de cinzas são apresentados nas tabelas 4.3 e 4.4.

Tabela 4.3: Teor de matéria volátil (%)

<i>Produto</i>	<i>Teor de matéria volátil (%)</i>
A	60,41
B	40,80
C	14,03
D	73,43
E	8,39

Tabela 4.4: Teor de cinzas (%)

<i>Produto</i>	<i>Teor de cinzas (%)</i>
A	5,83
B	2,81
C	2,95
D	0,59
E*	3,52

* Valor calculado a partir do balanço dos componentes

Pela análise dos resultados, pode-se verificar que o óleo A (éster fosfórico) possui um teor maior de água entre os óleos do engraxe principal. Seu maior teor de emulsionantes em relação ao de emulsionados contribui para a boa estabilidade da emulsão. Esse também é o produto com o maior teor de cinzas, ou seja, maior quantidade de matéria mineral.

Os óleos B e C, natural sulfitado e natural sulfatado, respectivamente, possuem relação entre emulsionados e emulsionantes próxima, assim como teores de cinzas similares. O óleo C possui menor teor de água e de matéria volátil, e teores de emulsionados e emulsionantes maior, ou seja, maior quantidade de matéria graxa.

No caso dos óleos usados no pré-engraxe, o catiônico (D) possui um teor de água e de matéria volátil alto, e baixas quantidades de emulsionados e de cinzas. Nas formulações de

engraxe, o óleo catiônico é usado apenas para proporcionar um efeito de engraxe superficial. O óleo E (pescado aniônico) é o que possui menor quantidade de água e de matéria volátil, e maior soma dos teores de emulsionados e emulsionantes, devido a ser um óleo concentrado.

Para a análise de estabilidade da emulsão, foram atribuídos graus de acordo com o aspecto apresentado. Na Tabela 4.5 estão listados os graus para cada aspecto da emulsão, de 1 (mais estável) a 5 (menos estável). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.6, 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10.

Tabela 4.5: Referência em graus para análise da estabilidade da emulsão

<i>Grau</i>	<i>Aspecto</i>
1	Translúcida
2	Parcialmente translúcida
3	Leitosa
4	Formação de sobrenadante cremoso (nata)
5	Separação de óleo

Fonte: ABNT NBR 9235, 2002

Tabela 4.6: Estabilidade da emulsão para o óleo A

	<i>Produto A</i>			
	15 min	1 h	5 h	24 h
Água	2	2	2	2
Sulfato de sódio 1,0 %	2	2	2	2
Sulfato de sódio 5,0 %	1	1	1	1
Sulfato de sódio 10,0 %	1	1	1	1
Ácido sulfúrico 0,25 %	1	1	1	1
Ácido sulfúrico 1,0 %	1	1	1	2
Ácido sulfúrico 2,0 %	3	3	3	3
Sulfato de cromo 1,0 %	3	3	3	3
Sulfato de cromo 2,0 %	3	3	3	3
Sulfato de cromo 5,0 %	3	3	4	4
Sulfato de cromo 10,0 %	3	3	4	4

Tabela 4.7: Estabilidade da emulsão para o óleo B

<i>Produto B</i>				
	15 min	1 h	5 h	24 h
Água	3	3	3	4
Sulfato de sódio 1,0 %	3	4	4	4
Sulfato de sódio 5,0 %	3	5	5	5
Sulfato de sódio 10,0 %	4	5	5	5
Ácido sulfúrico 0,25 %	3	3	4	4
Ácido sulfúrico 1,0 %	3	3	4	4
Ácido sulfúrico 2,0 %	3	4	4	4
Sulfato de cromo 1,0 %	4	5	5	5
Sulfato de cromo 2,0 %	5	5	5	5
Sulfato de cromo 5,0 %	5	5	5	5
Sulfato de cromo 10,0 %	5	5	5	5

Tabela 4.8: Estabilidade da emulsão para o óleo C

<i>Produto C</i>				
	15 min	1 h	5 h	24 h
Água	3	3	3	4
Sulfato de sódio 1,0 %	3	3	3	4
Sulfato de sódio 5,0 %	3	4	4	5
Sulfato de sódio 10,0 %	3	5	5	5
Ácido sulfúrico 0,25 %	3	3	4	5
Ácido sulfúrico 1,0 %	4	5	5	5
Ácido sulfúrico 2,0 %	5	5	5	5
Sulfato de cromo 1,0 %	3	3	4	5
Sulfato de cromo 2,0 %	3	4	5	5
Sulfato de cromo 5,0 %	4	5	5	5
Sulfato de cromo 10,0 %	4	5	5	5

Tabela 4.9: Estabilidade da emulsão para o óleo D

<i>Produto D</i>				
	15 min	1 h	5 h	24 h
Água	2	2	2	1
Sulfato de sódio 1,0 %	3	3	3	4
Sulfato de sódio 5,0 %	3	3	4	5
Sulfato de sódio 10,0 %	3	4	4	5
Ácido sulfúrico 0,25 %	3	3	3	5
Ácido sulfúrico 1,0 %	3	3	3	5
Ácido sulfúrico 2,0 %	3	3	3	5
Sulfato de cromo 1,0 %	3	3	4	5
Sulfato de cromo 2,0 %	3	3	4	5
Sulfato de cromo 5,0 %	4	4	4	5
Sulfato de cromo 10,0 %	4	5	5	5

Tabela 4.10: Estabilidade da emulsão para o óleo E

<i>Produto E</i>				
	15 min	1 h	5 h	24 h
Água	3	3	3	3
Sulfato de sódio 1,0 %	3	3	3	3
Sulfato de sódio 5,0 %	3	4	5	5
Sulfato de sódio 10,0 %	4	5	5	5
Ácido sulfúrico 0,25 %	3	3	3	3
Ácido sulfúrico 1,0 %	3	4	4	5
Ácido sulfúrico 2,0 %	3	5	5	5
Sulfato de cromo 1,0 %	3	3	3	4
Sulfato de cromo 2,0 %	3	3	4	5
Sulfato de cromo 5,0 %	4	4	5	5
Sulfato de cromo 10,0 %	4	5	5	5

Pela análise de estabilidade da emulsão, pode-se observar que o óleo A (éster fosfórico) é o que possui o comportamento mais estável. Este produto apresenta-se estável em água, ácido sulfúrico e sais sulfato de sódio e sulfato de cromo. O óleo B (natural sulfitado) é estável em água e ácido sulfúrico, apresentando uma redução de estabilidade na presença das soluções salinas (sulfato de sódio e sulfato de cromo). O produto C (natural sulfatado) também apresenta estabilidade em água, no entanto, a estabilidade é reduzida na presença dos sais e do ácido.

No caso dos produtos de pré-engraxe, o óleo D (catiônico) apresenta muito boa estabilidade em água. O produto D possui boa estabilidade para baixas concentrações de ácido e sais, sendo a estabilidade reduzida na presença de altas concentrações do ácido e dos sais. O produto E (pescado aniônico) apresenta boa estabilidade em relação à água, e vai perdendo a sua estabilidade conforme aumenta as concentrações de ácido e sais.

Em relação à estabilidade, pode-se relacionar os óleos da seguinte maneira:

Éster fosfórico (A) > Catiônico (D) > Pescado aniônico concentrado (E) > Sulfitado (B) > Sulfatado (C)

4.2 Procedimento experimental de aplicação dos óleos

Os testes de aplicação dos óleos em formulações de acabamento molhado foram executados em escala de bancada, com amostras cortadas em tiras de aproximadamente 18 cm no sentido paralelo à linha dorsal. Foi utilizado apenas o grupão de um mesmo couro *wet-blue* para todos os testes. A finalidade destes experimentos foi avaliar o comportamento dos óleos individualmente, em termos da capacidade de absorção pelo couro, correlacionado-a com as suas características.

Na Figura 4.1 são apresentados os fulões de bancada utilizados no experimento, que possuem controle de temperatura e velocidade de rotação de 40 rpm.



Figura 4.1: Fulões de bancada

4.2.1 Formulação padrão

As formulações utilizadas nos experimentos partiram de uma formulação padrão para a fabricação de couros de estofamento mobiliário. Essa formulação padrão foi indicada pela indústria química parceira do projeto. Na Tabela 4.11 são destacadas as etapas do acabamento molhado de acordo com a formulação padrão.

Tabela 4.11: Formulação padrão

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	200	Água		35	
	0,5	Tensoativo (Diamoll EPN) 1:10	20		
		ESGOTAR			
Pré-engraxe e recromagem	150	Água		35	
	2,0	Óleo D (Catalix LG-BR) 1:5			
	1,5	Óleo E (Derminol FSA-CL conc.) 1:5			
	3,0	Sulfato de cromo (Chromossal B)	120		
Neutralização	1,0	Formiato de sódio 1:10			
	1,8	Bicarbonato de sódio 1:10	60		
	2,0	Tanino sintético neutralizante (Tanicor AS6) 1:10	5 min por hora durante a noite		5,5
		ESGOTAR			
Lavagem	300	Água	10	50	
		ESGOTAR			
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	8,0	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	4,0	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	3,0	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,5	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,1	Fungicida (Preventol WB) 1:5	60 - tempo de engraxe		
Recurtimento	50	Água		20	
	2,0	Tanino vegetal (Granofin TA-B) pó	15		
	2,0	Tanino sintético (Sandotan SG) pó	20		
Fixação	0,75	Ácido fórmico	20		
	0,75	Ácido fórmico	30		3,7
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			
Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			
Tingimento	50	Água		20	
	2,0	Auxiliar de tingimento (Coralon OT) pó	5		
	2,0	Corante aniônico (Remacor castanho LF)	60		
	300	Água		60	
	0,75	Ácido fórmico	15		
	0,75	Ácido fórmico	20		
		ESGOTAR			
Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			

4.2.2 Experimentos

Um experimento foi realizado com a mistura dos três produtos do engraxe principal (A, B e C), de acordo com a formulação padrão para artigos de estofamento mobiliário. O teor total de matéria ativa do engraxe principal foi de 11,1%. A partir desse teor de matéria ativa, foram feitos experimentos com a aplicação de apenas um produto de cada vez no engraxe, para tempos de engraxe diferentes. A influência do pré-engraxe também foi avaliada. A Tabela 4.12 mostra as quantidades de cada produto adicionadas em relação ao peso de *wet-blue*. Os detalhes dos experimentos estão apresentados na Tabela 4.13.

Tabela 4.12: Ofertas em peso de cada óleo baseadas em 11,1% de matéria ativa (sobre peso *wet-blue*)

<i>Oferta</i>	<i>Óleo</i>
17,1%	Éster fosfórico (A)
13,9%	Sulfitado (B)
12,3%	Sulfatado (C)

Tabela 4.13: Experimentos de aplicação dos óleos

<i>Experimento</i>	<i>Óleo</i>	<i>Pré-engraxe</i>	<i>Tempo de engraxe (min)</i>
1	Mistura dos 3 óleos	Sim	60
2	A (éster fosfórico)	Sim	60
3	B (sulfitado)	Sim	60
4	C (sulfatado)	Sim	60
5	A (éster fosfórico)	Não	60
6	B (sulfitado)	Não	60
7	C (sulfatado)	Não	60
8	A (éster fosfórico)	Sim	30
9	B (sulfitado)	Sim	30
10	C (sulfatado)	Sim	30
11	A (éster fosfórico)	Sim	90
12	B (sulfitado)	Sim	90
13	C (sulfatado)	Sim	90

4.3 Resultados da aplicação dos óleos

Nos experimentos, foram avaliadas as influências do tempo e da adição do pré-engraxe para a aplicação de cada óleo, e feita uma comparação com a mistura dos óleos. A absorção do engraxe foi calculada, baseada na quantidade de extraíveis em relação à oferta de matéria graxa. Os valores obtidos nas análises, bem como cada desvio padrão correspondente, estão apresentados no apêndice D.

4.3.1 Influência do tempo de engraxe

Os resultados dos experimentos de comparação entre diferentes tempos de engraxe são mostrados na Figura 4.2. Como tempo de engraxe (30, 60 e 90 min) foi considerado apenas o tempo a partir da adição dos óleos, sem considerar as adições de recorrentes e a fixação.

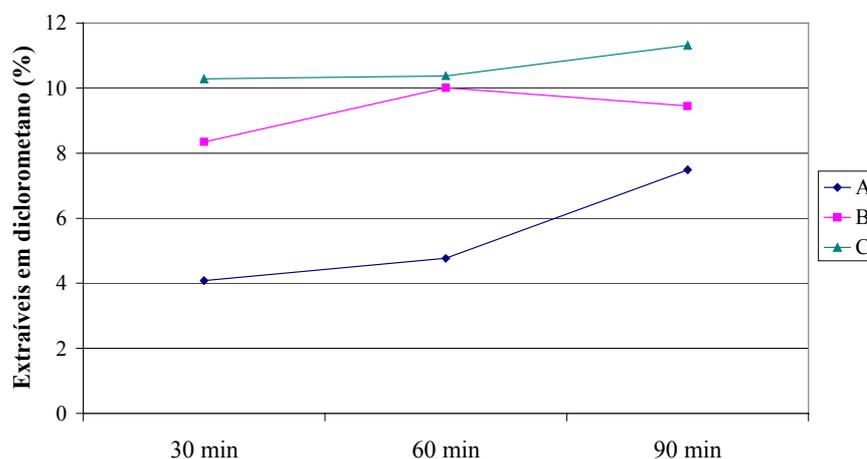


Figura 4.2: Teor de extraíveis em diclorometano em função do tempo de engraxe

A partir dos valores da oferta calculada em matéria graxa (pré-engraxe e engraxe) e dos valores obtidos de extraíveis, ambos em base seca, foi possível quantificar a absorção de cada óleo.

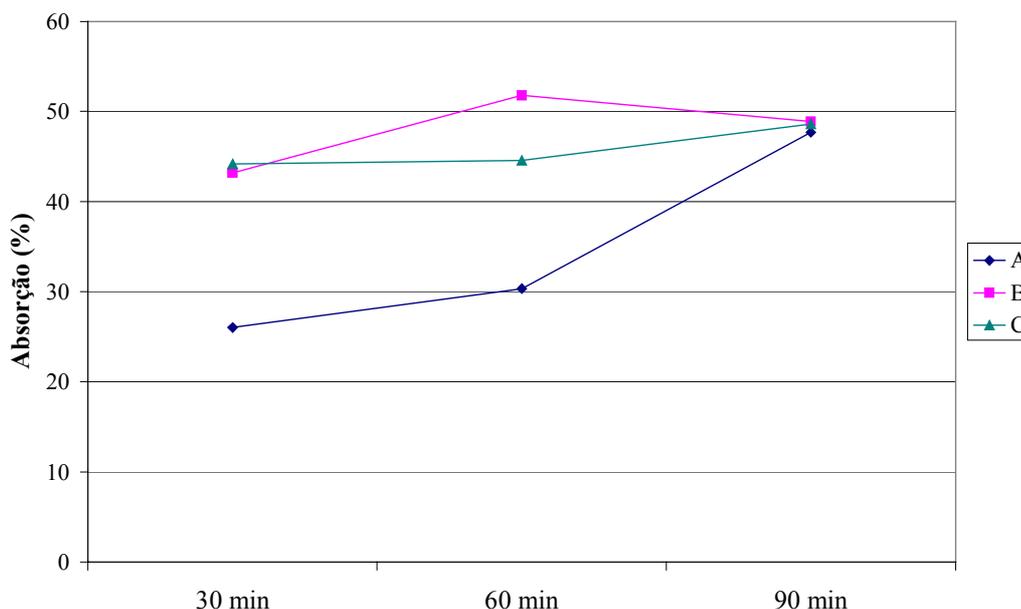


Figura 4.3: Absorção em relação à oferta de matéria graxa, em função do tempo de engraxe

Pela observação da Figura 4.2 e da Figura 4.3, pode-se concluir que o óleo C (natural sulfatado) foi pouco influenciado pelo tempo do engraxe. O óleo B (natural sulfitado) apresentou um aumento no teor de extraíveis e na absorção de 30 para 60 min; no entanto, houve uma diminuição de 60 para 90 min, que representa praticamente nenhuma diferença (a diminuição pode ser devida ao erro experimental, já que foram executados experimentos separados, ou seja, as amostras não foram retiradas do mesmo experimento), o que leva a concluir que 60 min são suficientes para a difusão do óleo. No caso do óleo A (éster fosfórico) o teor de extraíveis e a absorção aumentam consideravelmente com o aumento do tempo de engraxe de 60 para 90 min. Uma razão para esse aumento é o fato da emulsão deste óleo apresentar uma elevada estabilidade. Assim, um tempo maior de ação mecânica é necessário para que o óleo abandone a emulsão e seja absorvido pelo couro.

De acordo com os experimentos realizados, observou-se que 90 minutos é um tempo de engraxe suficiente.

4.3.2 Influência do pré-engraxe

O efeito do pré-engraxe na quantidade de óleo absorvida pelo couro, em relação à oferta, pode ser visualizado na Figura 4.4.

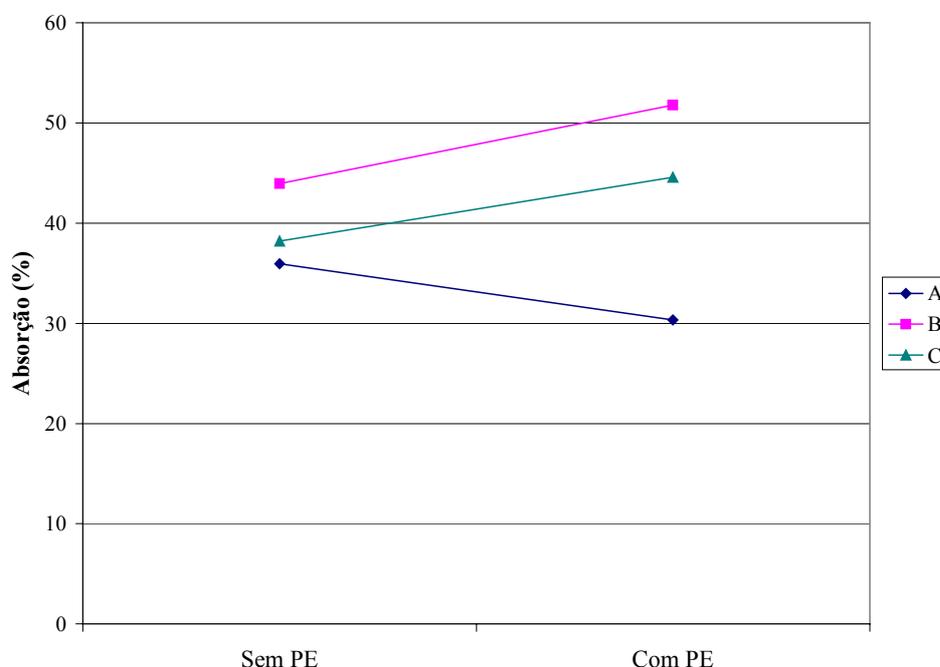


Figura 4.4: Efeito do pré-engraxe na absorção

De acordo com a Figura 4.4, há maior absorção total de óleos fazendo-se o pré-engraxe, indicando que o couro não está saturado em óleo nos casos B (natural sulfatado) e C (natural sulfatado). No entanto, ocorre diminuição da absorção total no caso do óleo A (éster fosfórico), uma vez que este tem maior estabilidade, e alguns pontos positivos de ligação no couro já estariam bloqueados com o pré-engraxe, atrasando a quebra da emulsão.

A influência do pré-engraxe também foi analisada em termos de resistência físico-mecânica. Os testes realizados foram de resistência à tração (tensão de ruptura e alongamento na ruptura) e rasgamento progressivo, nas direções paralela e perpendicular à linha dorsal.

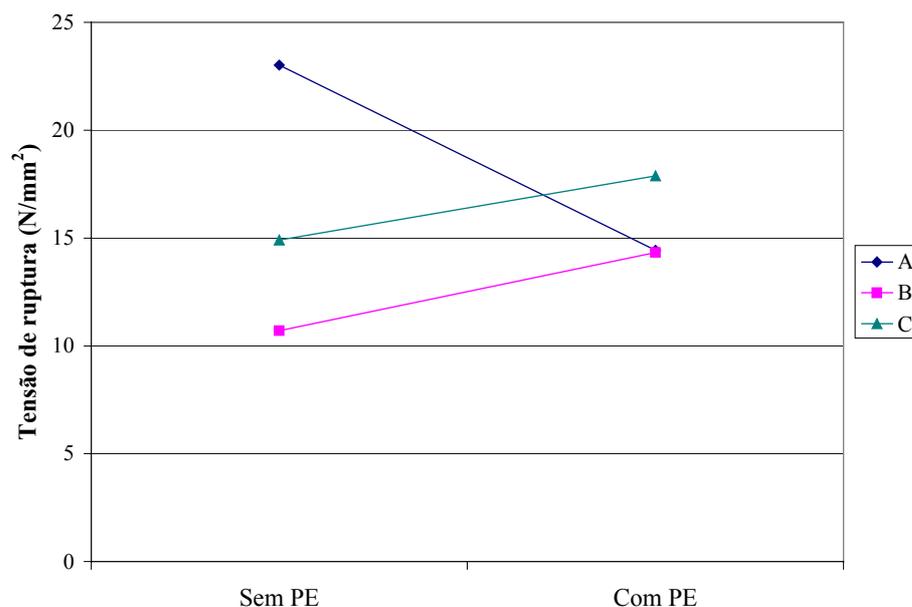


Figura 4.5: Efeito do pré-engraxe na tensão de ruptura (N/mm^2), na direção paralela à linha dorsal

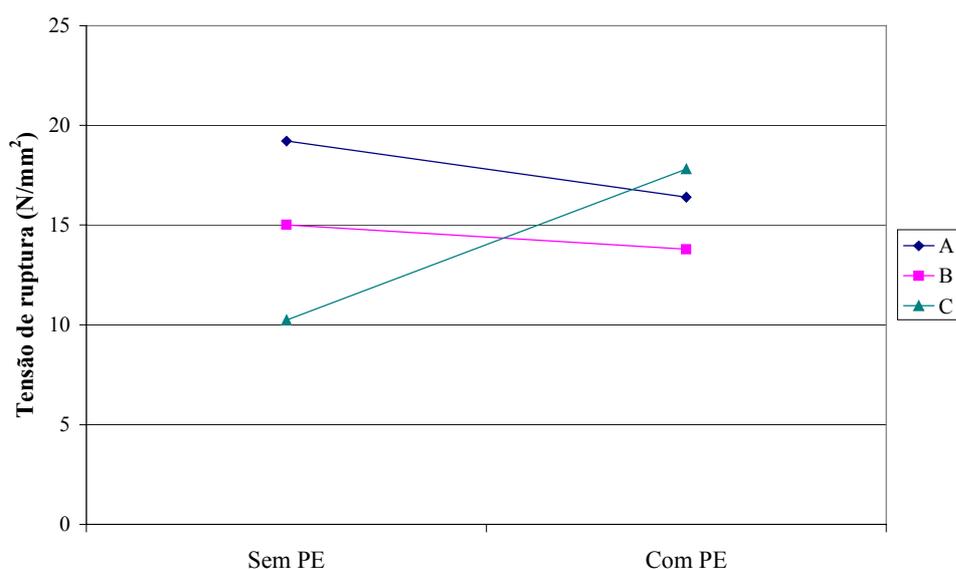


Figura 4.6: Efeito do pré-engraxe na tensão de ruptura (N/mm^2), na direção perpendicular à linha dorsal

De acordo com a Figura 4.5 e a Figura 4.6, pode-se observar o aumento na tensão de ruptura fazendo-se o pré-engraxe, quando se utiliza o óleo C (natural sulfatado) no engraxe. Esse óleo é o que possui a menor estabilidade. Assim, tende a se depositar mais superficialmente. Os óleos do pré-engraxe, mais estáveis, auxiliam uma melhor distribuição na espessura do couro, resultando em aumento na resistência. No caso do óleo B (natural sulfitado), observa-se que houve aumento entre sem pré-engraxe e o pré-engraxado, para a direção paralela à linha dorsal. Na direção perpendicular, ocorreu apenas uma pequena variação. Assim, para o óleo B, o pré-engraxe também influi no aumento da tensão de ruptura.

Já no caso do óleo A (éster fosfórico), em ambas as direções, ocorreu diminuição na tensão de ruptura, ao fazer o pré-engraxe. Esse resultado pode ser confrontado com o observado na Figura 4.4, onde se visualiza a menor absorção quando é realizado o pré-engraxe. Os óleos do pré-engraxe, de menor estabilidade que o óleo A, tendem a se depositar mais superficialmente, atrasando a quebra da emulsão do óleo A. Ao não realizar o pré-engraxe, o óleo consegue atingir maior profundidade, com melhor distribuição ao longo da espessura do couro, influenciando na resistência.

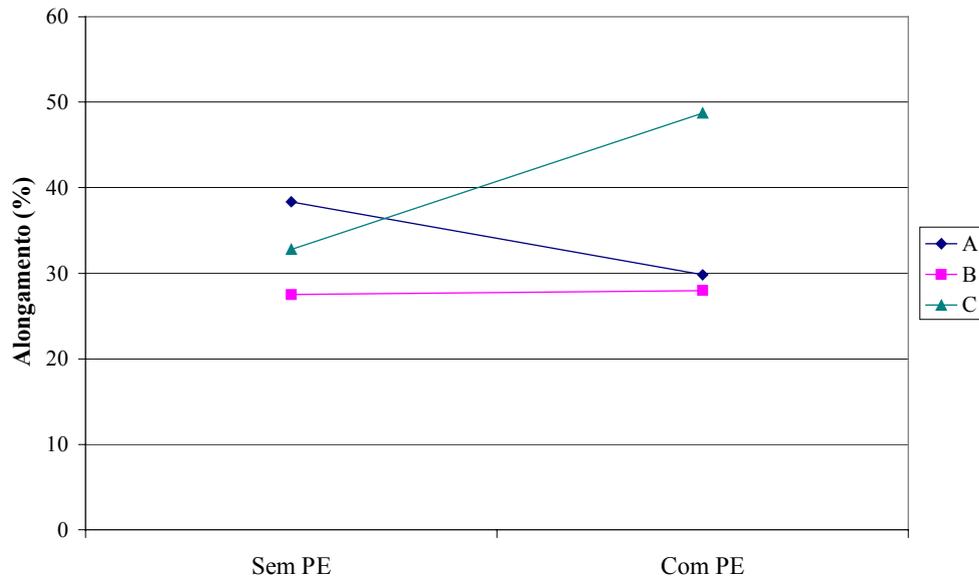


Figura 4.7: Efeito do pré-engraxe no alongamento na ruptura (%), na direção paralela à linha dorsal

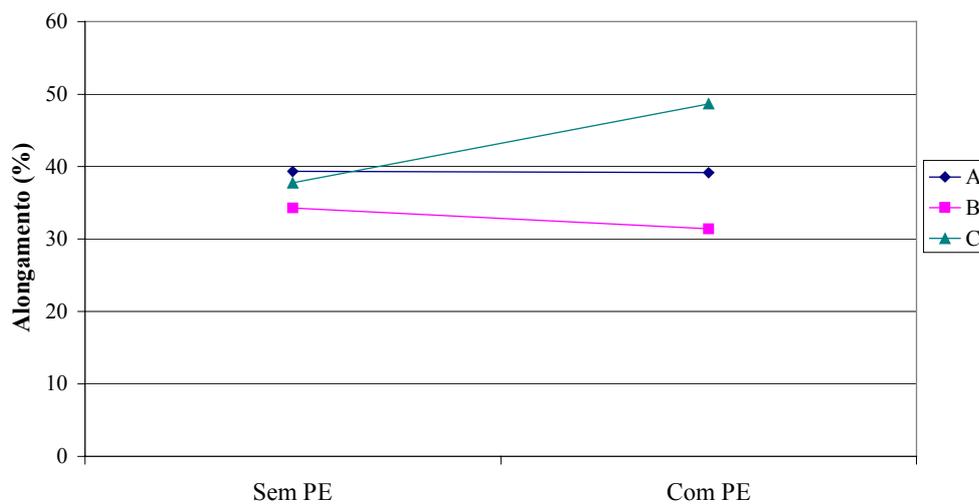


Figura 4.8: Efeito do pré-engraxe no alongamento na ruptura (%), na direção perpendicular à linha dorsal

Para o alongamento na ruptura, pode-se observar que para o óleo A (éster fosfórico), na direção paralela, ocorreu uma diminuição ao fazer o pré-engraxe, assim como ocorreu a diminuição na tensão de ruptura. Na direção perpendicular praticamente não houve variação. Para o couro engraxado com o óleo B (natural sulfitado), o pré-engraxe não aumenta o alongamento. Já para o óleo C (natural sulfatado), houve aumento no alongamento ao ser realizado o pré-engraxe.

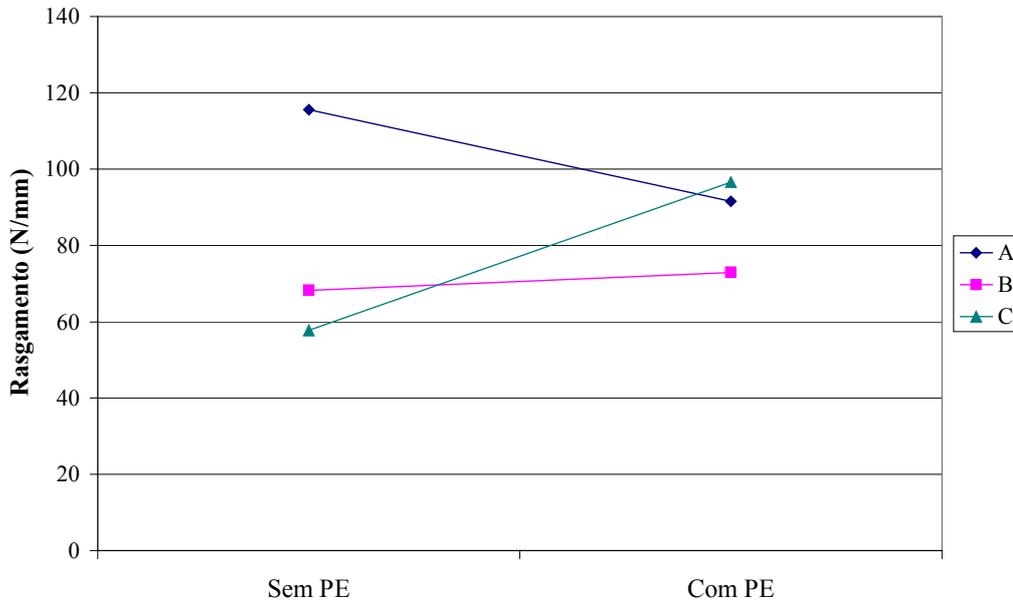


Figura 4.9: Efeito do pré-engraxe no rasgamento (N/mm), na direção paralela à linha dorsal

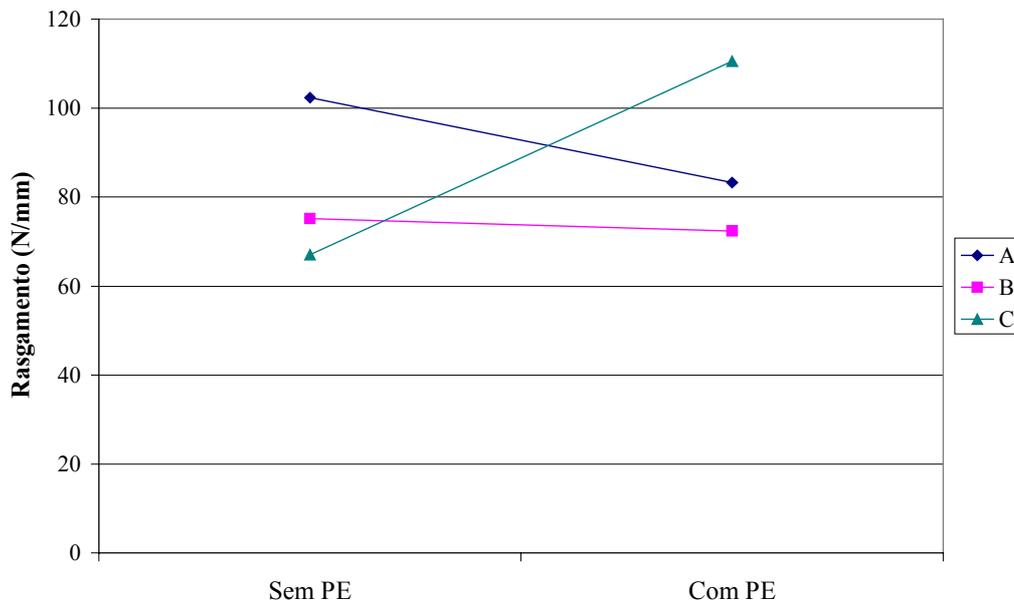


Figura 4.10: Efeito do pré-engraxe no rasgamento (N/mm), na direção perpendicular à linha dorsal

De acordo com a Figura 4.9 e Figura 4.10, pode-se verificar que para o óleo B (natural sulfitado), o pré-engraxe não influenciou de maneira significativa a resistência ao rasgamento. No caso do óleo C (natural sulfatado), o pré-engraxe aumentou a resistência ao rasgamento, nas duas direções. O engraxe com o óleo A (éster fosfórico) apresentou a mesma tendência da resistência à tração, com valores maiores no caso sem pré-engraxe.

4.3.3 Efeito da mistura

Para a avaliação do efeito da mistura, foi executado um experimento com a adição dos três óleos. Foram adicionados 8% do produto A, 4% do produto B e 3% do produto C, mesmas quantidades da formulação padrão. O tempo de engraxe deste experimento foi de 60 minutos.

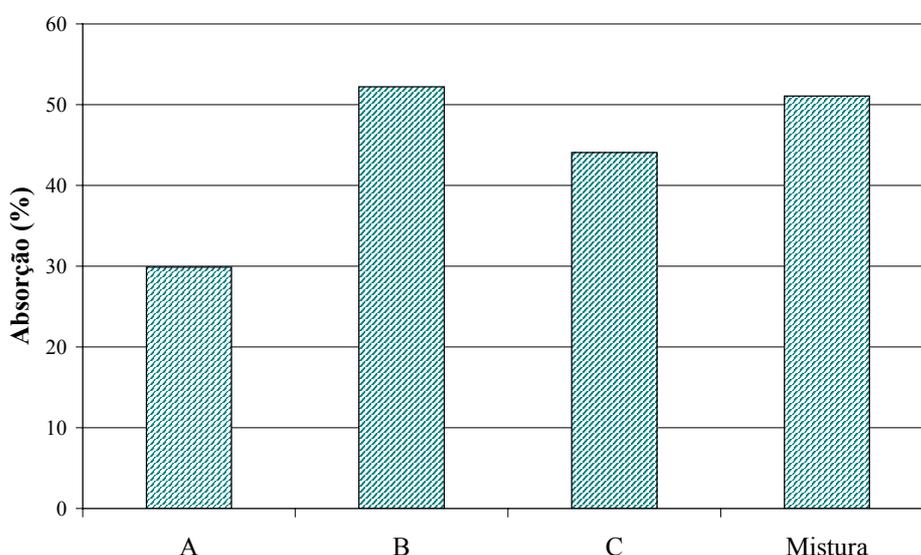


Figura 4.11: Efeito da mistura na absorção

Na Figura 4.11, pode-se observar que a mistura apresentou uma boa absorção, em relação à aplicação dos óleos em separado (porém não superior à do óleo B - sulfitado). A boa eficiência da mistura ocorre devido ao fato de que os óleos de maior estabilidade auxiliam os óleos de menor estabilidade a se manterem em emulsão. Também deve ser considerado que cada tipo de óleo de engraxe proporciona uma determinada característica ao couro, ou seja, o engraxe apenas com o óleo B não daria as propriedades de toque, flor firme ou maciez desejadas no couro.

4.3.4 Concentração de óleo nos banhos residuais

A concentração de óleo restante no banho residual indica a quantidade de óleo a ser descartada como efluente. No caso dos testes de bancada, devido à sua escala reduzida, as quantidades de água adicionadas variaram muito em cada experimento (menor precisão e falta de medida do volume de água adicionado nas diluições). As análises, no entanto, foram importantes no desenvolvimento da metodologia. Os resultados encontram-se na Figura 4.12.

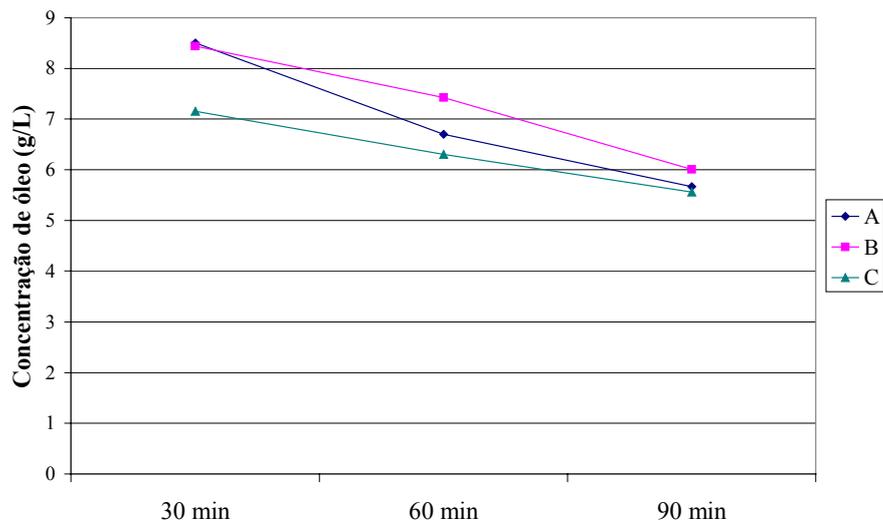


Figura 4.12: Concentração de óleo no banho residual

A Figura 4.12 mostra a diminuição do teor de óleos no banho, conforme aumenta o tempo de engraxe.

4.3.5 DQO (Demanda química de oxigênio)

Os resultados das análises de DQO dos banhos residuais estão apresentados na Figura 4.13.

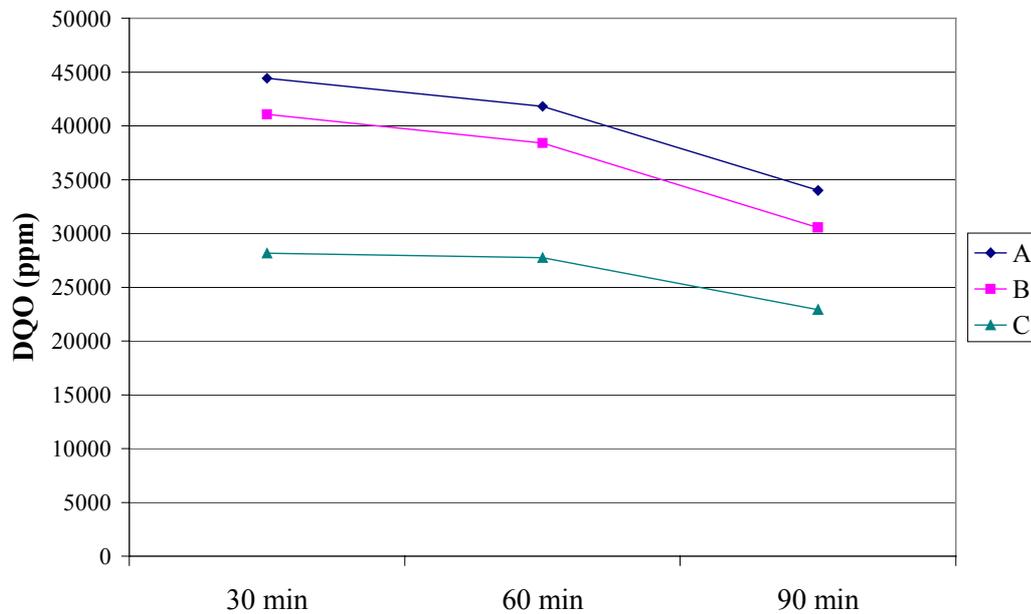


Figura 4.13: DQO dos banhos de engraxe

Os valores de DQO dos banhos mostraram tendências similares para os três óleos, decaindo com o aumento do tempo de engraxe, à medida que decaíram também as concentrações de óleo nos banhos residuais.

4.3.6 Resumo dos resultados

Com os experimentos de aplicação dos óleos em formulações de engraxe foi possível estabelecer algumas considerações úteis para a continuação do trabalho. Foram fixados valores de parâmetros do processo em função dos resultados obtidos. Abaixo está apresentado um resumo das principais conclusões geradas a partir dos experimentos.

- O óleo de maior estabilidade necessita de um tempo maior para que ocorra a quebra da emulsão. Assim, o tempo de engraxe foi fixado em 90 minutos.
- A mistura dos óleos apresentou uma absorção eficiente, através do aumento na estabilidade dos óleos menos estáveis pelos grupos emulsionáveis presentes nos óleos mais estáveis. Cada óleo também proporciona uma determinada característica ao couro, como toque, flor firme ou maciez. Portanto, a proporção da mistura foi mantida fixa.
- O pré-engraxe, no geral, influencia de maneira positiva a absorção e a resistência mecânica (exceto no caso do uso apenas do óleo mais estável). Os óleos usados no pré-engraxe também conferem determinadas características ao couro. Assim, optou-se por executar o pré-engraxe, mantendo-se as ofertas de óleo fixas.
- As análises de concentração de óleo e DQO dos banhos residuais indicam as perdas de produtos químicos para o efluente. Os métodos foram desenvolvidos e testados. Para os experimentos em escala piloto, as análises dos banhos são bem mais representativas, já que ocorre menor flutuação na quantidade de água utilizada nas diluições.

Capítulo 5

Estudo das variáveis do processo

Após o estudo do comportamento dos óleos, foi realizado um estudo de variáveis do processo que podem afetar o efeito do engraxe. Para isso, optou-se pela utilização de um planejamento de experimentos.

5.1 Procedimento experimental

O estudo das variáveis do processo foi realizado de acordo com um planejamento experimental do tipo fatorial completo 2^k , com repetição no ponto central, através da variação de parâmetros do processo de engraxe. A formulação utilizada como base foi a mesma apresentada no capítulo 4. As modificações efetuadas na formulação padrão, para cada experimento, estão apresentadas no apêndice B.

Para a realização dos experimentos, foram utilizados fulões de escala piloto, com controle de temperatura e velocidade de rotação de 30 rpm, como apresentado na Figura 5.1.



Figura 5.1: Fulão piloto utilizado no estudo das variáveis do processo

Foi utilizado meio couro por experimento. Finalizada a etapa de acabamento molhado no fulão, os couros foram secos no *toggling*, que é constituído de uma série de câmaras com circulação de ar aquecido, onde situam-se quadros especiais perfurados, nos quais o couro é estaqueado e seco (HOINACKI, 1989). Os couros foram apenas presos no *toggling*, sem estiramento, secos a 40°C e passaram uma vez pela molissa (máquina amaciadora mecânica).

5.1.1 Fatores fixos e controláveis e variáveis de resposta

A primeira etapa do planejamento dos experimentos foi a escolha dos fatores a serem mantidos fixos e aqueles que serão estudados. As variáveis de resposta escolhidas foram aquelas que refletem a eficiência do processo e também a qualidade do couro produzido.

Fatores fixos:

- Volume do banho: a percentagem de água considerada na formulação foi a mesma, havendo apenas pequenas variações nos volumes de diluição.
- Velocidade de rotação do fulão: foram utilizados fulões piloto, com rotação de 30 rpm.
- Lavagens intermediárias: foram realizadas em todos os ensaios.
- Espessura do couro: foram utilizados couros de espessura apropriada para a fabricação de estofamento mobiliário (0,9-1,1 mm).
- Dureza da água: a água utilizada era proveniente de poço artesiano.
- Compatibilidade entre produtos: foi utilizada a mesma mistura de óleos, para todos os experimentos.
- Tempo de processo: optou-se por fixar o tempo de processo de acordo com os resultados dos experimentos realizados em escala de bancada (90 minutos).

Fatores controláveis:

- pH de neutralização do couro: a diminuição da acidez diminui a reatividade com os grupos aniônicos, provocando maior penetração dos produtos com esse caráter iônico.
- Temperatura do engraxe: o aumento na temperatura do engraxe aumenta a reatividade com o colagênio, reduzindo a penetração dos agentes engraxantes. No entanto, um aumento na temperatura resulta em uma maior estabilidade da emulsão, evitando a deposição superficial dos óleos.
- pH de fixação: a acidificação feita ao final do engraxe tem por objetivo a transformação dos grupos amino do colagênio ($-\text{NH}_2$) em grupos ionizados ($-\text{NH}_3^+$), promovendo a ligação do colagênio com os produtos aniônicos. A acidificação também provoca a quebra da emulsão, fazendo com que as gotículas de óleo deixem de ficar dispersas na água e se depositem no interior das fibras.
- Tempo de fixação: tempo de contato entre a pele e os íons ácidos, aumentando a penetração da acidez (H^+) para transformação dos grupos amino em grupos ionizados positivos.

Os fatores controláveis foram estudados em dois níveis. A Tabela 5.1 apresenta os níveis considerados nesse estudo.

Tabela 5.1: Fatores e níveis considerados no planejamento experimental

<i>Fatores</i>	<i>Níveis</i>	
	<i>(-1)</i>	<i>(+1)</i>
pH neutralização	5,0	6,0
Temperatura (°C)	25	50
pH fixação	3,5	4,5
Tempo de fixação (min)	30	60

Variáveis de resposta:

- Para avaliação da eficiência do processo (quantificação da absorção) foram escolhidas as variáveis: teor de óleo no couro, concentração de óleo no banho residual, DQO e turbidez.
- Para avaliação da qualidade do couro produzido foram escolhidas as variáveis: maciez, tração (tensão de ruptura e alongamento na ruptura) e rasgamento progressivo.

5.1.2 Determinação das quantidades de basificante e de ácido

Para tornar possível a variação do pH nos experimentos, foram feitos testes preliminares para determinação das quantidades de basificante usadas na neutralização, e de ácido fórmico utilizadas na fixação do engraxe. Os testes foram feitos em escala de bancada, por tentativas.

Na neutralização, a quantidade adicionada de formiato de sódio foi mantida constante, em 1,0%, sendo variada apenas a quantidade de bicarbonato de sódio. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Quantidades de bicarbonato de sódio utilizadas para cada pH de neutralização

<i>pH</i>	<i>Bicarbonato de sódio (%)</i>
5,0	1,4
5,5	2,1
6,0	2,4

As quantidades de ácido fórmico utilizadas para o acerto do pH de fixação são encontradas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Quantidades de ácido utilizadas na etapa de fixação para cada combinação de pH

pH fixação	pH neutralização	Ácido fórmico (%)
3,5	5,0	0,75
3,5	6,0	1,0
4,0	5,5	0,4
4,5	5,0	0,2
4,5	6,0	0,35

5.2 Resultados e discussões

A seguir serão mostrados os resultados dos experimentos de estudo das variáveis do processo, seguidos das respectivas análises de variância, que mostram os efeitos dos fatores, bem como a sua significância. Os cálculos estatísticos foram executados em MATLAB versão 5.3, programa desenvolvido pela The MathWorks Inc. O MATLAB (abreviação de MATrix LABoratory) possibilita automatizar os cálculos utilizando uma linguagem de programação. A rotina do programa utilizado é apresentada no apêndice C.

Na Tabela 5.4 estão os níveis de cada fator considerados para cada experimento. O pH nominal é aquele que foi pré-determinado, mas como os valores não foram atingidos com precisão, estão mostrados também os valores de pH medidos. A fim de facilitar a análise dos resultados, os valores de pH considerados serão os nominais.

Tabela 5.4: Valores das variáveis para cada experimento

<i>Exper.</i>	<i>Temperatura</i> (°C)	<i>pH neutr.</i> <i>nominal</i>	<i>pH neutr.</i> <i>medido</i>	<i>pH fixação</i> <i>nominal</i>	<i>pH fixação</i> <i>medido</i>	<i>Tempo de</i> <i>fixação (min)</i>
	<i>T</i>	<i>pn</i>		<i>pf</i>		<i>tf</i>
1	25	5,0	4,88	3,5	3,76	30
2	50	5,0	5,09	3,5	3,58	30
3	25	6,0	5,57	3,5	3,70	30
4	50	6,0	5,60	3,5	3,43	30
5	25	5,0	4,88	4,5	4,33	30
6	50	5,0	5,10	4,5	4,07	30
7	25	6,0	5,49	4,5	4,47	30
8	50	6,0	5,57	4,5	4,06	30
9	25	5,0	4,65	3,5	3,58	60
10	50	5,0	5,10	3,5	3,60	60
11	25	6,0	5,49	3,5	3,77	60
12	50	6,0	5,58	3,5	3,59	60
13	25	5,0	5,09	4,5	4,38	60
14	50	5,0	4,75	4,5	4,06	60
15	25	6,0	5,78	4,5	4,34	60
16	50	6,0	5,58	4,5	4,03	60
17	37,5	5,5	5,33	4,0	3,94	45
18	37,5	5,5	5,11	4,0	3,89	45
19	37,5	5,5	5,50	4,0	4,04	45
20	37,5	5,5	5,48	4,0	3,91	45

Nesta tabela estão apresentados os ensaios na ordem do planejamento dos experimentos. No entanto, a ordem de execução dos ensaios foi aleatorizada, de maneira a evitar erros sistemáticos.

5.2.1 Teor de óleo no couro

Para a determinação do teor de óleo no couro, foram feitas análises de extraíveis em diclorometano e clorofórmio/metanol para os couros semi-acabados (final do experimento) e para os couros *wet-blue* utilizados. A diferença entre os extraíveis do couro final e do *wet-blue* (% líquida de óleo no couro) é o teor de óleo no couro devido à adição de produtos de engraxe. Os resultados estão expressos em base seca.

Os resultados para o teor de óleo no couro estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Teor de óleo no couro

<i>Experimento</i>	<i>% óleo no wet-blue</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>% óleo no couro engraxado</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>% óleo no couro devido ao engraxe</i>
1	1,72	0,461	8,49	0,168	6,77
2	1,94	0,268	10,83	0,762	8,89
3	1,50	0,412	9,40	0,136	7,90
4	1,33	0,202	11,33	0,098	10,00
5	1,99	0,075	8,93	0,177	6,94
6	1,20	0,006	10,75	0,317	9,54
7	1,72	0,461	5,96	0,252	4,24
8	1,50	0,412	7,81	0,370	6,31
9	1,28	0,096	10,86	0,308	9,58
10	2,64	0,203	12,23	0,195	9,59
11	2,64	0,203	9,41	0,093	6,77
12	1,38	0,056	10,91	0,218	9,53
13	1,94	0,268	4,73	0,115	2,79
14	1,20	0,006	9,18	0,314	7,97
15	1,27	0,032	5,21	0,247	3,94
16	1,38	0,056	9,56	0,285	8,18
17	1,33	0,202	6,51	0,137	5,18
18*	1,28	0,096	9,02	0,163	7,75
19	1,27	0,032	6,10	0,119	4,83
20	2,87	0,458	6,85	0,097	3,98

* Valor desconsiderado na análise de variância

- ANOVA (Análise de Variância)

Na Tabela 5.6 é apresentada a análise de variância para o teor de óleo no couro.

Tabela 5.6: Análise de variância para o teor de óleo no couro

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	2,6360	73,0155	1	18,5128	Sim
pn	-0,6503	4,4439	1	18,5128	Não
pf	-2,3901	60,0290	1	18,5128	Sim
tf	-0,2775	0,8091	1	18,5128	Não
T-pn	0,1573	0,2600	1	18,5128	Não
T-pf	0,8887	8,2980	1	18,5128	Não
T-tf	0,4131	1,7933	1	18,5128	Não
pn-pf	-0,4947	2,5717	1	18,5128	Não
pn-tf	0,2734	0,7853	1	18,5128	Não
pf-tf	-0,7588	6,0509	1	18,5128	Não
T-pn-pf	-0,5253	2,8995	1	18,5128	Não
T-pn-tf	0,2939	0,9075	1	18,5128	Não
T-pf-tf	0,7757	6,3224	1	18,5128	Não
pn-pf-tf	1,5510	25,2791	1	18,5128	Sim
T-pn-pf-tf	-0,3975	1,6606	1	18,5128	Não

Pela análise da Tabela 5.6, de acordo com o teste F, pode-se observar que os fatores T (Temperatura), pf (pH de fixação) e a interação pn-pf-tf (pH de neutralização, pH de fixação e tempo de fixação) são significativos. Os efeitos calculados mostram que a temperatura e a interação aumentam o teor de óleo no couro ao passar do nível -1 para o nível +1. O pH de fixação, por apresentar um efeito negativo, diminui o teor de óleo no couro ao passar do nível -1 para o nível +1, o que indica que o valor mais baixo do pH de fixação resulta em um maior teor de óleo no couro.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.5, é possível observar que os maiores valores de teor de óleo no couro foram atingidos pelos experimentos 2, 4, 10 e 12. Nesses 4 experimentos foram utilizados temperatura de 50°C e pH de fixação de 3,5. O efeito da interação entre pH de neutralização, pH de fixação e tempo de fixação pode ser observada pelo valor do teor de óleo no couro do experimento 2, o menor entre esses 4 experimentos, que possui o valor de pH de neutralização e tempo de fixação no nível baixo. O experimento 9 também apresentou um teor de óleo próximo aos maiores valores encontrados, apesar de ter sido realizado com temperatura de 25°C. No entanto, o pH de fixação desse experimento foi de 3,5, fator que também contribuiu para o aumento do teor de óleo no couro. O experimento 6,

assim como o 9, também apresentou um valor próximo aos maiores encontrados. Esse experimento, apesar de realizado com pH de fixação de 4,5, teve temperatura do engraxe de 50°C, fator que influencia no aumento do teor de óleo no couro. No caso dos experimentos 5, 7, 13 e 15, realizados com temperatura de engraxe de 25°C e pH de fixação de 4,5, pode-se observar que os teores de óleo no couro foram os mais baixos.

As Figuras 5.2 e 5.3 evidenciam o efeito da temperatura no teor de óleo no couro. Nas Figuras 5.4 e 5.5 é evidenciado o efeito do pH de fixação no teor de óleo no couro.

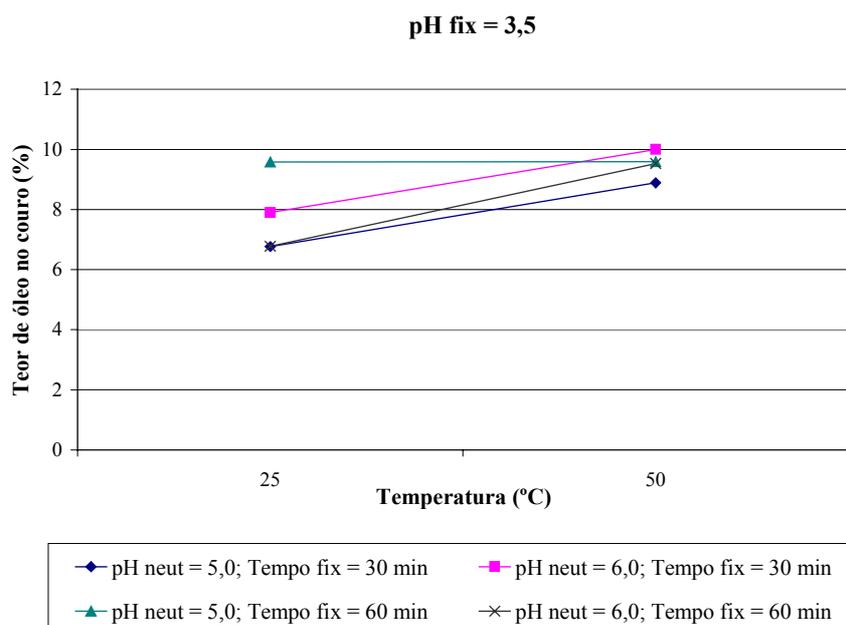


Figura 5.2: Influência da temperatura no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5)

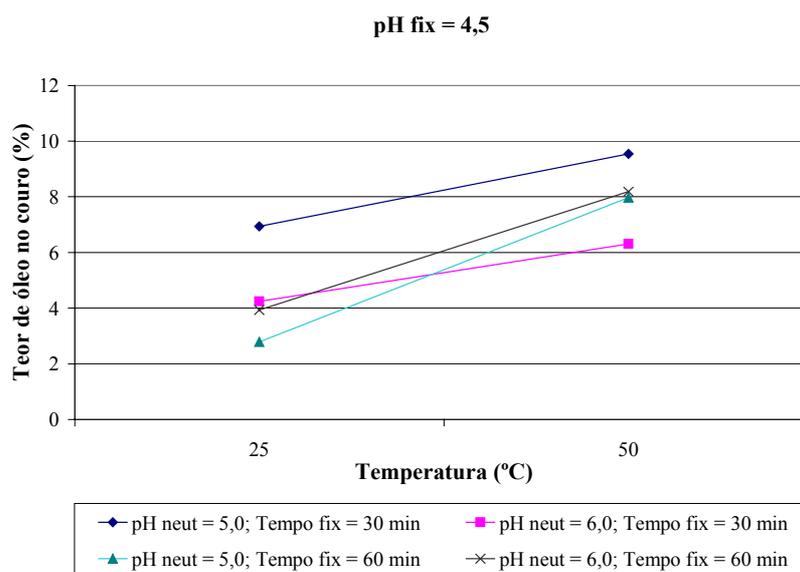


Figura 5.3: Influência da temperatura no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5)

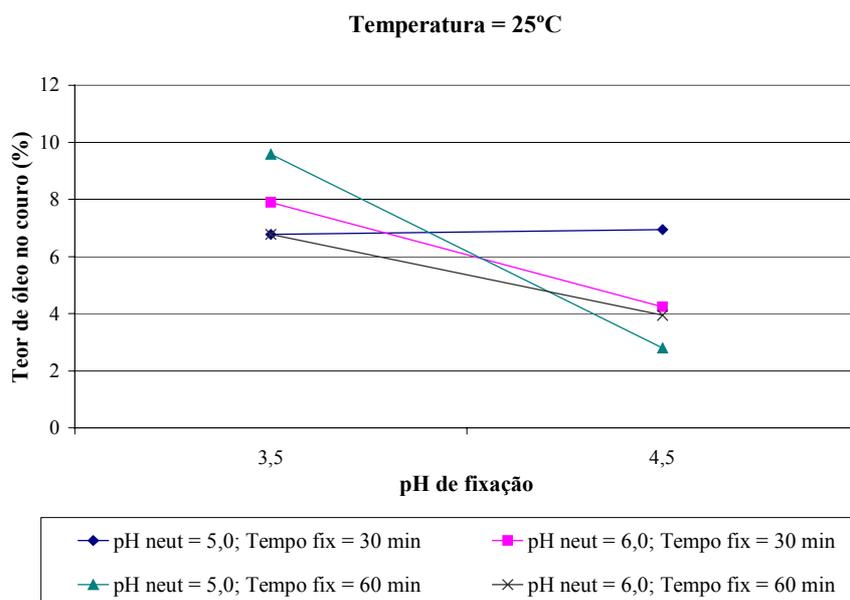


Figura 5.4: Influência do pH de fixação no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C)

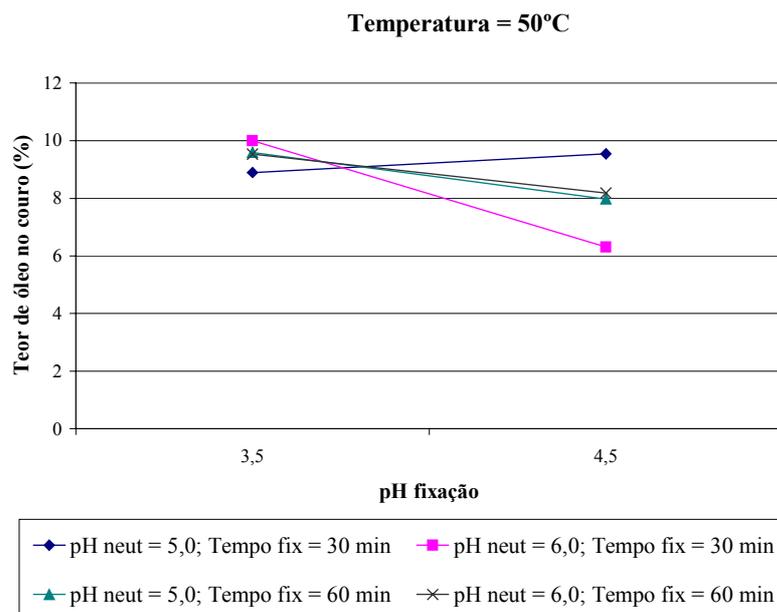


Figura 5.5: Influência do pH de fixação no teor de óleo no couro, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C)

De acordo com os resultados, pode-se observar o aumento no teor de óleo no couro com o aumento da temperatura do engraxe, para os dois pH de fixação estudados. Já no caso do pH de fixação, pode-se observar que os valores mais altos de teor de óleo no couro são obtidos com o menor valor de pH de fixação. Isso ocorre devido ao aumento da reatividade da pele com os produtos aniônicos, além do efeito de quebra da emulsão e deposição do óleo nas fibras.

5.2.2 Maciez

A maciez foi estimada através de medidas de rigidez à flexão. Quanto maior a maciez do couro, menor a rigidez à flexão. As análises para cada experimento foram realizadas em duplicata, e em cada amostra obteve-se o valor médio das medidas do lado da flor e do carnal.

Os resultados para a rigidez à flexão do couro estão apresentados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Rigidez à flexão no couro

<i>Experimento</i>	<i>Rigidez à flexão (mN/mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	90,171	4,033
2	76,559	2,401
3	78,536	1,244
4	69,964	2,452
5	73,228	3,033
6	39,749	2,390
7	81,818	8,781
8	58,310	6,350
9	92,685	13,634
10	67,218	10,626
11	105,150	10,209
12	62,277	4,206
13	70,841	8,668
14	75,861	14,190
15	97,335	29,323
16	63,235	4,712
17	93,989	12,015
18	103,513	3,950
19	102,597	22,617
20	125,830	30,715

- ANOVA (Análise de Variância)

Na Tabela 5.8 é apresentada a análise de variância para os ensaios de rigidez à flexão.

Tabela 5.8: Análise de variância para a rigidez à flexão

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-22,0739	10,5480	1	10,1280	Sim
pn	3,7891	0,3108	1	10,1280	Não
pf	-10,2729	2,2845	1	10,1280	Não
tf	8,2834	1,4854	1	10,1280	Não
T-pn	-5,1894	0,5830	1	10,1280	Não
T-pf	0,5571	0,0067	1	10,1280	Não
T-tf	-2,2811	0,1126	1	10,1280	Não
pn-pf	6,4656	0,9050	1	10,1280	Não
pn-tf	1,5589	0,0526	1	10,1280	Não
pf-tf	5,2584	0,5986	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-2,0979	0,0953	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-8,9421	1,7310	1	10,1280	Não
T-pf-tf	9,2579	1,8554	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-4,8796	0,5155	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	-3,3306	0,2401	1	10,1280	Não

Através da análise de variância para a rigidez à flexão, pode-se observar que o fator T (Temperatura) é significativo. O cálculo dos efeitos mostra que a temperatura diminui a rigidez à flexão do couro ao passar do nível -1 para o nível +1 (efeito negativo). Assim, a temperatura mais alta possibilitou a obtenção de menores valores de rigidez à flexão, e consequentemente, maiores valores de maciez.

5.2.3 Resistência físico-mecânica

Nas Tabelas 5.9, 5.12 e 5.15, são apresentados os resultados das análises de resistência físico-mecânica nos couros. Os ensaios de resistência executados foram: resistência à tração – tensão de ruptura e alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento progressivo. As amostras foram analisadas nas direções paralela à linha dorsal e perpendicular à linha dorsal.

Os resultados para a tensão de ruptura estão apresentados na Tabela 5.9. As medidas foram realizadas em triplicata.

Tabela 5.9: Tensão de ruptura

<i>Experimento</i>	<i>Tensão de ruptura paralela (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Tensão de ruptura perpendicular (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	21,46	0,167	14,67	0,665
2	9,82	1,051	8,91	0,797
3	8,66	0,648	9,77	0,376
4	9,68	0,263	12,96	0,265
5	10,40	1,778	13,57	1,16
6	9,52	0,757	13,03	0,955
7	20,96	1,003	14,72	1,202
8	8,73	0,052	8,46	0,985
9	10,05	0,178	10,32	0,518
10	19,64	1,241	17,45	0,675
11	14,91	0,799	16,10	0,91
12	11,92	1,215	10,03	0,15
13	9,04	1,32	8,60	0,93
14	13,15	0,411	12,98	0,997
15	7,86	0,729	9,02	0,442
16	7,58	0,56	7,65	0,735
17	8,45	1,117	12,23	0,403
18	15,27	0,042	9,60	0,745
19	10,06	0,476	6,00	0,952
20	20,65	0,827	18,53	0,071

- ANOVA (Análise de Variância) para a tensão de ruptura

Nas Tabelas 5.10 e 5.11 são apresentadas as análises de variância para a tensão de ruptura, nas direções paralela e perpendicular à linha dorsal.

Tabela 5.10: Análise de variância para a tensão de ruptura – direção paralela à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-1,6625	0,3623	1	10,1280	Não
Pn	-1,5975	0,3345	1	10,1280	Não
Pf	-2,3625	0,7316	1	10,1280	Não
Tf	-0,6350	0,0529	1	10,1280	Não
T-pn	-1,9575	0,5023	1	10,1280	Não
T-pf	-0,6575	0,0567	1	10,1280	Não
T-tf	4,2700	2,3900	1	10,1280	Não
pn-pf	2,3525	0,7254	1	10,1280	Não
pn-tf	-0,8050	0,0849	1	10,1280	Não
pf-tf	-2,3600	0,7301	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-1,9775	0,5126	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-2,2850	0,6844	1	10,1280	Não
T-pf-tf	-0,0350	0,0002	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-3,3250	1,4492	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	4,0250	2,1236	1	10,1280	Não

Tabela 5.11: Análise de variância para a tensão de ruptura – direção perpendicular à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-0,6625	0,0629	1	10,1280	Não
pn	-1,3525	0,2620	1	10,1280	Não
pf	-1,5225	0,3320	1	10,1280	Não
tf	-0,4925	0,0347	1	10,1280	Não
T-pn	-1,9650	0,5530	1	10,1280	Não
T-pf	-0,2850	0,0116	1	10,1280	Não
T-tf	1,6800	0,4043	1	10,1280	Não
pn-pf	-0,7300	0,0763	1	10,1280	Não
pn-tf	-0,2850	0,0116	1	10,1280	Não
pf-tf	-2,3900	0,8181	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-0,9025	0,1167	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-2,7725	1,1010	1	10,1280	Não
T-pf-tf	0,7725	0,0855	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-0,0875	0,0011	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	2,7650	1,0950	1	10,1280	Não

Os resultados de alongamento na ruptura estão apresentados na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Alongamento na ruptura

<i>Experimento</i>	<i>Alongamento paralela (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Alongamento perpendicular (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	94,30	0,288	117,28	4,900
2	84,98	4,827	85,18	5,514
3	115,96	7,858	88,88	8,702
4	90,78	8,842	102,45	1,173
5	99,94	14,817	93,40	10,087
6	69,30	1,669	78,34	7,503
7	92,18	7,260	103,45	1,407
8	83,98	5,273	93,02	10,047
9	67,16	5,657	83,86	8,691
10	83,39	4,781	91,63	9,089
11	133,8	24,446	59,98	2,219
12	69,48	7,561	80,27	5,381
13	54,32	4,331	32,66	5,231
14	63,03	15,755	93,36	15,630
15	63,70	9,651	82,87	9,442
16	68,74	0,894	75,68	11,995
17	62,00	8,068	69,68	3,231
18	64,50	6,385	93,64	7,878
19	86,93	7,516	69,75	13,413
20	63,39	2,029	101,27	5,317

- ANOVA (Análise de Variância) para o alongamento na ruptura

Nas Tabelas 5.13 e 5.14 são apresentadas as análises de variância para o alongamento na ruptura, nas direções paralela e perpendicular à linha dorsal.

Tabela 5.13: Análise de variância para o alongamento na ruptura – direção paralela à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-13,4600	5,1513	1	10,1280	Não
Pn	12,7750	4,6403	1	10,1280	Não
Pf	-18,0825	9,2971	1	10,1280	Não
Tf	-15,9750	7,2562	1	10,1280	Não
T-pn	-9,7050	2,6781	1	10,1280	Não
T-pf	7,1875	1,4689	1	10,1280	Não
T-tf	4,8750	0,6757	1	10,1280	Não
pn-pf	-7,2725	1,5038	1	10,1280	Não
pn-tf	4,1800	0,4968	1	10,1280	Não
pf-tf	-7,9275	1,7869	1	10,1280	Não
T-pn-pf	14,3975	5,8939	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-11,3500	3,6629	1	10,1280	Não
T-pf-tf	8,2725	1,9458	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-2,1375	0,1299	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	4,8225	0,6613	1	10,1280	Não

Tabela 5.14: Análise de variância para o alongamento na ruptura – direção perpendicular à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	4,6938	0,3310	1	10,1280	Não
pn	1,3612	0,0278	1	10,1280	Não
pf	-7,0937	0,7561	1	10,1280	Não
tf	-20,2113	6,1380	1	10,1280	Não
T-pn	-0,6338	0,0060	1	10,1280	Não
T-pf	2,3112	0,0803	1	10,1280	Não
T-tf	15,6988	3,7032	1	10,1280	Não
pn-pf	12,9538	2,5213	1	10,1280	Não
pn-tf	-2,0387	0,0625	1	10,1280	Não
pf-tf	-0,6987	0,0073	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-15,1813	3,4630	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-13,2087	2,6216	1	10,1280	Não
T-pf-tf	4,0513	0,2466	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	3,9887	0,2391	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	-4,9213	0,3639	1	10,1280	Não

Os resultados para a resistência ao rasgamento progressivo estão apresentados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Resistência ao rasgamento progressivo

<i>Experimento</i>	<i>Rasgamento paralela (N/mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Rasgamento perpendicular (N/mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	78,84	4,692	83,86	7,489
2	43,40	1,659	39,51	2,224
3	31,35	1,292	35,41	3,432
4	40,95	0,791	44,74	3,576
5	72,61	4,669	71,53	5,333
6	53,01	7,834	49,98	3,306
7	70,78	2,246	64,97	3,918
8	37,27	3,433	38,18	0,465
9	59,75	6,008	58,99	1,410
10	100,06	3,162	93,09	6,992
11	74,37	8,184	73,50	7,173
12	56,39	6,450	59,28	1,713
13	43,70	2,595	41,14	5,227
14	57,59	3,517	57,79	9,271
15	44,81	8,383	35,50	2,071
16	31,24	2,010	28,85	2,881
17	48,72	8,733	45,64	0,372
18	64,95	1,866	61,84	0,463
19	60,84	5,273	44,20	3,031
20	79,10	4,935	88,26	9,176

- ANOVA (Análise de Variância) para a resistência ao rasgamento

Nas Tabelas 5.16 e 5.17 são apresentadas as análises de variância para a resistência ao rasgamento, nas direções paralela e perpendicular à linha dorsal.

Tabela 5.16: Análise de variância para a resistência ao rasgamento – direção paralela à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-7,0375	1,2620	1	10,1280	Não
Pn	-15,2250	5,9064	1	10,1280	Não
Pf	-9,2625	2,1861	1	10,1280	Não
Tf	4,9625	0,6275	1	10,1280	Não
T-pn	-6,8275	1,1878	1	10,1280	Não
T-pf	-6,1600	0,9669	1	10,1280	Não
T-tf	12,7000	4,1097	1	10,1280	Não
pn-pf	4,5225	0,5212	1	10,1280	Não
pn-tf	1,6525	0,0696	1	10,1280	Não
pf-tf	-19,0450	9,2421	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-3,5150	0,3148	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-14,6100	5,4389	1	10,1280	Não
T-pf-tf	0,6575	0,0110	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-3,5700	0,3247	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	11,2225	3,2091	1	10,1280	Não

Tabela 5.17: Análise de variância para a resistência ao rasgamento – direção perpendicular à linha dorsal

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-6,6850	0,4263	1	10,1280	Não
pn	-14,4325	1,9872	1	10,1280	Não
pf	-12,5550	1,5038	1	10,1280	Não
tf	2,4950	0,0594	1	10,1280	Não
T-pn	-2,8975	0,0801	1	10,1280	Não
T-pf	-2,9000	0,0802	1	10,1280	Não
T-tf	14,1550	1,9115	1	10,1280	Não
pn-pf	1,1975	0,0137	1	10,1280	Não
pn-tf	0,9625	0,0088	1	10,1280	Não
pf-tf	-17,8400	3,0363	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-4,2375	0,1713	1	10,1280	Não
T-pn-tf	-15,0075	2,1486	1	10,1280	Não
T-pf-tf	0,4300	0,0018	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-5,0175	0,2402	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	10,4925	1,0503	1	10,1280	Não

As tabelas de análise de variância (Tabelas 5.10, 5.11, 5.13, 5.14, 5.16 e 5.17), para os testes de resistência físico-mecânica, mostram que os valores estudados das variáveis de processo não alteram de maneira significativa os valores de resistência do couro. Pode-se verificar que, apesar de os couros possuírem diferentes teores de óleos, os valores de resistência física não seguiram a tendência de maior resistência para os couros de maior teor de óleo. Assim, é possível concluir que apenas uma fração da quantidade de óleos adicionada influencia o aumento da resistência, não havendo necessidade de uma excessiva adição de óleo para assegurar as propriedades físico-mecânicas. A constituição e a estrutura da pele, além do processamento até o curtimento, são fatores que, aliados ao uso dos óleos, influenciam na resistência mecânica do couro.

5.2.4 Concentração de óleo no banho residual

A concentração de óleo nos banhos residuais foi determinada por extração em diclorometano e clorofórmio/metanol em meio suporte areia. As análises foram realizadas em duplicata.

Os resultados para a concentração de óleo nos banhos estão apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Concentração de óleo nos banhos residuais de engraxe

<i>Experimento</i>	<i>Concentração (g/L)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	12,50	1,954
2	1,65	0,223
3	11,88	0,089
4	3,96	1,151
5	15,22	0,137
6	5,67	0,332
7	21,28	0,833
8	6,51	0,458
9	6,65	0,071
10	1,66	0,362
11	10,03	1,411
12	1,98	0,262
13	22,44	1,919
14	7,50	0,430
15	18,46	0,256
16	6,81	0,006
17	12,55	0,298
18	8,79	0,767
19	14,38	0,858
20	11,13	0,256

- ANOVA (Análise de Variância)

Na Tabela 5.19 é apresentada a análise de variância para a concentração de óleo nos banhos residuais.

Tabela 5.19: Análise de variância para a concentração de óleo nos banhos residuais

	<i>Efeitos</i>	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-10,3399	76,9000	1	10,1280	Sim
pn	0,9541	0,6548	1	10,1280	Não
pf	6,6969	32,2582	1	10,1280	Sim
tf	-0,3916	0,1103	1	10,1280	Não
T-pn	-0,2606	0,0489	1	10,1280	Não
T-pf	-2,3884	4,1030	1	10,1280	Não
T-tf	0,4351	0,1362	1	10,1280	Não
pn-pf	-0,3939	0,1116	1	10,1280	Não
pn-tf	-1,1954	1,0278	1	10,1280	Não
pf-tf	2,0259	2,9520	1	10,1280	Não
T-pn-pf	-0,2251	0,0365	1	10,1280	Não
T-pn-tf	0,3164	0,0720	1	10,1280	Não
T-pf-tf	-1,0009	0,7205	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-1,6979	2,0735	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	1,8144	2,3678	1	10,1280	Não

Pela análise da Tabela 5.19, pode-se observar que os fatores T (Temperatura) e pf (pH de fixação) são significativos. Os efeitos calculados mostram que a temperatura diminui a concentração de óleo nos banhos ao passar do nível -1 para o nível +1. O pH de fixação apresenta um efeito de aumento na concentração de óleo nos banhos ao passar do nível -1 para o nível +1. Assim, pode-se concluir que, para a diminuição da concentração de óleo, deve-se trabalhar com a temperatura mais alta e o menor pH de fixação.

De acordo com os valores apresentados na Tabela 5.18, é possível observar que os menores valores de concentração de óleo nos banhos foram encontrados para os experimentos 2, 4, 10 e 12, efetuados a 50°C e pH de fixação de 3,5. Os maiores valores de concentração de óleo foram encontrados para os experimentos 5, 7, 13 e 15, efetuados a 25°C e pH de fixação de 4,5. Assim, pode-se verificar o efeito da maior temperatura e o menor pH de fixação na diminuição da quantidade residual de óleo perdida nos banhos.

Os resultados podem ser melhor visualizados nas Figuras 5.6 e 5.7, que evidenciam o efeito da temperatura na concentração de óleo nos banhos, e nas Figuras 5.8 e 5.9, que apresentam o efeito do pH de fixação.

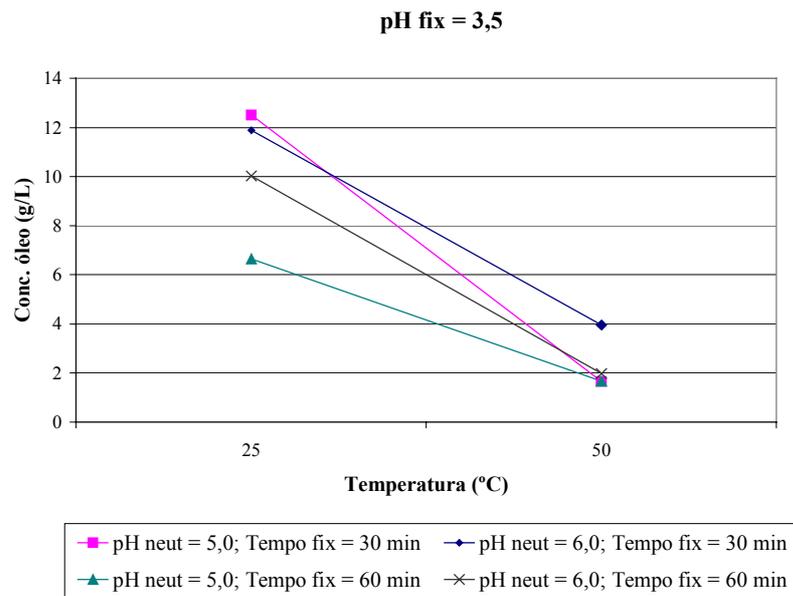


Figura 5.6: Influência da temperatura na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5)

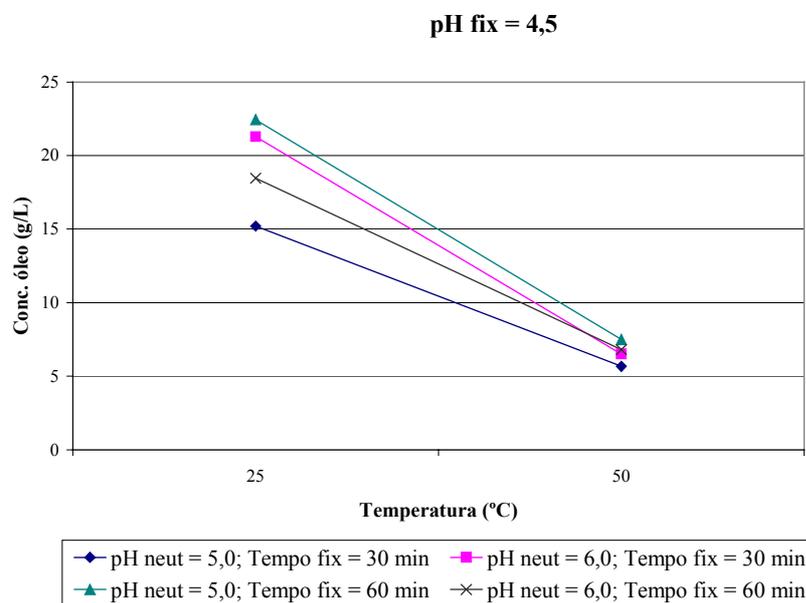


Figura 5.7: Influência da temperatura na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5)

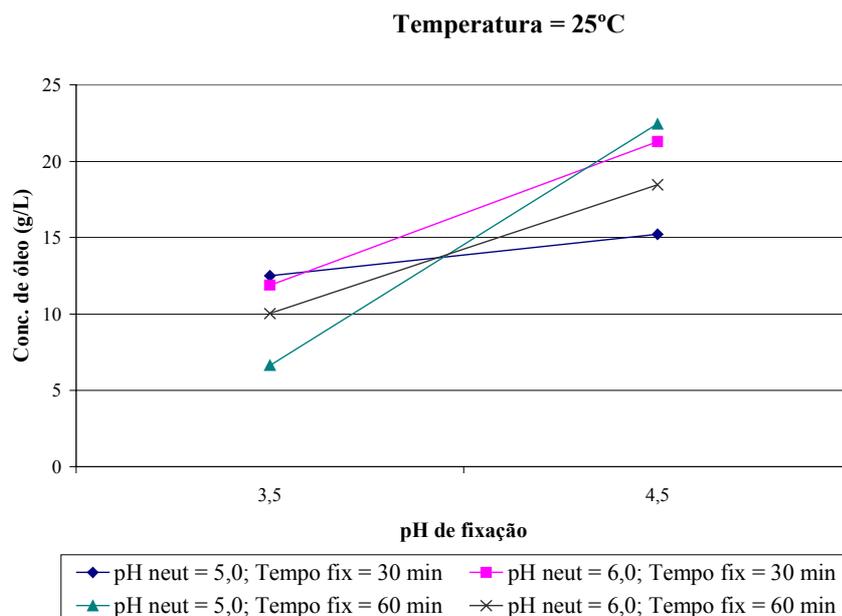


Figura 5.8: Influência do pH de fixação na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C)

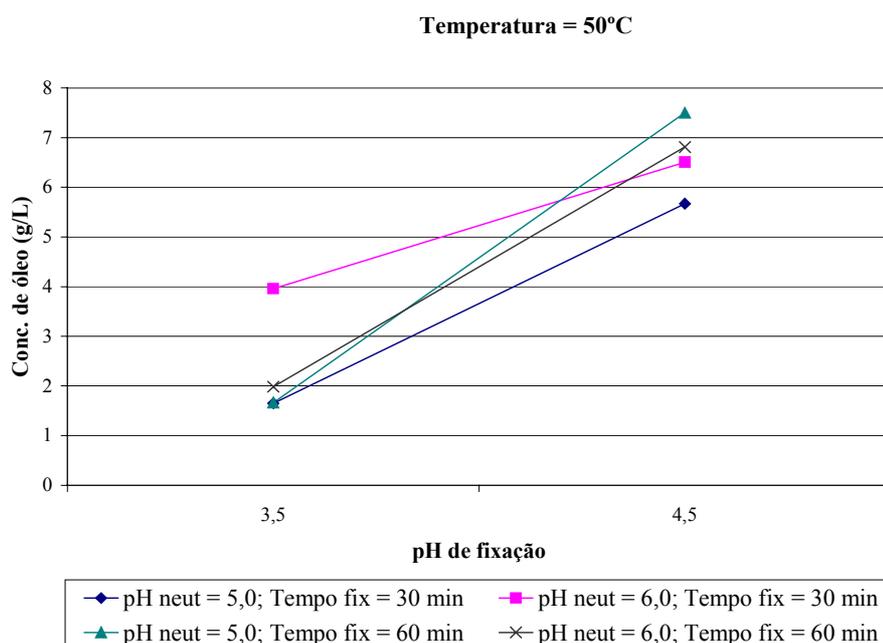


Figura 5.9: Influência do pH de fixação na concentração de óleo nos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C)

Os resultados mostram que o aumento da temperatura do engraxe resulta em uma diminuição da concentração de óleos nos banhos, para os dois pH de fixação considerados. Para os dois níveis de pH de fixação, pode-se observar que os menores valores para a concentração de óleos nos banhos foram atingidos com o menor valor de pH de fixação.

5.2.5 DQO

Os resultados das análises de demanda química de oxigênio (DQO) dos banhos residuais de engraxe estão apresentados na Tabela 5.20. As análises de DQO foram realizadas em triplicata.

Tabela 5.20: DQO dos banhos residuais de engraxe

<i>Experimento</i>	<i>DQO (ppm)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	43575	391
2	19474	302
3	45316	3388
4	23826	1194
5	59855	3223
6	27837	153
7	82651	1908
8	35045	454
9	36550	4402
10	25628	1097
11	45184	2615
12	19564	253
13	67684	58
14	28037	352
15	62490	3468
16	27403	200
17	49444	689
18	37073	3818
19	51756	3160
20	36013	347

- ANOVA (Análise de Variância)

A Tabela 5.21 apresenta a análise de variância para a DQO dos banhos residuais.

Tabela 5.21: Análise de variância para a DQO dos banhos residuais

	<i>Efeitos</i> ($\times 10^4$)	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-2,9561	52,2168	1	10,1280	Sim
pn	0,4105	1,0068	1	10,1280	Não
pf	1,6485	16,2390	1	10,1280	Sim
tf	-0,3130	0,5853	1	10,1280	Não
T-pn	-0,2889	0,4988	1	10,1280	Não
T-pf	-0,9028	4,8703	1	10,1280	Não
T-tf	0,1742	0,1814	1	10,1280	Não
pn-pf	0,1939	0,2247	1	10,1280	Não
pn-tf	-0,4920	1,4462	1	10,1280	Não
pf-tf	-0,1813	0,1965	1	10,1280	Não
T-pn-pf	0,0132	0,0010	1	10,1280	Não
T-pn-tf	0,0355	0,0075	1	10,1280	Não
T-pf-tf	-0,0520	0,0162	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-0,4039	0,9747	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	0,4682	1,3100	1	10,1280	Não

Pela análise da Tabela 5.21, pode-se observar que os fatores T (Temperatura) e pf (pH de fixação) são significativos. De maneira análoga aos resultados da concentração de óleos nos banhos, os efeitos calculados mostram que a temperatura diminui a DQO dos banhos ao passar do nível -1 para o nível $+1$. O pH de fixação apresenta um efeito de aumento na DQO dos banhos ao passar do nível -1 para o nível $+1$. Assim, a fim de atingir a diminuição da DQO, deve-se trabalhar com a temperatura mais alta e o menor pH de fixação.

De acordo com os valores de DQO da Tabela 5.20, assim como os resultados obtidos para a concentração de óleo nos banhos, pode-se verificar que os menores valores da DQO foram encontrados para os experimentos 2, 4, 10 e 12, efetuados a 50°C e pH de fixação de 3,5. Os maiores valores da DQO foram encontrados para os experimentos 5, 7, 13 e 15, efetuados a 25°C e pH de fixação de 4,5. Assim, verifica-se o efeito da maior temperatura e o menor pH de fixação na diminuição da DQO dos banhos residuais.

Nas Figuras 5.10 e 5.11 pode-se visualizar o efeito da temperatura na DQO dos banhos. O efeito do pH de fixação é apresentado nas Figuras 5.12 e 5.13.

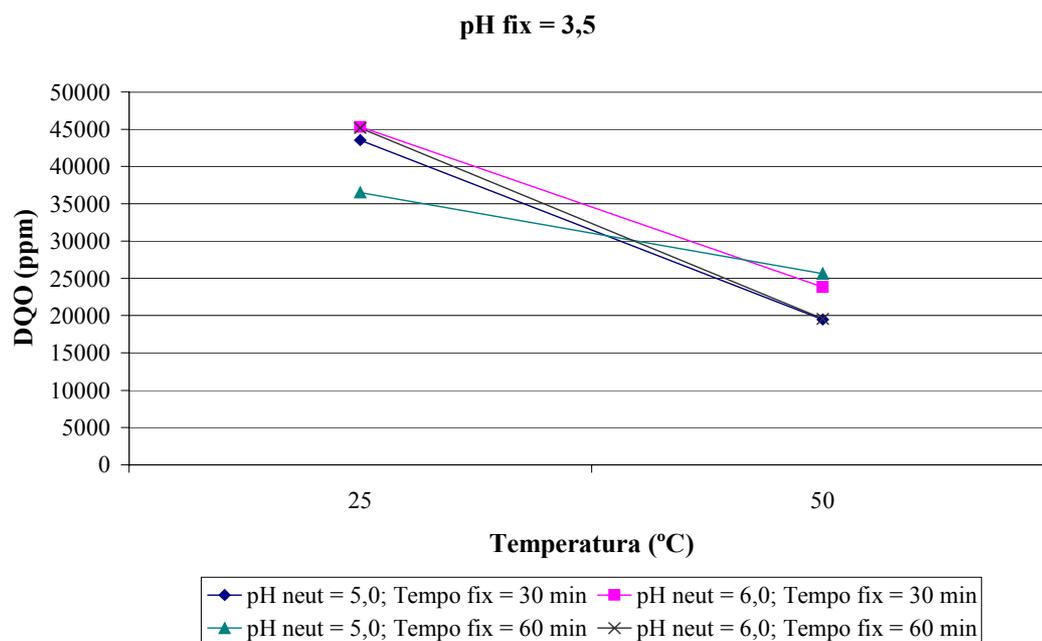


Figura 5.10: Influência da temperatura na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 3,5)

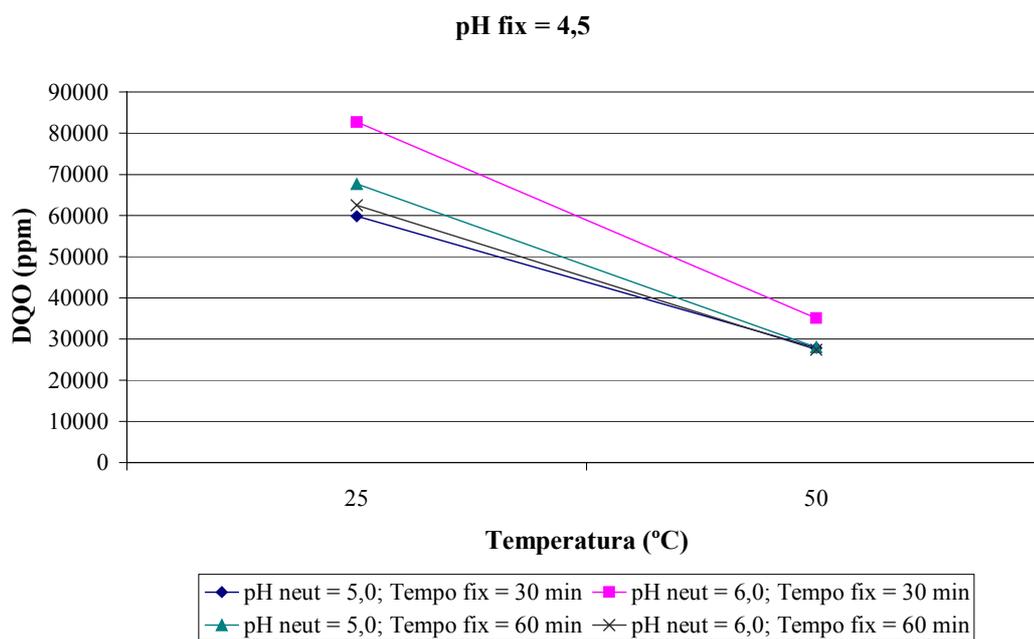


Figura 5.11: Influência da temperatura na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (pH de fixação = 4,5)

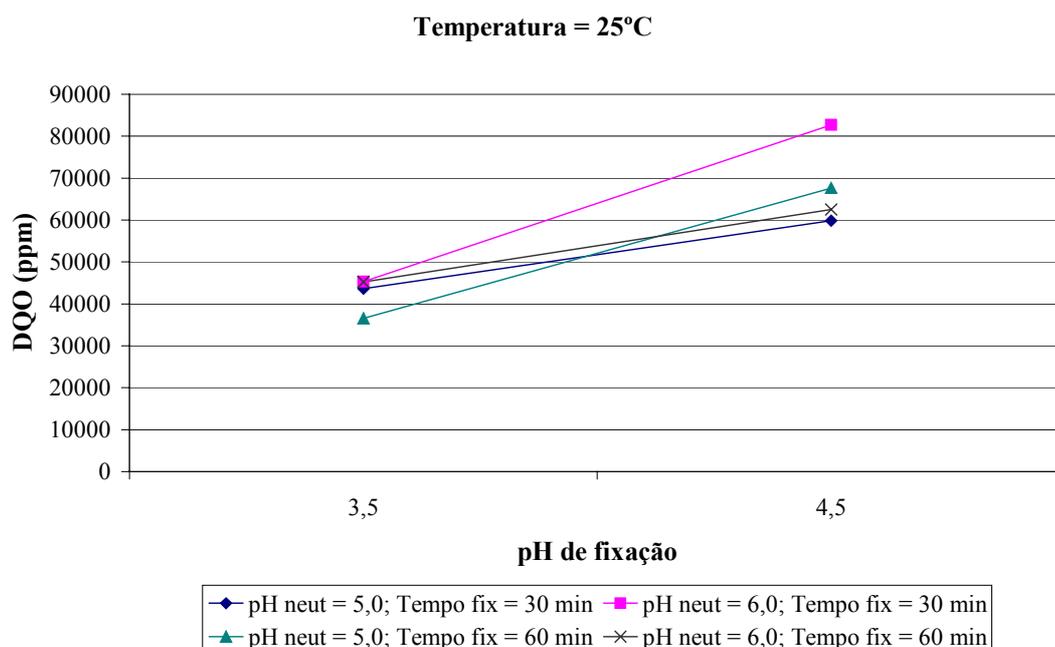


Figura 5.12: Influência do pH de fixação na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 25°C)

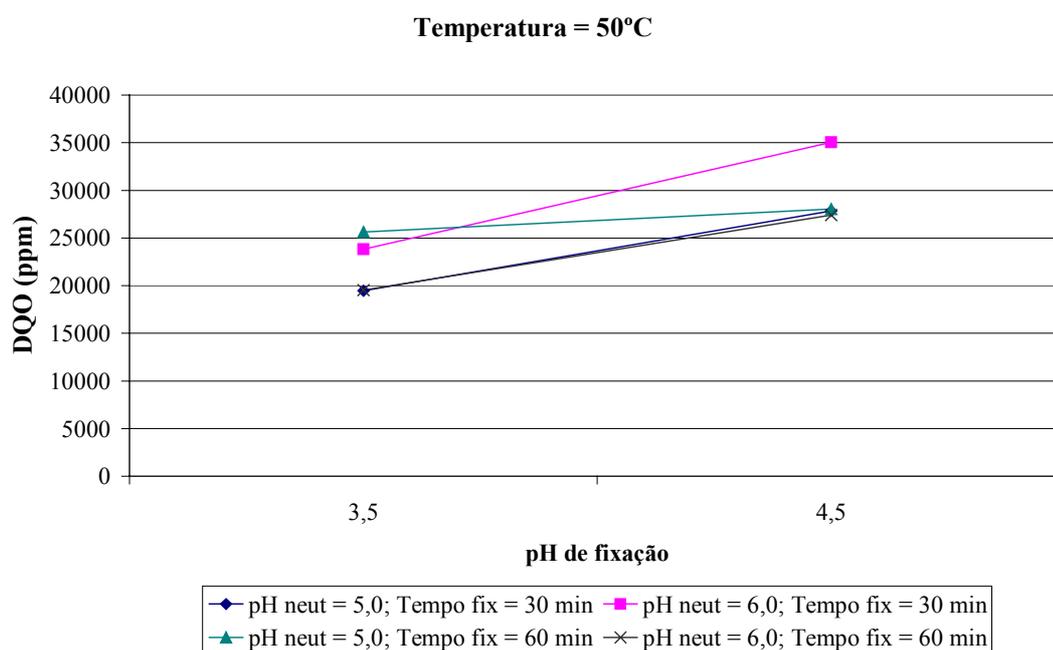


Figura 5.13: Influência do pH de fixação na DQO dos banhos residuais, para diferentes pH de neutralização e tempo de fixação (temperatura = 50°C)

Analogamente aos resultados para a concentração de óleo nos banhos residuais, as Figuras 5.10 e 5.11 mostram a diminuição da DQO para a maior temperatura de engraxe. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram que os valores de DQO são menores para o menor valor de pH de fixação.

5.2.6 Turbidez

Os resultados das análises de turbidez dos banhos residuais de engraxe estão apresentados na Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Turbidez dos banhos residuais de engraxe

<i>Experimento</i>	<i>Turbidez (NTU)</i>
1	4450
2	172
3	5160
4	863
5	5090
6	1840
7	6510
8	1920
9	2430
10	97
11	3270
12	59
13	6620
14	1970
15	4640
16	2110
17	5370
18	3210
19	6240
20	2240

- ANOVA (Análise de Variância)

Tabela 5.23: Análise de variância para a turbidez dos banhos residuais

	<i>Efeitos</i> ($\times 10^3$)	<i>F calculado</i>	<i>Graus de Liberdade</i>	<i>F tabelado</i>	<i>Significativo?</i>
T	-3,6424	15,4038	1	10,1280	Sim
pn	0,2329	0,0630	1	10,1280	Não
pf	1,7749	3,6576	1	10,1280	Não
tf	-0,6011	0,4196	1	10,1280	Não
T-pn	-0,0146	0,0002	1	10,1280	Não
T-pf	-0,1126	0,0147	1	10,1280	Não
T-tf	0,4614	0,2472	1	10,1280	Não
pn-pf	-0,3178	0,1173	1	10,1280	Não
pn-tf	-0,4924	0,2815	1	10,1280	Não
pf-tf	0,5961	0,4126	1	10,1280	Não
T-pn-pf	0,2097	0,0510	1	10,1280	Não
T-pn-tf	0,3251	0,1227	1	10,1280	Não
T-pf-tf	-0,2964	0,1020	1	10,1280	Não
pn-pf-tf	-0,3426	0,1363	1	10,1280	Não
T-pn-pf-tf	0,5399	0,3384	1	10,1280	Não

Pela análise da Tabela 5.23, pode-se observar que o fator T (Temperatura) é significativo. O cálculo dos efeitos mostram que a temperatura diminui a turbidez do banho residual ao passar do nível -1 para o nível +1. Os menores valores de turbidez foram obtidos com a temperatura mais alta, como no caso dos experimentos 2, 4, 10 e 12. Experimentos em que a temperatura do engraxe foi de 25°C, como 5, 7 e 13, obtiveram os maiores valores de turbidez.

A análise de turbidez, embora indicativa do esgotamento do banho, é menos sensível que a análise de DQO, porque depende da própria turbidez original da emulsão de óleo.

5.2.7 Efeito do pré-engraxe na resistência físico-mecânica

Os ensaios de resistência físico-mecânica foram também realizados em amostras retiradas após a neutralização, a fim de avaliar o efeito do pré-engraxe, assim como o efeito do engraxe em relação ao couro pré-engraxado. As amostras referentes ao engraxe são dos couros que passaram por todas as etapas do acabamento molhado, ou seja, passaram por pré-engraxe e engraxe.

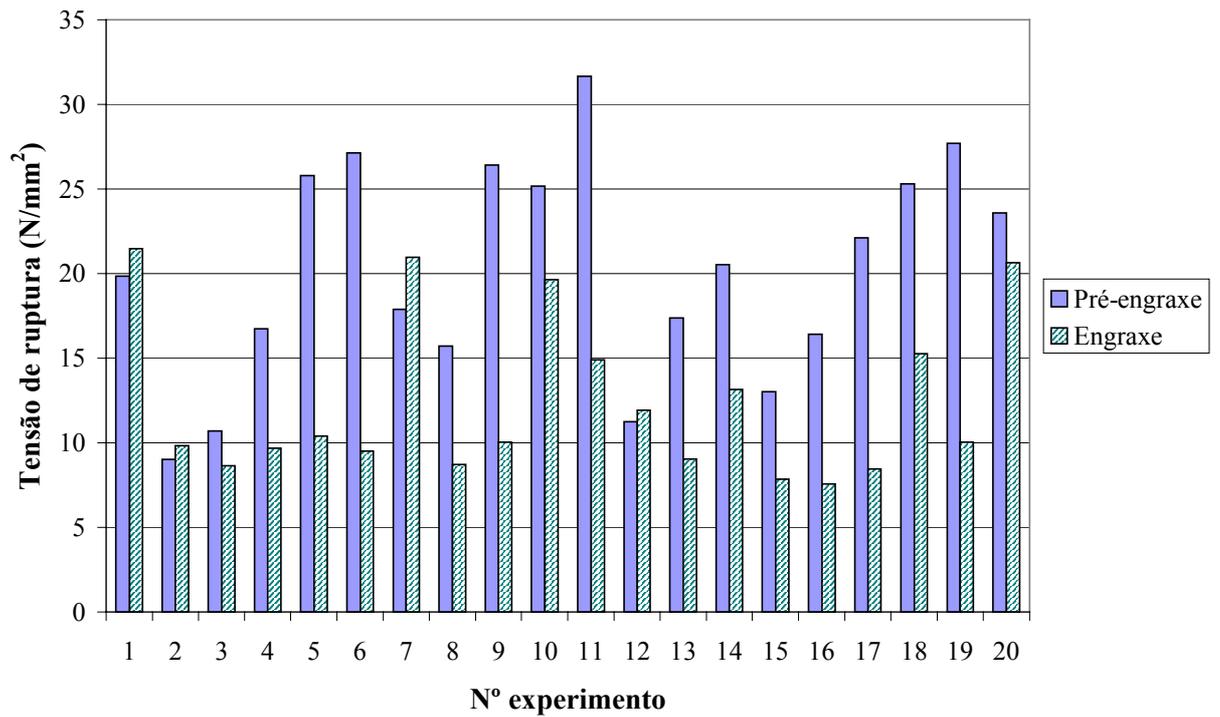


Figura 5.14: Tensão de ruptura (N/mm²) na direção paralela à linha dorsal

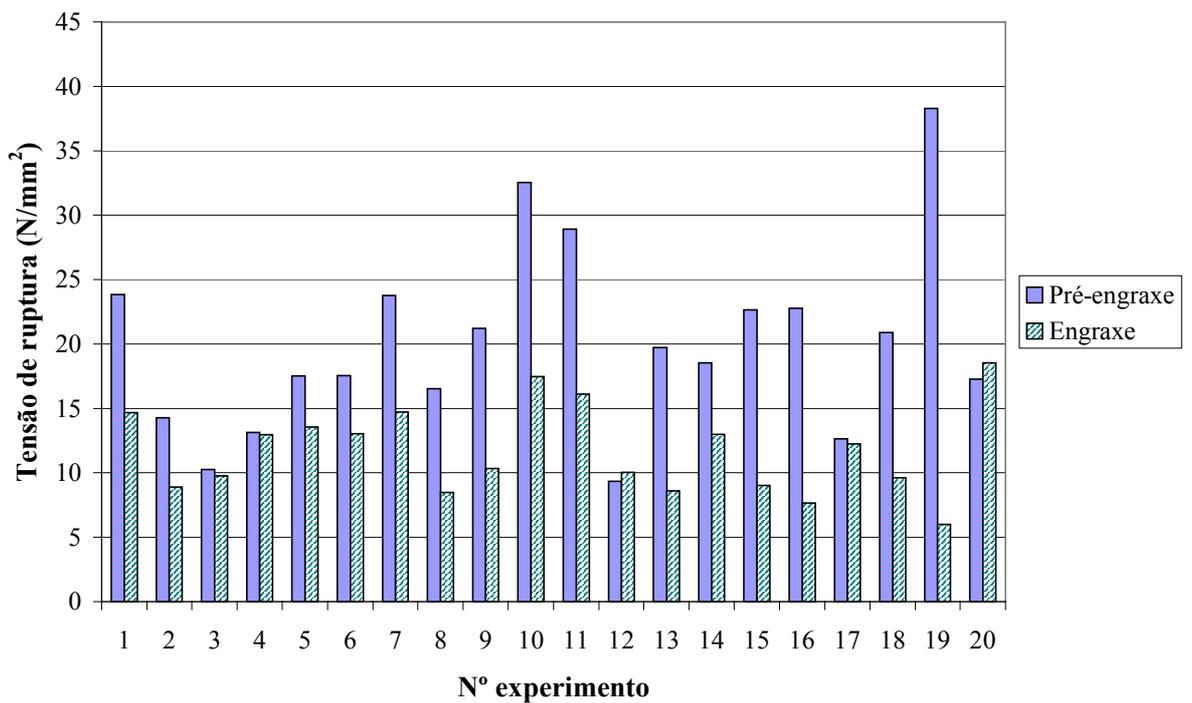


Figura 5.15: Tensão de ruptura (N/mm²) na direção perpendicular à linha dorsal

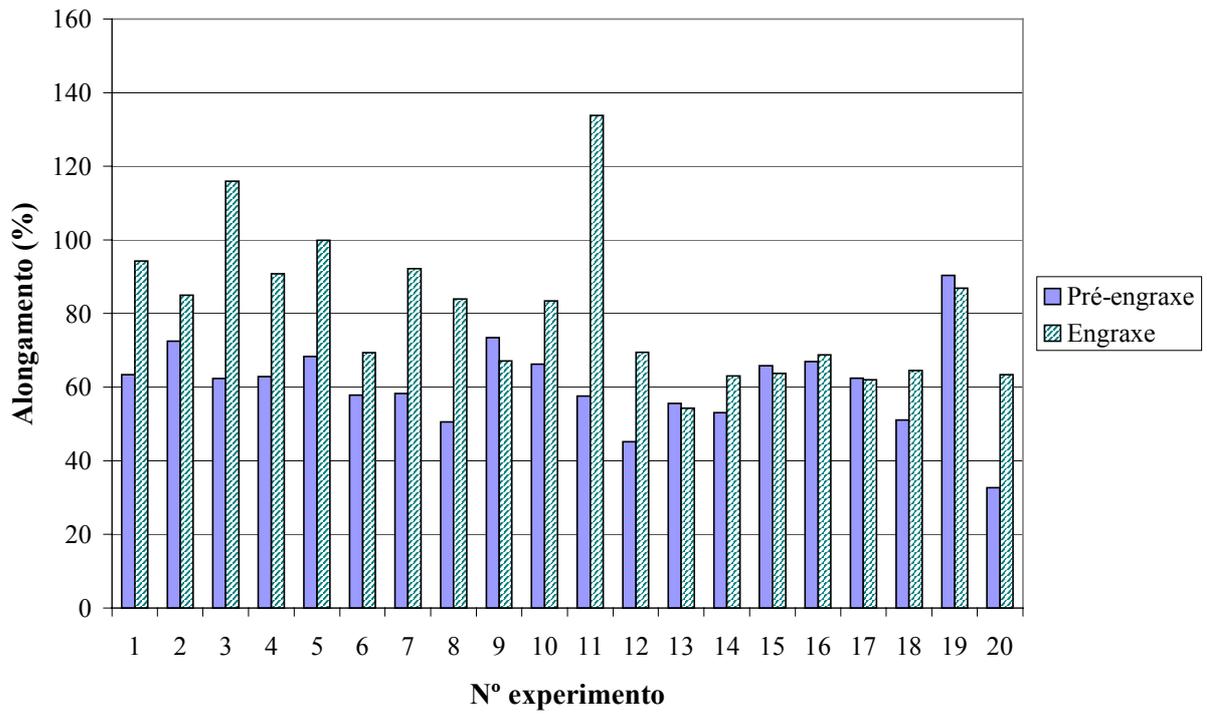


Figura 5.16: Alongamento na ruptura (%) na direção paralela à linha dorsal

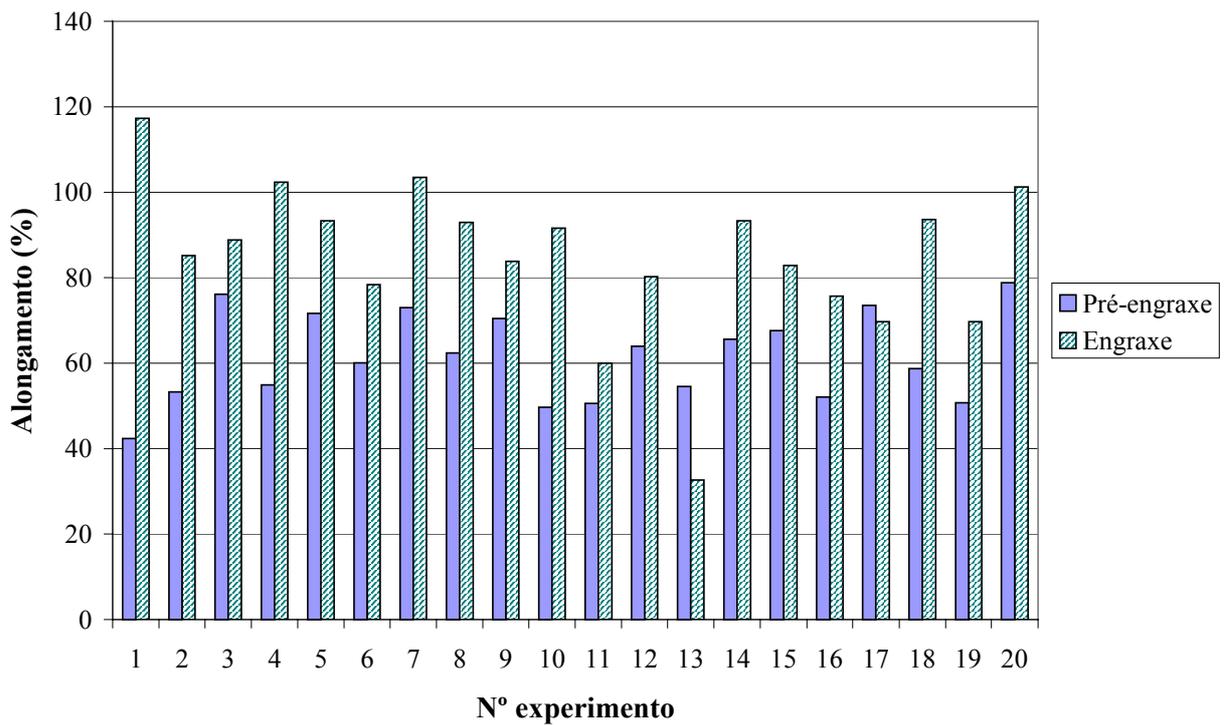


Figura 5.17: Alongamento na ruptura (%) na direção perpendicular à linha dorsal

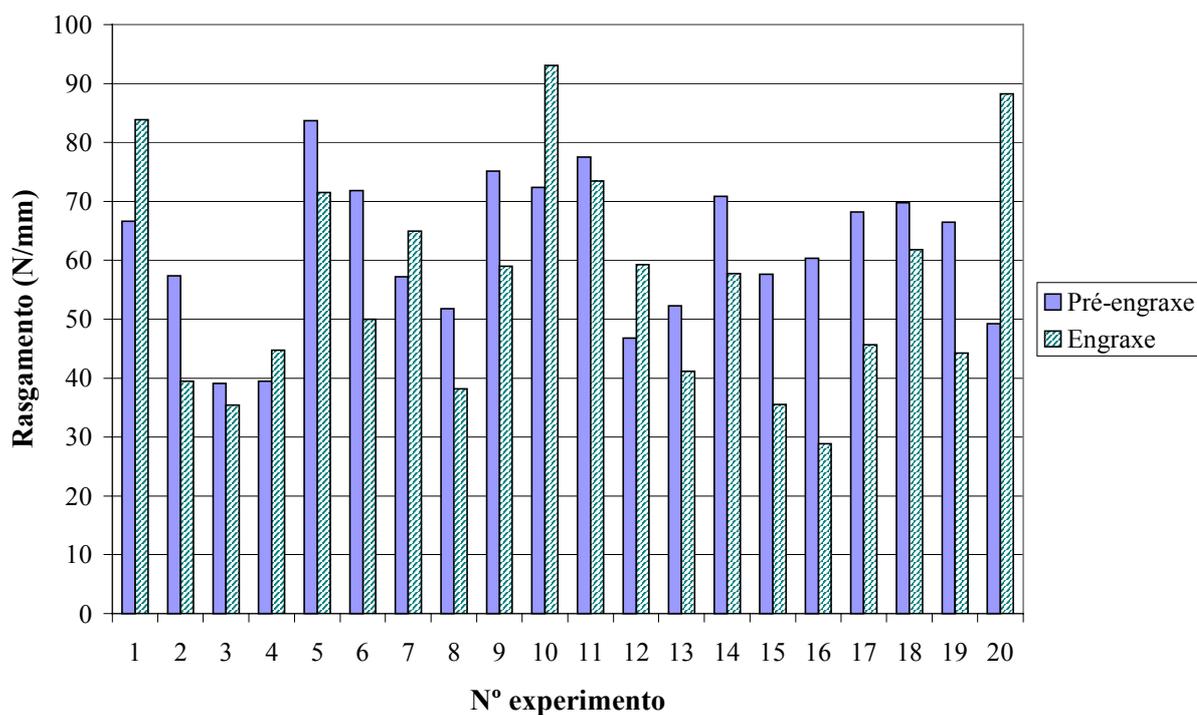


Figura 5.18: Rasgamento (N/mm) na direção paralela à linha dorsal

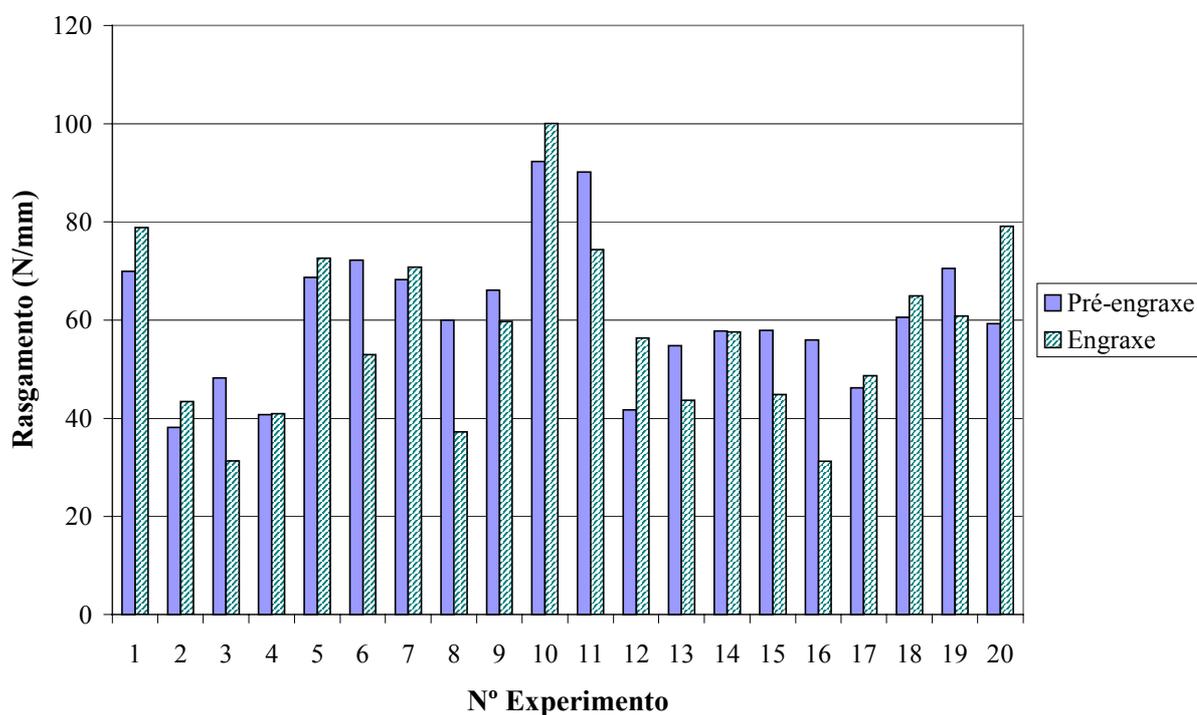


Figura 5.19: Rasgamento (N/mm) na direção perpendicular à linha dorsal

Pela análise dos gráficos de resistência físico-mecânica, pode-se observar a contribuição do pré-engraxe. Para a tensão de ruptura, o couro pré-engraxado possui valores maiores, visto que apresenta uma rigidez mais elevada, necessitando de uma força maior para a ruptura, porque a estrutura de fibras está mais coesa. A aplicação do engraxe deve ser

critérioria, já que o mínimo exigido para a tensão de ruptura é de 10 N/mm², o que, para o caso de alguns experimentos, foi atingido pela amostra do pré-engraxe, mas não pela amostra após engraxe. Para o alongamento na ruptura, o engraxe contribuiu no seu aumento, já que confere um efeito de deslizamento das fibras. A especificação para o alongamento está em uma faixa (40-80%), já que valores muito baixos implicam em falta de conforto, e valores muito altos significam que o couro cede, mas tem dificuldade em recuperar a forma (prejudicial ao estofamento). Para a maioria dos experimentos, os valores de alongamento ficaram acima do máximo permitido. No caso da resistência ao rasgamento, pode-se observar que os valores do pré-engraxe e após o engraxe, de um modo geral, são similares, permitindo observar que o engraxe não contribuiu significativamente para o aumento da resistência ao rasgamento, em relação ao couro pré-engraxado. As amostras após o pré-engraxe já atingiram o mínimo requisitado (40 N/mm).

5.3 Aplicação dos resultados na formulação industrial

A partir dos resultados obtidos no presente estudo, os valores das variáveis considerados ótimos foram os seguintes:

- Temperatura: 50°C
- pH neutralização: 5,0
- pH fixação: 3,5
- Tempo de fixação: 30 min

Assim, a fim de verificar-se a aplicabilidade dos resultados obtidos, foi executado um teste com a formulação do curtume participante do trabalho. Partindo de um mesmo couro *wet-blue*, um meio couro foi processado com a formulação original do curtume, e a outra metade com a sugestão de formulação gerada a partir dos resultados do estudo. Esses experimentos foram executados em escala piloto.

Os couros provenientes dos dois experimentos foram comparados de acordo com os critérios: teor de óleo no couro, concentração de óleo no banho, rigidez à flexão, tração, rasgamento e alongamento.

5.3.1 Resultados

Os resultados obtidos a partir da aplicação na formulação industrial estão apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24: Resultados do teste com modificações na formulação original do curtume

<i>Propriedade</i>	<i>Formulação original</i>	<i>Formulação modificada</i>
Teor de óleo no couro (%)	15,12	18,01
Rigidez à flexão (mN/mm)	76,45	54,46
Tensão de ruptura - paralela (N/mm ²)	16,02	11,57
Tensão de ruptura – perpendicular (N/mm ²)	9,72	10,98
Alongamento na ruptura – paralela (%)	35,45	54,51
Alongamento na ruptura – perpendicular (%)	79,49	44,55
Resistência ao rasgamento – paralela (N/mm)	70,54	59,24
Resistência ao rasgamento – perpendicular (N/mm)	66,47	49,23
Concentração de óleo no banho (g/L)	3,44	1,99

Pode-se observar, a partir dos resultados, que as modificações na formulação resultaram em um aumento no teor de óleo no couro, e uma diminuição na concentração de óleo no banho residual. A rigidez à flexão foi menor no caso da formulação modificada, o que indica maior maciez. Os valores da tensão de ruptura ficaram próximos. O alongamento na ruptura, para a formulação original, ficou próximo aos extremos da especificação (entre 40 e 80%), para as direções paralela e perpendicular à linha dorsal. Os valores de resistência ao rasgamento foram maiores para a formulação original, mas as duas formulações atingiram o mínimo exigido (mín 40 N/mm).

Capítulo 6

Conclusões

O processamento do couro, apesar de ser um dos mais antigos processos de produção, ainda apresenta uma carência em relação ao desenvolvimento de tecnologia. A busca por processos mais eficientes, tanto do ponto de vista econômico, como em relação à redução do impacto ambiental, tem aumentado a demanda por investigações que levam a um entendimento dos mecanismos envolvidos na fabricação de couros.

Na produção de couros macios, o engraxe possui importância fundamental entre as etapas do acabamento molhado. A crescente demanda por couros de elevada qualidade tem provocado uma procura pela elucidação dos mecanismos do engraxe.

Neste trabalho, procurou-se avaliar a influência de cada óleo, de diferentes características, no engraxe de couros. Também foram estudadas as influências dos parâmetros do processo. Além disso, procurou-se estabelecer uma metodologia de investigação do processo de engraxe. O planejamento de experimentos e a análise estatística são apresentados como uma ferramenta criteriosa para a avaliação das condições estudadas. A seguir, são apresentadas as principais conclusões obtidas, bem como sugestões para a continuação do trabalho.

6.1 Conclusões do estudo de aplicação dos óleos

As análises das emulsões de engraxe comerciais possibilitaram identificar as características dos óleos. Os experimentos de aplicação para cada óleo mostraram a influência destes no teor de óleo no couro e nas resistências mecânicas. As conclusões desta etapa são apresentadas a seguir.

- O óleo de maior estabilidade necessita de um tempo maior de ação mecânica para que ocorra a quebra da emulsão.
- A mistura dos óleos apresentou um resultado eficiente, através do aumento na estabilidade dos óleos menos estáveis pelos grupos emulsionáveis presentes nos óleos mais estáveis. Cada óleo também proporciona uma determinada característica ao couro, como toque, flor firme ou maciez.
- O pré-engraxe, no geral, influencia de maneira positiva a absorção e a resistência mecânica (exceto no caso do uso apenas do óleo mais estável). Os óleos usados no pré-engraxe também conferem determinadas características ao couro.

- As análises de concentração de óleo e DQO dos banhos residuais indicam as perdas de produtos químicos para o efluente. Os métodos analíticos foram desenvolvidos e testados.

6.2 Conclusões do estudo das variáveis do processo

No estudo das variáveis do processo, aplicou-se uma metodologia estatística para a avaliação da influência de parâmetros do processo no efeito do engraxe. As principais conclusões obtidas são apresentadas a seguir.

- A temperatura foi o fator de maior impacto nas variáveis de resposta analisadas. O engraxe na temperatura mais alta resultou em maiores valores do teor de óleo no couro, menores valores de rigidez à flexão, o que significa maior maciez, e também diminuição da concentração de óleo, DQO e turbidez dos banhos residuais.
- O pH de fixação também se mostrou significativo, sendo que o menor valor de pH considerado apresentou um efeito de aumento do teor de óleo no couro e diminuição da concentração de óleo e DQO dos banhos.
- Para os ensaios de resistência físico-mecânica, as mudanças nas variáveis não influenciaram de maneira significativa. Apesar dos diferentes teores de óleo nos couros, os valores de resistência física não seguiram uma tendência definida. A constituição e a estrutura da pele, além do processamento até o curtimento, são fatores que, aliados ao uso dos óleos, influenciam na resistência mecânica do couro.
- Na comparação dos resultados de resistência entre couros engraxados e amostras retiradas após a neutralização (apenas com pré-engraxe), pode-se concluir que é possível atingir os valores de especificação apenas com o pré-engraxe. Assim, não há necessidade de uma excessiva adição de óleo para assegurar as propriedades físico-mecânicas. No caso do alongamento, os couros engraxados, inclusive, apresentaram valores acima do máximo permitido.
- A aplicação dos resultados na formulação industrial mostrou ser possível uma melhoria no processo. A diferença ainda foi pequena, necessitando experimentos adicionais para um resultado otimizado.

6.3 Sugestões para trabalhos futuros

- Estudar o processo de engraxe fazendo-se um planejamento experimental com mais de dois níveis, com os fatores temperatura e pH de fixação, a fim de possibilitar um ajuste de modelo e otimização.
- Fazer experimentos com quantidades crescentes de óleo, a fim de determinar a quantidade mínima de óleo necessária para atingir os requisitos de resistência físico-mecânica.

-
- Fazer um planejamento experimental com a variação das quantidades e combinações dos óleos, minimizando o residual como efluente, procurando atingir maciez e os valores requeridos de resistência físico-mecânica.
 - Determinar a faixa de HLB (balanço hidrofílico-lipofílico) ótima que possibilite a obtenção de uma emulsão suficientemente estável para uma distribuição uniforme na espessura, sem, no entanto, comprometer a capacidade do óleo de proporcionar maciez.
 - Avaliar o impacto de melhorias no processo em escala industrial, já que o fator ação mecânica contribui no aumento da absorção de óleos pelo couro.
 - Prosseguir com os estudos de engraxe, tendo em vista aumentar os níveis de absorção de óleo no couro por meio de modificação química no substrato de colagênio para aumentar os sítios de fixação dos óleos.

Referências Bibliográficas

- ABNT – NBR 9235 Insumos – Substâncias graxas – Determinação da estabilidade a ácidos e sais. 2002.
- ABNT – NBR 10447 Substâncias graxas – Determinação do teor de emulsionantes e emulsionados. 1997.
- ABNT – NBR 11027 Substâncias graxas – Determinação do teor de cinza. 1989.
- ABNT – NBR 11028 Substâncias graxas – Determinação do teor de matéria ativa. 2004.
- ABNT – NBR 11030 Couros – Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano. 1997.
- ADZET, J. M. A. Química-tecnica de Teneria. Romanya/Valls. Barcelona, 1985.
- ALTERIO, A. C., ALBO, M. A. Incidência do Ponto Isoelétrico na Nutrição. Revista do Couro ABQTIC, nº 170, 2004.
- ABQTIC - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS QUÍMICOS E TÉCNICOS DA INDÚSTRIA DO COURO. Guia Brasileiro do Couro. 2005.
- BAJZA, Z. e VRCEK, I. V. Fatliquoring Agent and Drying Temperature Effects on Leather Properties. Journal of Materials Science, vol. 36, p. 5265-5270, 2002.
- BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S., BRUNS, R. E. – Como fazer experimentos. 2ª edição. Editora da UNICAMP, Campinas, 2003.
- BASF S.A. Vade-mécum do Curtidor. 4ª edição, 2004.
- BASF S.A. Fair Recipes from BASF, 1999. Disponível em <http://www.basf.com/leather>. Acesso em 27/01/2006.
- BECHER, P. Emulsions: Theory and practice. Reinhold, New York. 1957.
- BECKER, R. P. Fixação e Extraibilidade de Graxas no Couro. Anais do II Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, 1975.

- CASSANO, A., MOLINARI, R., ROMANO, M., DRIOLI, E. Treatment of Aqueous Effluents of the Leather Industry by Membrane Processes – A review. *Journal of Membrane Science*, 181, p. 111-126, 2001.
- COVINGTON, A. D., ALEXANDER, K.T.W. The production of soft leather. Part 1. The mechanism of chemical softening by lubrication. *JALCA*, 88(7), p. 241-253, 1993a.
- COVINGTON, A. D., ALEXANDER, K.T.W. The production of soft leather. Part 2. Drying and stress softening. *JALCA*, 88(7), p. 254-269, 1993b.
- COVINGTON, A. D., ALEXANDER, K.T.W. The production of soft leather. Part 3. Measuring Softness. *JALCA*, 88(7), p. 271-277, 1993c.
- EQUIPE TÉCNICA MK – MK QUÍMICA DO BRASIL. Controle de Qualidade em Couros *Wet-blue*. *MK News* nº 26, p. 11-15, 2003.
- EQUIPE TÉCNICA MK – MK QUÍMICA DO BRASIL. Engraxe: o coração do acabamento molhado. *Opinião Magazine* nº 71, p. 54-57, 2005.
- 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.
- FONT, J. Análisis y ensaios en la industria del curtido. Escola Superior d'Adoberia d'Igualada, Igualada, 2002.
- FURTADO, M. Curtumes aderem ao acabamento, mas governo prefere apoiar o *wet-blue*. *Química e Derivados*, nº 423, p. 14-29, 2004.
- 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.
- GRIFFIN, W. C. Classification of the Surface-active Agents by HLB. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 1, p. 311-326, 1949.
- GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB Values of Non-ionic Surfactants. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists*, vol. 5, p. 249-258, 1954.
- GUTTERRES, M. A Interação de Sulfosuccinato com Colagênio Curtido – Uma Contribuição aos Fundamentos do Engraxe de Couro. *Revista do Couro ABQTIC*, nº 152, 2001.
- GUTTERRES, M. Estudo do Engraxe de Couro com Substância Modelo. *Revista do Couro ABQTIC*, nº 156, 2002.

- 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.
- GUTTERRES, M. Estrutura de Colagênio da Pele. Revista do Couro ABQTIC, nº 170, 2004a.
- 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.
- HEIDEMANN, E. Fundamentals of Leather Manufacturing. Eduard Roether KG, Darmstadt, 1993.
- HOINACKI, E. Peles e Couros – Origens, Defeitos e Industrialização. 2ª Edição. SENAI, Porto Alegre, 1989.
- HOLLSTEIN, M. Enfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung. Umschau Verlag, Frankfurt am Main, 1987.
- KAUSSEN, M. Fatliquoring Agent for Improving the Properties of Furniture and Automotive Leather. JALCA vol. 93 (1), p. 16-22, 1998.
- KELLERT, H. J., WOLF, H. Neues Biegesteifheitsprüfgerät “Softometer KWS”. Das Leder, vol. 41, p. 138-142, 1990.
- LIU, C., LATONA N. P. Acoustic Emission Studies on the Lubrication of a Fibrous Collagen Material – Leather. Journal of Materials Science, vol. 37, p. 3827-3833, 2002a.
- LIU, C., LATONA, N. P., DIMAIO, G. L. Lubrication of Leather with Polyethylene Glycol. JALCA, vol. 97, p. 355-368, 2002b.
- LIU, C., LATONA, N. P., DIMAIO, G. L. Physical Property Studies for Leather Lubricated with Various Types of Fatliquors. JALCA, vol. 97(11), p. 431-440, 2002c.
- O’FLAHERTY, F. et al. The Chemistry and Technology of Leather. Vol. III. Reinhold, New York. 1962.
- PALOP, R. Influencia del Engrase em las Propiedades Fisico-quimicas del Cuero. Optimizacion de Procesos. XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y Tecnicos de la Industria del Cuero. Buenos Aires, 2004.
- PERES, R. e EQUIPE TÉCNICA NOKO QUÍMICA. Sistemas Engraxantes para Couros. Revista do Couro ABQTIC nº 170, p. 84 – 86, 2004a.

- PERES, R. M. Couros Hidrofugados: Parâmetros de Produção e sua Correlação com o Efeito Hidrofugante. Anais do XVI Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Foz do Iguaçu, 2004b.
- PERES, R. M. Influência do Engraxe nas Propriedades Físico-mecânicas e Sinestésicas de Couros para Estofamento Moveleiro. Anais do XVII Encontro Nacional dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro, Gramado, 2005.
- PANZER, A. e NIEBUER, W. Ein Beitrag zur Analyse von Lickerölen. Das Leder 3, p.219-220, 1952.
- PLAPPER, J. Studien über definierte Lickeröle an Ledern verschiedener Gerbart. Das Leder 15, p. 263-272, 1964.
- POLICONTROL. Manual Turbidímetro AP 2000. Versão 1.05.
- POLZINETTI, P., et al. Estudio Comparativo de los Métodos de Ensayo para Medir la Blandura de los Cueros Destinados a la Industria Automotriz. XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y Tecnicos de la Industria del Cuero. Buenos Aires, 2004.
- 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.
- REICH, G. The Structural Changes of Collagen During the Leather Making Process. JSLTC, vol. 83, p. 63, 1998.
- RIBEIRO, J. L. D. Engenharia da Qualidade – Notas de aula. Programa de Pós Graduação em Engenharia da Produção – PPGEP – UFRGS, 1995.
- RIBEIRO, K. C. R. Hidrólise de Resíduos de Couro Curtido ao Cromo. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM – UFRGS, 2003.
- SCHREIER W., MEISSNER, A. Prüftechnik und Qualitätskontrolle. Veb Fachbuchverlag Leipzig, 1988.
- SIMONCINI, A., SAMMARCO, U. The Possibility of Reducing the COD Deriving from the Fatliquoring of the Softy Leathers in Residual Baths. Anais do XXIII IULTCS Congress, Friedrichshafen, 1995.
- STAMP, D. H. An Improved Method for the Extraction of Fatliquor from Leather. JALCA, vol. 69 (7), p. 290-300, 1974.

- STOPPA, E. Otimização dos Parâmetros dos Banhos Residuais nos Processos de Recurtimento. Anais do XV Congresso Latino-americano de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Salvador, 2001.
- TAEGER, T. Innovative Chemie für Einen Alten Rohstoff – Erste Schritte auf dem Weg zur Nachhaltigen Lederherstellung. Leder & Häute Markt, 9, p. 33-38, 2003.
- VIEIRA, M. S. Recuperação do Cromo Contido nas Cinzas Provenientes da Incineração de Resíduos de Couro da Indústria Calçadista Visando Obtenção de Cromato de Sódio VI. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química – PPGEQ, UFRGS, 2004.
- VIJAYALAKSHMI, K. et al. Studies on the Role of Emulsifier and Neutral Oil Constituents of a Fatliquor. Leather Science, vol. 33 (5), p. 131-138, 1986.
- WESLAGER, T. H. The Use of Electrolytically-stable Fatliquors in the Pickle to Improve Leather Quality. JALCA, vol. 85, p. 72-77, 1990.
- WIELAND, G. Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications. GIT VERLAG GmbH, 1987.

Apêndice A

Métodos Analíticos

A.1 Análises no couro

A.1.1 Teor de umidade e matéria volátil

É considerado matéria volátil a quantidade de substâncias que evaporam a $102 \pm 2^\circ\text{C}$. A maior parte da matéria volátil é composta por água, por isso esse valor também é relacionado à umidade do couro. A análise foi baseada na norma ABNT NBR 11029 – Peles e Couros – Determinação do teor de matéria volátil (2001).

Para realização da análise, os pesa-filtros devem ser secos em estufa. O período médio necessário para que a massa seja considerada constante é de aproximadamente 16 h. As análises de matéria volátil foram realizadas em triplicata.

Materiais:

- Pesa filtros com tampas;
- Estufa;
- Balança analítica;
- Dessecador.

Procedimento:

- Secar os pesa-filtros por, pelo menos, 5h em estufa a $102 \pm 2^\circ\text{C}$ antes de proceder a análise;
- Cortar aproximadamente 10 g da amostra em medidas não superiores a 5x5 mm e acondicionar em frasco fechado, com tampa;
- Retirar os pesa-filtros da estufa e colocá-los em dessecador por 15 minutos para resfriar;
- Ao término do período, pesar os frascos com tampa em balança analítica empregando uma tenaz para transportá-los. Anotar o valor como M_1 ;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 3 g da amostra cortada, para o interior do pesa-filtro, em balança analítica, e anotar o valor como $m = M_2 - M_1$;
- Colocar em estufa, com temperatura de $102 \pm 2^\circ\text{C}$, até massa constante. Os frascos devem permanecer com a tampa aberta no interior da estufa;
- Retirar os frascos da estufa e colocá-los em dessecador por 15 minutos;
- Ao término do período, fechar os frascos, pesá-los em balança analítica e anotar o valor como M_3 .

Cálculo

O teor de matéria volátil é dado pela equação:

$$\%MV = 100 - \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (\text{A.1})$$

Onde:

$\% MV$ = teor de matéria volátil;

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

M_2 = massa do pesa-filtro com amostra, antes do ensaio, em gramas;

M_3 = massa do pesa-filtro com amostra, após secagem, em gramas.

A.1.2 Teor de óleos e gorduras (substâncias extraíveis em solventes)

A determinação do teor de óleos e gorduras no couro foi realizada por extração com solvente. Foi realizada uma primeira extração, baseada na norma ABNT NBR 11030 – Couros – Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano (1997).

Além da extração com diclorometano, uma segunda extração em seqüência foi realizada com uma mistura 87:13 em volume de clorofórmio e metanol.

Para a execução das análises foi utilizado um aparelho de extração contínua, marca TECNAL, modelo TE-004. Ao contrário do Soxhlet, que estabelece no mínimo 30 passagens de solvente pelo cartucho contendo a amostra, no aparelho contínuo a extração deve ser efetuada por 4 horas.

Material e reagentes:

- Aparelho TECNAL modelo TE-004;
- Balança analítica;
- Estufa;
- Dessecador;
- Diclorometano P.A.;
- Clorofórmio P.A.;
- Metanol P.A.

Procedimento

- Secar os frascos do determinador de gorduras por 5 h 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;

- Deixá-los esfriar em dessecador por 25 minutos, pesá-los em balança analítica e anotar os valores como $M1$. Colocar cada frasco no aparelho;
- Pesar, por diferença, aproximadamente 5 g de amostra, em balança analítica, para o interior da cápsula do aparelho utilizando luvas ou pinça. Anotar 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 em 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 de extração, 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 1 h e o solvente recuperado deverá estar totalmente contido no compartimento superior;
- Desligar o aparelho e a água de arrefecimento;
- Remover os frascos dos conjuntos e coloca-los em estufa;
- Os frascos devem permanecer em estufa por um 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, colocá-los em dessecador para que esfriem;
- Pesar os frascos em balança analítica e anotar o valor como $M2$, seguindo as mesmas recomendações de pesagem anteriores;

Cálculos

O teor de substâncias extraíveis, em percentual, é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\%gordura = \frac{M2 - M1}{m \times (1 - MV)} \quad (A.2)$$

onde:

$\%gorduras$ = teor de substâncias extraíveis em %;

$M1$ = massa inicial do frasco coletor;

$M2$ = massa 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 analisada;

O equipamento utilizado para a extração pode ser visto a seguir na Figura A.1.



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

A.1.3 Maciez

A maciez dos couros foi quantificada através de medidas de rigidez à flexão, com o uso do equipamento Softometer KWS da empresa Wolf-Messtechnik GmbH.

Procedimento:

- Cortar tiras de amostra de tamanho 5,0 x 7,5 cm;
- Medir a espessura das amostras em um espessímetro;
- Colocar a amostra no aparelho, levando-o à posição vertical, e após, procedendo a inclinação em ângulo de 30°.
- Fazer leitura da medição – Força (N);

Obs. Realizar as medidas tanto no lado da flor, quanto no lado do carnal.

$$\text{Rigidez à flexão} = \frac{\text{Força}(N)}{\text{Espessura}(mm)}$$

A.2 Análises das emulsões de engraxe

A.2.1 Teor de água

As análises de teor de água foram executadas pelo método Karl-Fischer em titulador automático Metrohm modelo 702 SM TITRINO. Foi utilizado um reagente Karl-Fischer comercial, e o procedimento de análise foi de acordo com o manual de utilização do titulador.

A.2.2 Teor de matéria volátil

A análise de matéria volátil dos óleos foi realizada de maneira análoga à análise nos couros. 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 $102\pm 2^\circ\text{C}$;
- 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 $m = M_2 - M_1$;
- Colocar em estufa, com temperatura de $102\pm 2^\circ\text{C}$, 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 .

Cálculo

O teor de matéria volátil é dado pela equação:

$$\%MV = 100 - \frac{M_3 - M_1}{M_2 - M_1} \times 100 \quad (\text{A.3})$$

Onde:

$\%MV$ = teor de matéria volátil;

M_1 = massa da cápsula vazia, em gramas;

M_2 = massa da cápsula com amostra, antes do ensaio, em gramas;

M_3 = massa da cápsula com amostra, após secagem, em gramas.

A.3 Análises nos banhos residuais

A.3.1 Preparo da areia analítica (calcinação)

Material e reagentes:

- Areia;
- Ácido nítrico P.A.
- Kitassato;
- Cápsulas de porcelana;
- Chapa aquecedora;
- Jarra de plástico;
- pHmetro;
- Água destilada;
- Mufla.

A areia a ser utilizada deve estar previamente peneirada. Em um kitassato de tamanho apropriado, colocar a areia e adicionar ácido nítrico, até que haja um pequeno excesso. Colocar em uma chapa aquecedora, dentro da capela, contando 2 horas após o início da ebulição do ácido.

Feito isso, passar o conteúdo do kitassato para uma jarra de plástico, e então iniciar o processo de lavagem da areia.

A lavagem da areia é feita através da adição de água à jarra, agitando-se a areia para que possa ocorrer uma melhor lavagem de todo o conteúdo e o posterior descarte da água de lavagem. Quando o pH estiver igual ao pH da água de lavagem, é necessário que se faça lavagens extras, utilizando água destilada.

Após a lavagem, a areia deve ser calcinada. Para isso, são utilizadas cápsulas de porcelana. Com a areia ainda úmida, colocar uma quantidade compatível com o tamanho da cápsula e levar à mufla por 1 hora a 700°C. Finalizado esse processo, tem-se a areia calcinada.

A.3.2 Concentração de óleo nos banhos residuais

Material e reagentes:

- Cápsulas de alumínio;
- Chapa de aquecimento;
- Areia calcinada;
- Conjunto de extração TECNAL TE-004;
- Estufa a $102 \pm 2^\circ \text{C}$.

Procedimento:

- 50 mL do banho de engraxe é colocado em uma cápsula de alumínio, em um banho aquecido, e evaporado tanto quanto possível.
- O resíduo da evaporação é bem misturado com 20 g de areia seca e o material é seco em estufa a 102-105°C.
- A mistura é colocada em um cartucho de extração e extraída com diclorometano e com uma mistura de clorofórmio/metanol, até a exaustão.
- O solvente é evaporado (recuperado), e o resíduo é colocado em estufa a 102-105°C e após pesado.

A.3.3 DQO (Demanda Química de Oxigênio)

O método de determinação de DQO é baseado na norma ABNT NBR 14242 – Banho residual e efluente líquido da indústria do couro – Determinação da demanda química de oxigênio (DQO) – Método de dicromatometria por refluxo aberto (2005). Porém, com algumas modificações, já que nossas análises não foram feitas em refluxo aberto e digeridas por duas horas à 150°C antes da titulação.

A titulação foi realizada com titulador automático.

Este método é válido para concentrações de DQO na faixa de 0 e 1500 mg/L. Para amostras com concentrações maiores do que este intervalo é necessário fazer uma diluição com água deionizada para que a leitura fique dentro desta faixa.

Importante: toda a vidraria utilizada nesta análise deve estar muito limpa para evitar contaminações. Para a limpeza, deve-se utilizar solução de KOH alcoólica.

Reagentes:

- HgSO_4 ;
- Solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4$ – dissolver 5,0 g de AgSO_4 em 750 mL de H_2SO_4 concentrado, deixar descansar por 1 a 2 dias;
- Solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,25 N (0,0417 M);
- Solução de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 0,1 e 1,0 N;
- Ferroína indicador;
- Solução de sulfato ferroso amoniacal (FAS) 0,25 M – dissolver 98 g $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Adicionar 200 mL de H_2SO_4 concentrado e diluir para 1000 mL.

Instrumental:

- Digestor HACH;
- Titulador automático METROHM;
- Eletrodo de Platina;

Procedimento:

- Em tubos próprios para a digestão, adicionar, nesta ordem:
 - 40 mg de HgSO_4 (verificar se no final da digestão encontra-se um precipitado; caso negativo, deve-se fazer outra digestão com uma maior quantidade de HgSO_4);
 - 2,5 mL de solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AgSO}_4$;
 - 0,3 mL de água deionizada;
 - 1 mL de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (0,1 N para DQO na faixa de 0-400 ppm)
(1 N para DQO na faixa de 400-1500 ppm);
- 2,0 ml de amostra;
- Preparar 3 brancos com 2,0 mL de água deionizada, no lugar da amostra.
- Fechar bem os tubos para evitar vazamento durante o período de digestão, e agitar 30 segundos em círculos, com cuidado, pois a reação é exotérmica, para obter homogeneidade. Inserir os tubos no digestor pré-aquecido (quando a lâmpada indicativa de aquecimento estiver apagada). Digerir a 150°C por duas horas. Retirar os tubos do digestor e deixar esfriar por 10 minutos. Homogeneizar e deixar esfriar até a temperatura ambiente.
- Transferir as amostras para beakers pequenos, lavando as paredes do tubo de digestão com água deionizada, pelo menos 3 vezes. Adicionar 2 ou 3 gotas de ferroína e titular, com o titulador automático, com a solução de FAS 0,25 M até o ponto de viragem de azul piscina para vermelho tijolo. A solução de FAS 0,25 M deve ser padronizada sempre no momento da análise.

O resultado é obtido através do titulador automático, utilizando a fórmula a seguir:

$$DQO = \frac{(A - B) \times M \times 8000 \times f}{Vol} \quad (1.4)$$

Onde:

DQO = demanda química de oxigênio em $\text{mg O}_2/\text{L}$;

A = volume de FAS gasto na titulação do branco em mL;

B = volume de FAS gasto na titulação da amostra em mL;

$M = MFAS;$

$f =$ fator de diluição da amostra, quando houver diluição.

$Vol =$ volume de amostra

A.3.4 Turbidez

Para a execução das análises de turbidez, foi utilizado o Turbidímetro AP 2000, marca Policontrol.

Dependendo do tipo de amostra, é necessário que seja feita uma diluição, pois o turbidímetro apresenta máximo de leitura em 1000 NTU.

Procedimento:

- Ambientar o tubo com a amostra;
- Colocar a amostra na cubeta;
- Secar bem a cubeta por fora, com papel fino e absorvente;
- Introduzir a cubeta na célula de leitura, alinhando a marcação da cubeta padrão para a frente. Fechar a tampa;
- Aguardar a leitura estabilizar-se, e anotar o valor lido.

Apêndice B

Formulações de acabamento molhado

Neste apêndice serão mostradas as modificações feitas na formulação padrão de acabamento molhado utilizada nos experimentos realizados. A formulação usada como base pode ser encontrada na seção 4.2.1. Em uma primeira parte são apresentadas as formulações para os experimentos de aplicação dos óleos. A seguir são encontradas as formulações utilizadas no estudo das variáveis.

B.1 Formulações de aplicação dos óleos

Abaixo são apresentadas as formulações para cada etapa dos 13 experimentos de aplicação dos óleos.

Tabela B.1: Pré-engraxe e recromagem para os experimentos 1, 2, 3, 4, 8, 9, 10, 11, 12 e 13

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	200	Água		35	
	0,50	Tensoativo (Diamoll EPN) 1:10	20		
		ESGOTAR			
Pré-engraxe e recromagem	150	Água		35	
	2,0	Óleo D (Catalix LG-BR) 1:5			
	1,5	Óleo E (Derminol FSA-CL conc.) 1:5			
	3,0	Sulfato de cromo (Chromossal B)	120		

Tabela B.2: Recromagem para os experimentos 5, 6 e 7 (Sem pré-engraxe)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	200	Água		35	
	0,50	Tensoativo (Diamoll EPN) 1:10	20		
		ESGOTAR			
Recromagem	150	Água		35	
	3,0	Sulfato de cromo (Chromossal B)	120		

Tabela B.3: Neutralização para os 13 experimentos

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Neutralização	1,0	Formiato de sódio 1:10			
	1,8	Bicarbonato de sódio 1:10	60		
	2,0	Tanino sintético neutralizante (Tanicor AS6) 1:10	5 min por hora durante a noite		5,5
		ESGOTAR			
Lavagem	300	Água	10	50	
		ESGOTAR			

Tabela B.4: Engraxe para o experimento 1 (mistura, 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	8,0	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	4,0	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	3,0	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	60		

Tabela B.5: Engraxe para os experimentos 2 e 5 (óleo A, 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	17,1	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	60		

Tabela B.6: Engraxe para os experimentos 3 e 6 (óleo B, 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	13,9	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	60		

Tabela B.7: Engraxe para os experimentos 4 e 7 (óleo C, 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	12,3	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	60		

Tabela B.8: Engraxe para o experimento 8 (óleo A, 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	17,1	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	30		

Tabela B.9: Engraxe para o experimento 9 (óleo B, 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	13,9	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	30		

Tabela B.10: Engraxe para o experimento 10 (óleo C, 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	12,3	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	30		

Tabela B.11: Engraxe para o experimento 11 (óleo A, 90 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	17,1	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.12: Engraxe para o experimento 12 (óleo B, 90 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	13,9	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.13: Engraxe para o experimento 13 (óleo C, 90 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	12,3	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.14: Recurtimento, fixação e tingimento para os 13 experimentos

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Recurtimento	50	Água		20	
	2,0	Tanino vegetal (Granofin TA-B) pó	15		
	2,0	Tanino sintético (Sandotan SG) pó	20		
Fixação	0,75	Ácido fórmico	20		
	0,75	Ácido fórmico	30		3,7
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			
Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			
Tingimento	50	Água		20	
	2,0	Auxiliar de tingimento (Coralon OT) pó	5		
	2,0	Corante aniônico (Remacor castanho LF)	60		
	300	Água		60	
	0,75	Ácido fórmico	15		
	0,75	Ácido fórmico	20		
		ESGOTAR			
Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			

B.2 Formulações para o estudo das variáveis do processo

Neste item são apresentadas as formulações correspondentes aos ensaios de aplicação dos óleos.

A Tabela B.15 mostra a formulação de pré-engraxe para os experimentos que foram realizados com o uso do óleo Derminol FSA-CL concentrado. Na Tabela B.16 é encontrada a formulação com o uso do óleo Derminol FSA-CL líquido, corrigida a quantidade.

Tabela B.15: Pré-engraxe e recromagem para os experimentos 1, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 17 e 18

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	200	Água		35	
	0,50	Tensoativo (Diamoll EPN) 1:10	20		
		ESGOTAR			
Pré-engraxe e recromagem	150	Água		35	
	2,0	Óleo D (Catalix LG-BR) 1:5			
	1,5	Óleo E (Derminol FSA-CL conc.) 1:5			
	3,0	Sulfato de cromo (Chromossal B)	120		

Tabela B.16: Pré-engraxe e recromagem para os experimentos 2, 12, 13, 14, 15, 16, 19 e 20

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	200	Água		35	
	0,50	Tensoativo (Diamoll EPN) 1:10	20		
		ESGOTAR			
Pré-engraxe e recromagem	150	Água		35	
	2,0	Óleo D (Catalix LG-BR) 1:5			
	1,9	Óleo E (Derminol FSA-CL líq.) 1:5			
	3,0	Sulfato de cromo (Chromossal B)	120		

As Tabelas B.3, B.4 e B.5 mostram as formulações utilizadas na neutralização, para os diferentes valores de pH.

Tabela B.17: Neutralização para os experimentos 1, 2, 5, 6, 9, 10, 13 e 14 (pH de neutralização = 5,0)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Neutralização	1,0	Formiato de sódio 1:10			
	1,4	Bicarbonato de sódio 1:10	60		
	2,0	Tanino sintético neutralizante (Tanicor AS6) 1:10	5 min por hora durante a noite		5,0
		ESGOTAR			

Tabela B.18: Neutralização para os experimentos 3, 4, 7, 8, 11, 12, 15 e 16 (pH de neutralização = 6,0)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Neutralização	1,0	Formiato de sódio 1:10			
	2,4	Bicarbonato de sódio 1:10	60		
	2,0	Tanino sintético neutralizante (Tanicor AS6) 1:10	5 min por hora durante a noite		6,0
		ESGOTAR			

Tabela B.19: Neutralização para os experimentos 17, 18, 19 e 20 (pH de neutralização = 5,5)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Neutralização	1,0	Formiato de sódio 1:10			
	2,1	Bicarbonato de sódio 1:10	60		
	2,0	Tanino sintético neutralizante (Tanicor AS6) 1:10	5 min por hora durante a noite		5,5
		ESGOTAR			

Tabela B.20: Engraxe para os experimentos 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 e 15 (temperatura = 25°C)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	300	Água	10	25	
		ESGOTAR			
Engraxe	100	Água		25	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	8,0	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	4,0	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	3,0	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.21: Engraxe para os experimentos 2, 4, 6, 8, 10, 12, 14 e 16 (temperatura = 50°C)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	300	Água	10	50	
		ESGOTAR			
Engraxe	100	Água		50	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	8,0	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	4,0	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	3,0	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.22: Engraxe para os experimentos 17, 18, 19 e 20 (temperatura = 37,5°C)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Lavagem	300	Água	10	35	
		ESGOTAR			
Engraxe	100	Água		37,5	
	5,0	Recurtente polimérico (Tergotan PMB)	15		
	8,0	Óleo A (Derminol RBR-BR) 1:5			
	4,0	Óleo B (Derminol CFS-BR) 1:5			
	3,0	Óleo C (Derminol NLB-BR) 1:5			
	0,50	Dipropilenoglicol 1:5			
	0,10	Fungicida (Preventol WB) 1:5	90		

Tabela B.23: Recurtimento para os 20 experimentos

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Recurtimento	50	Água		20	
	2,0	Tanino vegetal (Granofin TA-B) pó	15		
	2,0	Tanino sintético (Sandotan SG) pó	20		

Tabela B.24: Fixação para os experimentos 1 e 2 (pH fix = 3,5; tempo fix = 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,75	Ácido fórmico	15		
	0,75	Ácido fórmico	30		3,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.25: Fixação para os experimentos 3 e 4 (pH fix = 3,5; tempo fix = 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	1,0	Ácido fórmico	15		
	1,0	Ácido fórmico	30		3,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.26: Fixação para os experimentos 5 e 6 (pH fix = 4,5; tempo fix = 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,2	Ácido fórmico	15		
	0,2	Ácido fórmico	30		4,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.27: Fixação para os experimentos 7 e 8 (pH fix = 4,5; tempo fix = 30 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,35	Ácido fórmico	15		
	0,35	Ácido fórmico	30		4,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.28: Fixação para os experimentos 9 e 10 (pH fix = 3,5; tempo fix = 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,75	Ácido fórmico	15		
	0,75	Ácido fórmico	60		3,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.29: Fixação para os experimentos 11 e 12 (pH fix = 3,5; tempo fix = 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	1,0	Ácido fórmico	15		
	1,0	Ácido fórmico	60		3,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.30: Fixação para os experimentos 13 e 14 (pH fix = 4,5; tempo fix = 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,2	Ácido fórmico	15		
	0,2	Ácido fórmico	60		4,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.31: Fixação para os experimentos 15 e 16 (pH fix = 4,5; tempo fix = 60 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,35	Ácido fórmico	15		
	0,35	Ácido fórmico	60		4,5
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.32: Fixação para os experimentos 17, 18, 19 e 20 (pH fix = 4,0; tempo fix = 45 min)

<i>Etapa</i>	<i>%</i>	<i>Produtos</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>pH</i>
Fixação	0,4	Ácido fórmico	15		
	0,4	Ácido fórmico	45		4,0
		ESGOTAR (retirada amostra do banho)			

Tabela B.33: Tingimento para os 20 experimentos

Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			
Tingimento	50	Água		20	
	2,0	Auxiliar de tingimento (Coralon OT) pó	5		
	2,0	Corante aniônico (Remacor castanho LF)	60		
	300	Água		60	
	0,75	Ácido fórmico	15		
	0,75	Ácido fórmico	20		
		ESGOTAR			
Lavagem	300	Água	10	20	
		ESGOTAR			

Apêndice C

Análise Estatística

Para os cálculos estatísticos de significância e efeitos das variáveis de processo no engraxe de couros, foi desenvolvida uma rotina de cálculos em MATLAB, conforme abaixo:

```
%*****  
% Efeitos das variáveis de processo no engraxe  
%*****  
  
% x1=Temperatura  
% x2=pH neutralização  
% x3=pH fixação  
% x4=Tempo de fixação  
  
%Matriz M dos coeficientes de contraste:  
i=[1:16]';  
k=4; % Número de fatores  
M(:,1)=ones(2^k,1);  
M(:,2)=(-1).^ceil(i/(2)^(1-1)); %x1  
M(:,3)=(-1).^ceil(i/(2)^(2-1)); %x2  
M(:,4)=(-1).^ceil(i/(2)^(3-1)); %x3  
M(:,5)=(-1).^ceil(i/(2)^(4-1)); %x4  
M(:,6)=M(:,2).*M(:,3); %x1x2  
M(:,7)=M(:,2).*M(:,4); %x1x3  
M(:,8)=M(:,2).*M(:,5); %x1x4  
M(:,9)=M(:,3).*M(:,4); %x2x3  
M(:,10)=M(:,3).*M(:,5); %x2x4  
M(:,11)=M(:,4).*M(:,5); %x3x4  
M(:,12)=M(:,2).*M(:,3).*M(:,4); %x1x2x3  
M(:,13)=M(:,2).*M(:,3).*M(:,5); %x1x2x4  
M(:,14)=M(:,2).*M(:,4).*M(:,5); %x1x3x4  
M(:,15)=M(:,3).*M(:,4).*M(:,5); %x2x3x4  
M(:,16)=M(:,2).*M(:,3).*M(:,4).*M(:,5); %x1x2x3x4  
  
%Vetor dos resultados: colocar os resultados dos experimentos  
de 1 a 16  
  
y=[12.5  
1.65  
11.883  
3.958  
15.215  
5.669  
21.285
```

```

6.506
6.646
1.664
10.03
1.981
22.439
7.5
18.461
6.812];

```

```

% Vetor das repetições: colocar os resultados dos experimentos
de 17 a 20

```

```

yr=[12.547
8.79
14.379
11.133];

```

```

%Matriz dos contrastes a partir de y:
C=M'*y;

```

```

%os valores da 1ª coluna de C são referentes à soma dos y
SOMAy=C(1);
C=C(2:end);

```

```

%Cálculo do SQG (soma dos quadrados):
rg=1;
SQG=(rg*(C).^2)/(2^k);

```

```

%cálculo do SQR (soma dos quadrados dos resíduos):
SQR=sum((mean(yr)-yr).^2);
rr=4;          %Número de repetições
Vr=rr-1;      %Grau de liberdade de SQR

```

```

m=2;          %número de níveis
Vg=m-1;      %Grau de liberdade de SQG
sigma2g=SQG/Vg; %Variância entre os grupos
sigma2r=SQR/Vr; %Variância dos resíduos

```

```

%*****
% ANOVA, teste F
%*****
Fcalc=sigma2g./sigma2r
alfa=0.95; %Grau de confiança
Ftab=finv(alfa,Vg,Vr)

```

```

%Se Fcalc for maior que Ftab, é significativo

```

```

% Cálculo dos efeitos:

```

```

EF=C/(2^(k-1));

```

Apêndice D

Dados experimentais

A seguir são encontrados os valores obtidos nas análises, que foram apresentados apenas em forma de gráficos.

D.1 Experimentos de aplicação dos óleos

Nas tabelas seguintes, são apresentados os resultados das análises químicas e dos ensaios de resistência físico-mecânica referentes aos experimentos de aplicação dos óleos.

D.1.1 Extraíveis em diclorometano

As análises de extraíveis em diclorometano, nos couros, foram realizadas em triplicata.

Tabela D.1: Extraíveis em diclorometano

<i>Óleo</i>	<i>Tempo/Pré-engraxe</i>	<i>Extraíveis em DCM (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Mistura	-	9,56	0,797
A	30 min	4,08	0,248
B	30 min	8,35	0,276
C	30 min	10,29	0,247
A	60 min	4,76	0,039
B	60 min	10,01	0,029
C	60 min	10,38	0,015
A	90 min	7,49	0,082
B	90 min	9,44	0,047
C	90 min	11,32	0,247
A	Sem PE	4,25	0,086
B	Sem PE	6,79	0,086
C	Sem PE	7,42	0,154

D.1.2 Resistência físico-mecânica

Os ensaios de resistência físico-mecânica foram realizados em triplicata.

Tabela D.2: Tensão de ruptura

<i>Óleo</i>	<i>Pré-engraxe</i>	<i>Tensão de ruptura paralela (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Tensão de ruptura perpendicular (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	Sem PE	23,02	2,192	19,21	0,575
B	Sem PE	10,71	1,131	15,01	0,766
C	Sem PE	14,91	0,772	10,24	0,426
A	Com PE	14,43	1,466	16,40	1,058
B	Com PE	14,33	0,182	13,78	0,871
C	Com PE	17,88	2,188	17,81	1,305

Tabela D.3: Alongamento na ruptura

<i>Óleo</i>	<i>Pré-engraxe</i>	<i>Alongamento paralela (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Alongamento perpendicular (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	Sem PE	38,34	3,019	39,31	3,983
B	Sem PE	27,50	1,581	34,23	11,695
C	Sem PE	32,78	3,599	37,73	0,031
A	Com PE	29,82	1,629	39,16	1,19
B	Com PE	27,97	0,61	31,39	6,783
C	Com PE	48,75	2,598	48,68	4,359

Tabela D.4: Resistência ao rasgamento progressivo

<i>Óleo</i>	<i>Pré-engraxe</i>	<i>Rasgamento paralela (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Rasgamento perpendicular (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
A	Sem PE	115,64	5,402	102,31	4,901
B	Sem PE	68,28	1,611	75,14	1,577
C	Sem PE	57,73	4,938	67,06	5,270
A	Com PE	91,52	2,064	83,28	1,585
B	Com PE	72,94	1,199	72,41	0,470
C	Com PE	96,56	2,989	110,49	5,270

D.1.3 Concentração de óleo nos banhos residuais

As análises de concentração de óleo nos banhos residuais foram realizadas em duplicata.

Tabela D.5: Concentração de óleo nos banhos residuais

<i>Óleo</i>	<i>Tempo/Pré-engraxe</i>	<i>Concentração de óleo (g/L)</i>	<i>Desvio padrão</i>
Mistura	-	6,33	0,154
A	30 min	8,50	0,131
B	30 min	8,44	1,046
C	30 min	7,15	0,477
A	60 min	6,70	0,510
B	60 min	7,42	0,413
C	60 min	6,31	0,404
A	90 min	5,67	0,832
B	90 min	6,01	0,138
C	90 min	5,56	0,311

D.1.4 DQO dos banhos residuais

Tabela D.6: DQO dos banhos residuais

<i>Óleo</i>	<i>Tempo/Pré-engraxe</i>	<i>DQO (ppm)</i>
Mistura	-	23647
A	30 min	44430
B	30 min	41087
C	30 min	28165
A	60 min	41836
B	60 min	38412
C	60 min	27755
A	90 min	33993
B	90 min	30560
C	90 min	22924
A	Sem PE	33294
B	Sem PE	40196
C	Sem PE	25007

D.2 Estudo das variáveis do processo de engraxe

D.2.1 Resistência físico-mecânica das amostras após pré-engraxe

Abaixo são apresentados os valores dos ensaios de resistência físico-mecânica para as amostras retiradas após a neutralização, para os 20 experimentos de estudo das variáveis do processo. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela D.7: Tensão de ruptura

<i>Experimento</i>	<i>Tensão de ruptura paralela (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Tensão de ruptura perpendicular (N/mm²)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	19,85	0,500	23,83	1,607
2	9,01	0,614	14,29	0,994
3	10,69	1,467	10,25	0,751
4	16,73	1,541	13,13	0,544
5	25,79	3,833	17,52	1,928
6	27,13	2,778	17,55	1,269
7	17,89	0,957	23,77	0,071
8	15,72	2,473	16,53	1,252
9	26,42	0,879	21,19	1,966
10	25,18	2,503	32,53	2,666
11	31,65	2,065	28,94	2,300
12	11,25	1,426	9,33	0,506
13	17,39	1,602	19,72	1,036
14	20,52	1,928	18,54	3,530
15	13,03	0,469	22,66	3,533
16	16,42	0,883	22,77	0,589
17	22,11	3,444	12,64	1,437
18	25,32	0,873	20,89	3,426
19	27,69	4,040	38,29	3,280
20	23,59	3,925	17,29	0,250

D.8: Alongamento na ruptura

<i>Experimento</i>	<i>Alongamento paralela (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Alongamento perpendicular (%)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	63,43	1,646	42,37	1,888
2	72,50	1,315	53,24	4,773
3	62,28	4,139	76,20	1,386
4	62,87	1,358	54,86	2,967
5	68,34	4,094	71,59	3,181
6	57,85	1,812	60,14	4,469
7	58,24	4,137	72,95	4,910
8	50,55	4,487	62,41	4,829
9	73,40	1,784	70,45	4,511
10	66,22	4,207	49,67	0,438
11	57,60	1,400	50,55	4,825
12	45,19	2,015	63,91	2,821
13	55,61	4,052	54,55	4,736
14	53,03	3,090	65,60	4,986
15	65,82	4,777	67,55	4,286
16	66,90	0,615	52,11	3,060
17	62,44	0,417	73,57	1,909
18	51,08	4,412	58,72	4,377
19	90,33	4,197	50,75	4,223
20	32,65	0,126	78,88	4,688

Tabela D.9: Resistência o rasgamento progressivo

<i>Experimento</i>	<i>Rasgamento paralela (N/mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>	<i>Rasgamento perpendicular (N/mm)</i>	<i>Desvio padrão</i>
1	69,97	3,879	66,65	2,235
2	38,19	0,257	57,37	3,359
3	48,25	4,424	39,11	4,083
4	40,69	1,471	39,52	3,212
5	68,74	2,562	83,69	0,867
6	72,16	0,764	71,82	2,397
7	68,24	2,856	57,19	0,925
8	59,96	2,806	51,77	0,910
9	66,07	1,278	75,17	1,294
10	92,34	4,641	72,42	4,520
11	90,16	3,428	77,56	1,835
12	41,73	2,758	46,79	0,122
13	54,83	0,299	52,25	1,353
14	57,81	1,148	70,89	3,719
15	57,93	0,369	57,65	1,453
16	56	1,801	60,37	1,482
17	46,2	2,604	68,22	3,021
18	60,58	2,002	69,78	2,181
19	70,54	0,868	66,47	0,877
20	59,24	2,505	49,23	1,164