

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE  
ENGENHARIA INDUSTRIAL QUÍMICA  
HABILITAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE MATÉRIAS PRIMAS**

**CRISTOFER BURKHARD**

**ÓLEO DE SOJA MODIFICADO: SÍNTESE E ENGRAXE EM COURO**

**NOVO HAMBURGO**

**2009**

**CENTRO UNIVERSITÁRIO FEEVALE**  
**ENGENHARIA INDUSTRIAL QUÍMICA**  
**HABILITAÇÃO DESENVOLVIMENTO DE MATÉRIAS PRIMAS**

**CRISTOFER BURKHARD**

**ÓLEO DE SOJA MODIFICADO: SÍNTESE E ENGRAXE EM COURO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como  
requisito parcial à obtenção do grau de Bacharel em  
Engenharia Industrial Química pelo Centro  
Universitário Feevale

Orientadora Edinea Gonçalves

**NOVO HAMBURGO**

**2009**

## **CRISTOFER BURKHARD**

Trabalho de Conclusão do curso de Engenharia Industrial Química com o título: Óleo de soja modificado: síntese e engraxe em couro, submetido ao corpo docente do Centro Universitário Feevale, como requisito necessário para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Industrial.

Aprovado por:

---

Edinea Gonçalves - Orientadora

---

Izabel Cristina Riegel – Banca examinadora

---

Janete Schneider – Banca examinadora

---

Marco Antônio Siqueira Rodrigues – Banca examinadora

## **AGRADECIMENTOS**

A DyStar Indústria e Comércio de Produtos Químicos por permitir a realização do meu trabalho em suas instalações.

Ao Centro Tecnológico do Couro – SENAI por me auxiliar nos conhecimentos necessários para realização da pesquisa.

A sra. Edinea Terezinha da Rosa Gonçalves por me ajudar na elaboração do trabalho de conclusão.

À sra. Janete Schneider, ex-professora e grande amiga, por me auxiliar nas caracterizações químicas do óleo e lembrar alguns conceitos vistos no SENAI

Aos professores Luciano Farina e Izabel Riegel pelos seus ensinamentos e por serem espelhos de grandes profissionais da área de engenharia.

Ao sr. Luciano Bizachi, por me ensinar muito na minha trajetória profissional e conceder a oportunidade de demonstrar um bom trabalho.

Aos colegas e ex-colega de empresa srs. Dimas Teixeira, Luis Britto, Davi Roza e Jerônimo Brum por sua disposição em me auxiliar e trocar experiências com o intuito de vencermos juntos.

Aos meus familiares e amigos que sempre estiveram comigo, nas horas boas e ruins, trazendo conforto e calor humano.

A todos os colegas e professores que ao longo dos anos contribuíram para minha formação.

*“A vida se expande ou se encolhe de acordo com a nossa coragem”*

*Anais Nin*

## SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	12
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
1.1. PELE.....	14
1.1.1. Epiderme.....	15
1.1.2. Derme.....	15
1.1.3. Hipoderme.....	17
1.1.4. Estrutura química das proteínas.....	18
1.1.5. Estrutura e conformação das proteínas.....	20
1.2. COLAGÊNIO.....	22
1.2.1. Estrutura do colagênio.....	25
1.3. TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO.....	27
1.3.1. Conservação.....	28
1.3.2. Ribeira.....	28
1.3.2.1. Remolho.....	28
1.3.2.2. Depilação e Caleiro.....	29
1.3.2.3. Descarne e divisão.....	31
1.3.2.4. Desencalagem.....	32
1.3.2.5. Purga.....	32
1.3.2.6. Píquel.....	33
1.3.3. Curtimento.....	35
1.4 ENGRAXE DE COUROS.....	40
1.4.1. Matérias primas.....	42
1.4.2. Emulsões.....	43
1.4.3. Modificação de óleos para engraxe de couros.....	44
1.4.3.1. Sulfatação.....	44
1.4.3.2. Sulfitação.....	46

1.4.3.3. Sulfonação.....	48
1.4.3.4. Álcoois graxos sulfatados.....	48
1.4.4. Fixação dos óleos de engraxe.....	49
1.4.5. Emulgadores.....	52
1.4.5.1. O conceito HLB.....	52
1.5. ÓLEO DE SOJA.....	54
1.5.1. Modificações em óleos vegetais.....	56
1.5.2. Custo do óleo de soja.....	57
2. METODOLOGIA.....	60
2.1. MATERIAIS.....	60
2.2. MÉTODOS.....	60
2.2.1 Oxidação e sulfitação do óleo de soja.....	60
2.2.2 Características do óleo.....	67
2.3.3 Aplicação do engraxante em couro.....	67
2.3.3.1 Aplicação em cabeças sem tingimento.....	67
2.3.3.2 Aplicação do óleo em artigo calçado.....	68
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	77
4. CONCLUSÃO.....	85
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	87

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – CORTE HISTOLÓGICO DA PELE. <sup>[1]</sup> .....	18
FIGURA 2 – HIDRÓLISE DA PROTEÍNA. <sup>[1]</sup> .....	19
FIGURA 3 – ESTRUTURA EM ALFA-HÉLICE. <sup>[1]</sup> .....	21
FIGURA 4 – ESTRUTURA EM PALIÇADA (BETA-ESTRUTURA). <sup>[1]</sup> .....	21
FIGURA 5 – REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DO COLAGÊNIO. <sup>[1]</sup> .....	23
FIGURA 6 – GRUPOS AMÍNICO E CARBOXÍLICO ELETRICAMENTE CARREGADOS. <sup>[1]</sup> .....	23
FIGURA 7 – RELAÇÃO ENTRE PH DO MEIO E INTUMESCIMENTO DA PELE. <sup>[1]</sup> .....	24
FIGURA 8 – COLAGÊNIO: HÉLICE TRÍPLICE. <sup>[2]</sup> .....	25
FIGURA 9 – FIBRILA. <sup>[1]</sup> .....	26
FIGURA 10 – FLUXOGRAMA ESQUEMÁTICO DO CURTIMENTO DE COURO. <sup>[4]</sup> .....	27
FIGURA 11 – DISSOLUÇÃO DO SULFETO DE SÓDIO EM ÁGUA. <sup>[5]</sup> .....	30
FIGURA 12 – DISSOLUÇÃO DA QUERATINA. <sup>[5]</sup> .....	30
FIGURA 13 – ATUAÇÃO DO ÁCIDO SOBRE A PROTEÍNA. <sup>[1]</sup> .....	34
FIGURA 14- REAÇÃO DOS SAIS DE CROMO COM A FIBRA DE COLAGÊNIO. <sup>[1]</sup> .....	37
FIGURA 15 – ESTRUTURA OLIFICADA DO CROMO LIGADO À PROTEÍNA. <sup>[1]</sup> .....	38
FIGURA 16 – ESTRUTURA OXOLIFICADA. <sup>[1]</sup> .....	38
FIGURA 17 – REAÇÃO PRINCIPAL SULFATAÇÃO. <sup>[1]</sup> .....	44
FIGURA 18 – ESTERIFICAÇÃO ÓLEO DE RÍCINO. <sup>[1]</sup> .....	45
FIGURA 19 – TRANSFORMAÇÃO DO SULFATO ÁCIDO EM SAL ALCALINO. <sup>[1]</sup> .....	45
FIGURA 20 – EPOXIDAÇÃO DAS LIGAÇÕES DUPLAS DE UM ÓLEO. <sup>[1]</sup> .....	46
FIGURA 21 – SULFITAÇÃO DO ANEL EPOXI DE UM ÓLEO OXIDADO. <sup>[1]</sup> .....	47
FIGURA 22 – REAÇÃO DOS ENGRAXANTES COM A PROTEÍNA. (A) GRUPOS ANIÔNICOS TIPO SO <sub>3</sub> COM GRUPO AMÍNICO DA PELE. (B) GRUPOS CATIÔNICOS DO ÓLEO COM GRUPO CARBOXÍLICO DA PELE. <sup>[8]</sup> .....	50
FIGURA 23 – ADSORÇÃO DE GRUPOS ANIÔNICOS E NÃO IÔNICOS PELO COLAGÊNIO NATIVO. <sup>[7]</sup> .....	51
FIGURA 24 – ESTRUTURA DOS EMULGADORES EM ÁGUA. <sup>[7]</sup> .....	52
FIGURA 25 – CONSTITUIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. <sup>[2]</sup> .....	55
FIGURA 26 – PRODUÇÃO BRASILEIRA E EXPORTAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA ENTRE 1991 E 2001. <sup>[11]</sup> .....	58

FIGURA 27 - ÓLEO DE SOJA REFINADO (ESQUERDA) E OXIDADO (DIREITA).....	61
FIGURA 28 – REATOR DE LABORATÓRIO. ....	61
FIGURA 29 – ÉSTER FORMADO A PARTIR DE ÁLCOOL OLÉICO, ETANOLAMINA E ANIDRIDO MALEICO. ....	62
FIGURA 30 – ADIÇÃO DO ÓLEO DE SOJA AO SISTEMA.....	63
FIGURA 31 – REAÇÃO DE SULFITAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA. ....	64
FIGURA 32 – ÓLEO DE SOJA SULFITADO COM EMULGADOR DISSOLVIDO. ....	64
FIGURA 33 – ADIÇÃO DE ÁGUA PARA CONCENTRAÇÃO FINAL DO ÓLEO DESEJADA. ....	65
FIGURA 34 – RESFRIAMENTO DO ÓLEO DE SOJA SULFITADO.....	66
FIGURA 35 – ÓLEO DE SOJA SULFITADO E PRONTO PARA APLICAÇÃO EM COURO. ....	66
FIGURA 36 – AMOSTRAGEM DE COURO PARA TESTES FÍSICOS (A'). <sup>[1]</sup> .....	71
FIGURA 37 – AMOSTRAGEM PARA TESTES FÍSICOS EM COUROS. <sup>[1]</sup> .....	75
FIGURA 38 – ESGOTAMENTO DOS BANHOS. (ESQUERDA) ÓLEO DE SOJA; (DIREITA) ÓLEO DE PEIXE. ....	80

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – COMPOSIÇÃO QUÍMICA DA PELE VACUM. <sup>[1]</sup> .....	14
TABELA 2 – TG DE DIVERSOS TIPOS DE PELES E COUROS. <sup>[5]</sup> .....	36
TABELA 3 – COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS NO ÓLEO DE SOJA. <sup>[2]</sup> .....	56
TABELA 4 – MODIFICAÇÕES EM ÓLEOS VEGETAIS E ALGUMAS APLICAÇÕES. <sup>[2]</sup> .....	57
TABELA 5 – MÉTODO PARA APLICAÇÃO EM CABEÇAS, SEM TINGIMENTO. ....	69
TABELA 6 – MÉTODO DE APLICAÇÃO EM MEIOS, ARTIGO NAPA CALÇADO .....	73
TABELA 7 – CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE ÓLEO REFINADO E SULFITADO. ....	77
TABELA 8 – CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE SOJA E PEIXE SULFITADOS. ....	78
TABELA 9 – AVALIAÇÃO ORGANOLÉPTICA: CABEÇAS SEM TINGIMENTO. ....	79
TABELA 10 – ENSAIOS EM COUROS ENGRAXADOS: CABEÇAS SEM TINGIMENTO.....	80
TABELA 11 – AVALIAÇÃO ORGANOLÉPTICA: MEIOS IRMÃOS TINGIDOS.....	82
TABELA 12 – ENSAIOS EM COUROS ENGRAXADOS: MEIOS IRMÃOS TINGIDOS. ....	83

## Resumo

Este trabalho apresenta o estudo da modificação de óleo de soja por sulfitação do óleo natural, produzindo óleo emulsionável em água para o uso na indústria do couro. A partir de uma amostra de óleo de soja refinado foram realizados os processos de oxidação e sulfitação. O óleo sulfitado foi então aplicado em couro *wet blue*, empregando-se duas formulações padrões, utilizando como base comparativa um óleo de peixe processado nas mesmas condições. Primeiramente foi feita a aplicação de 15% de cada óleo sobre o peso rebaixado em duas cabeças, provenientes do mesmo couro e avaliadas as suas propriedades organolépticas e físicas. Em seguida, foi desenvolvido um processo padrão para napa calçado e aplicado 9% de cada óleo sobre peso rebaixado em dois meios de um mesmo couro e também avaliado suas propriedades organolépticas e físicas. Nas análises realizadas observou-se a modificação química do óleo pela diminuição do índice de iodo e índice de saponificação, além de ter encontrado  $\text{SO}_3$  orgânico na amostra. Nas avaliações feitas nos couros o óleo de soja apresentou desempenho muito similar ao óleo de peixe, com algumas particularidades como maior solidez à luz, maior elasticidade, melhor resistência no lastômetro e menor solidez ao calor. O produto se apresentou apto ao uso em couros para calçados e a partir de dados mercadológicos observou-se que o mesmo se torna muito promissor pela sua alta oferta mundial e produção local, apresentando baixos custos.

**Palavras chave:** óleo de soja, oxidação, sulfitação, engraxe, couro.

## Abstract

This work presents the study of soybean oil transformation with the sulfitation of natural fat, producing fat liquor for leather industry. With a sample of refined soybean oil, it has done a process of oxidation and sulfitation. The sulfited oil was then applied in wet blue leather with two different formulations comparing with sulfited fish oil processed in same conditions. First of all, the oils were applied using 15% of shave weight in two heads of the same leather and evaluated the sensitive and physics properties offered to the leather. After this, a standart formulation for shoe upper was developed using, for each oil, 9% of shave weight in two half leathers of the same leather. It was evaluated also the sensitive and physics properties offered to the leathers. With the analytical tests of the natural and sulfited oil was possible to determinate the transformation observing the decreasing of iodine index, soapy index and also because it was found organic  $\text{SO}_3$  in the sample. Considering the evaluations of leather, the results were very similar to the sulfited fish oil, with some particularities like better light fastness, higher elasticity, better lastometer resistance and lower heat fastness. By the way, the product presented it self fit and useful for shoe upper leathers and it was possible to observe, with market information, that soybean oil, with your great world offer and local production, presents low costs.

**Palavras chave:** soybean oil, oxidation, sulfitation, leather, physics, cost.

## INTRODUÇÃO

O mercado do couro vem constantemente buscando matérias primas que apresentem uma relação ótima do seu benefício com seu custo. Com os engraxantes, utilizados na lubrificação da fibra do couro, não é diferente. E, além disso, flutuações nos custos a partir da escassez de recursos ou da demanda de outros mercados, torna necessária a pesquisa em busca de novos produtos, mais baratos, eficientes e ambientalmente corretos.

O engraxe é um dos processos mais importantes no longo caminho que a pele percorre até sua transformação em couro. É responsável pela lubrificação interna das fibras, conferindo maciez, toque, suavidade e, por sua vez, necessita de uma série de condições para que produza efeito ótimo. A água é o veículo para todos os produtos que serão distribuídos e fixados na estrutura da pele, por isso, os óleos utilizados no couro geralmente sofrem algum tipo de processo químico que permite a formação de uma emulsão de óleo em água, estável à presença de outros agentes químicos utilizados no processo, como sais, cromo, taninos, etc. Um dos processos mais comuns é o processo de sulfitação, que consiste em inserir uma estrutura sulfonada à cadeia do óleo com a prévia oxidação e posterior reação com bissulfito de sódio. Este processo confere ao óleo possibilidade de emulsão em água, devido ao caráter polar conferido à molécula.<sup>[1]</sup>

O óleo de soja, de origem vegetal e, portanto, renovável, destaca-se devido ao grande volume de produção e à grande oferta mundial. A produção brasileira do grão atingiu no ano de 2008, por volta de 60 milhões de toneladas, com 21,8 milhões de hectares de área plantada. No caso do óleo de soja, o país produz cerca de 6 milhões de toneladas por ano, destinando pouco mais de 13% ao setor de biodiesel. Seu aproveitamento se dá em diversos mercados, mas ainda não está presente na indústria curtidora. O Rio Grande do Sul é o terceiro maior produtor do óleo, sendo superado apenas pelo Mato Grosso e Paraná.<sup>[2]</sup>

No presente trabalho, será apresentado o processo de oxidação e sulfitação de óleo de soja cru refinado e sua aplicação em um engraxe padrão de couro para calçado. Serão avaliadas as propriedades organolépticas e físicas oferecidas ao couro em comparação com óleo de peixe. Este último é altamente difundido na cadeia curtidora, mas atualmente vem sofrendo com as flutuações do mercado e possível escassez no futuro, abrindo oportunidades para outras matérias primas que possam eventualmente apresentar melhor custo benefício. Também será apresentado uma prospecção do seu custo, verificando a possibilidade de uso deste como engraxante de couros.

## 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 1.1. PELE

Com o nome de pele designamos o tegumento externo, resistente e elástico, que envolve o corpo dos animais e apresenta muitas funções fisiológicas. Uma de suas principais funções é a de regular e manter constante a temperatura do corpo que cobre. A função de termorregulação é efetuada por meio das glândulas sebáceas e sudoríparas. Com o aumento da temperatura entram em funcionamento as glândulas sudoríparas, favorecendo, pela evaporação de água, a perda de calor. Com a diminuição da temperatura, as glândulas sebáceas reagem e podem cobrir a pele com óleo, reduzindo desta maneira a perda de calor.<sup>[1]</sup>

Funcionando como um filtro de radiação, evita a destruição dos tecidos subjacentes pela ação dos raios solares. A pele possui terminações nervosas, responsáveis pela recepção de estímulos sensoriais, como calor, frio, etc. Apresenta ainda função de excreção e protege contra a invasão de bactérias e agentes exteriores.<sup>[1]</sup>

Sua composição química média expressa grande quantidade de água presente e demais substâncias não fibrosas, sem real valor para o curtidor, conforme tabela 1:

**Tabela 1 – Composição química da pele vacum.<sup>[1]</sup>**

Água	61%
Lipídios	2%
Proteínas	35%
Substâncias minerais	1%
Outras substâncias	1%

A pele animal pode ser dividida em três partes: superior, intermediária e inferior - epiderme, derme e hipoderme, respectivamente.<sup>[1]</sup>

### **1.1.1. Epiderme**

Constitui pequena porcentagem da espessura da pele e é constituída por camadas superpostas. As camadas mais próximas à derme são constituídas por células cheias de vitalidade, recebendo material de sustento da derme. Estas células desenvolvem-se e se subdividem. As células mais velhas são continuamente empurradas para cima, para longe da alimentação. Ao se afastarem da derme, vão perdendo a sua capacidade de reprodução. Paralelamente, ocorre uma série de modificações que terminam com a completa queratinização das células.<sup>[1]</sup>

O principal componente da epiderme é a queratina, enquanto que o principal constituinte da derme é o colagênio. A queratina e o colagênio são proteínas de composição diferente e o seu comportamento com os agentes depilantes difere: enquanto a queratina é destruída, o colagênio permanece intacto. Assim, na operação de depilação temos a destruição da epiderme, enquanto a derme permanece intacta. Dada a necessidade de remover a epiderme antes do curtimento, a diferença de composição química das duas camadas tem grande importância. Todo sistema epidérmico então, incluindo a epiderme propriamente dita, os pêlos, as glândulas sudoríparas e sebáceas, é removido nas operações de ribeira.<sup>[1],[3]</sup>

### **1.1.2. Derme**

É a parte mais importante para o curtidor, por se tratar da camada constituinte da pele que será transformada em couro. A hipoderme e a epiderme são previamente eliminadas nas operações que antecedem a operação de curtimento propriamente dita.<sup>[1],[3]</sup>

A derme é constituída de duas camadas: superior e inferior.<sup>[1],[3]</sup>

A camada superior está, assim por dizer, penetrada por glândulas sebáceas e sudoríparas, juntamente com os folículos pilosos. Esta camada é também denominada de camada termostática (flor), por apresentar o sistema responsável pela regulação da temperatura do corpo animal. O limite inferior da camada termostática é dado pela porção mais profunda dos folículos pilosos. A camada inferior é denominada camada reticular, por apresentar um entrelaçamento de fibras colágenas, com aparência de rede. A principal proteína constituinte de ambas as camadas é o colagênio, porém as fibras que constituem a camada superior são mais finas e menores.<sup>[1],[3]</sup>

As células associadas com a formação das fibras colágenas são chamadas fibroblastos. As fibrilas individuais são, portanto, o produto destas células. Durante o período de crescimento do animal, os fibroblastos deslocam-se através da pele, secretando ao longo de sua trajetória uma substância amorfa, que posteriormente é transformada numa fibrila. Ainda no crescimento do animal, cada fibra recebe adições de fibrilas pela ação dos fibroblastos que migram. Assim, uma simples fibra é constituída de inúmeras fibrilas.<sup>[1]</sup>

Na derme, os feixes de fibras colágenas dispõem-se em todos sentidos e direções. Quando a pele se encontra recobrindo o animal, estes feixes de fibras, por assim dizer, estão envolvidos por um material interfibrilar, constituído por proteínas globulares. Após a retirada da pele do animal (esfola), o material interfibrilar endurece, cimentando todos os feixes de fibras entre si. O que interessa diretamente aos curtidores são os tecidos fibrosos e não a substância de cimentação. Então, a função das operações que antecedem o curtimento propriamente dito, é justamente remover, além da hipoderme, epiderme e materiais acessórios, todo este material de cimentação, constituído de proteínas degradadas. Esta operação de remoção do material interfibrilar começa no remolho, continua com o caleiro e é completada na purga.<sup>[1],[3]</sup>

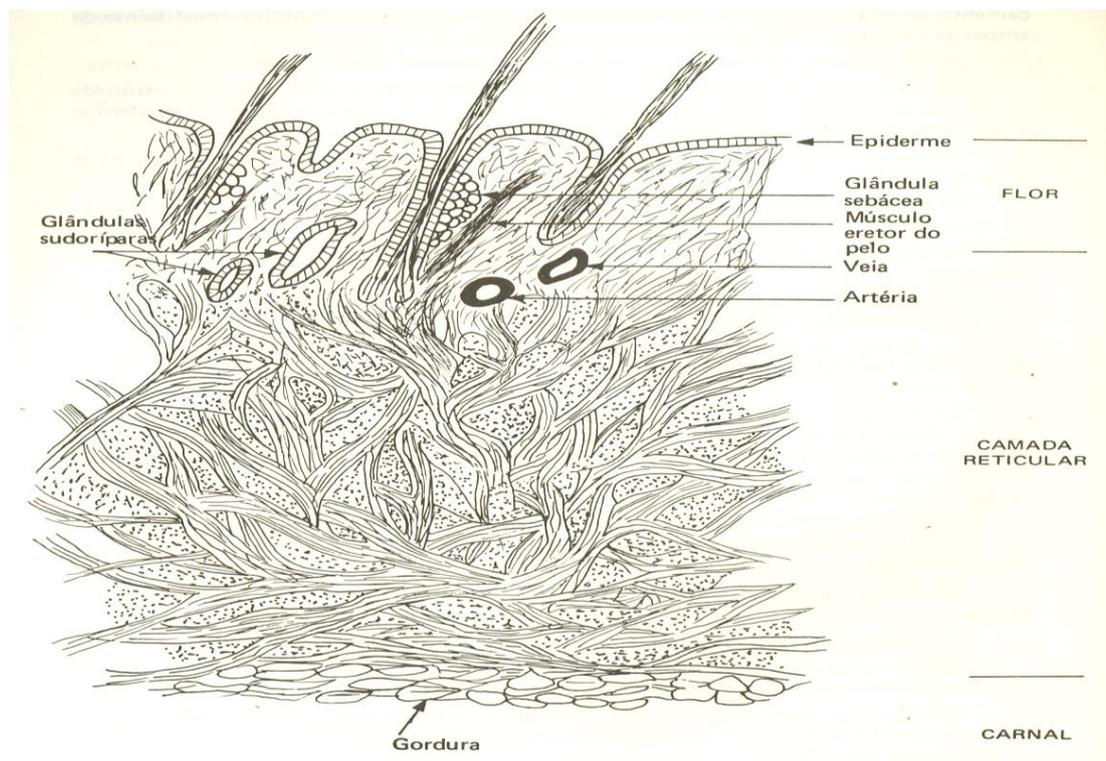
Com a operação de curtimento, a pele é transformada em material imputrescível, denominado couro. As propriedades deste couro são atribuídas ao formidável entrelaçamento da estrutura fibrosa, que é mais ou menos preservada, tal como existia na pele.<sup>[1],[3]</sup>

### **1.1.3. Hipoderme**

A hipoderme ou tecido celular subcutâneo não é considerada, num sentido restrito, como constituinte da pele. É mais um meio de união desta com os tecidos e órgãos que recobre.<sup>[1]</sup>

Quando a pele é removida da carcaça, parte do tecido permanece ligado a ela, juntamente com quantidades variáveis de tecido adiposo, tecido conectivo amarelo, vasos sanguíneos, nervos e músculos. Todos estes tecidos combinados constituem a “carne”, na terminologia do curtume, e esta é removida previamente na operação mecânica de descarne, efetuada antes do curtimento.<sup>[1]</sup>

A Figura 1 apresenta as estruturas citadas:

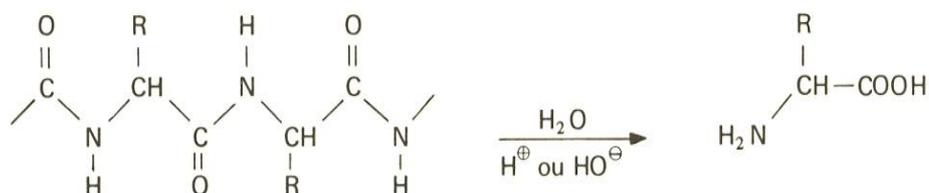


**Figura 1 – Corte histológico da pele.<sup>[1]</sup>**

#### 1.1.4. Estrutura química das proteínas

Todas as proteínas, como queratina, colagênio, etc; são essencialmente constituídas de alfa-aminoácidos  $\text{NH}_2\text{-CHR-COOH}$ , unidos pela reação entre o grupo carboxila de um e o grupo amino de outro, com eliminação de água e formação de ligação peptídica.<sup>[1]</sup>

Com a hidrólise, que poderá ser efetuada pela ação de ácidos, bases ou enzimas, estas cadeias peptídicas são rompidas, dando lugar aos aminoácidos (Figura 2).<sup>[1]</sup>



**Figura 2 – Hidrólise da proteína.**<sup>[1]</sup>

As interações entre as cadeias polipeptídicas podem ter lugar através de ligações covalentes, por ligações iônicas, por ligações hidrogeniônicas e por forças de van der Waals.<sup>[1]</sup>

Ligações covalentes: podemos incluir dentro deste grupo a ligação dissulfeto (-S-S-), a ligação amídica (-CO-NH-) e a ligação (-COO-CH<sub>2</sub>-).<sup>[1]</sup>

Ligações iônicas: muitas cadeias laterais ligadas à cadeia polipeptídica apresentam grupos ácidos e básicos. Existe então a possibilidade de ligação iônica entre cadeias vizinhas contendo grupos polares. O maior número de ligações deste tipo ocorre no ponto isoelétrico das proteínas. Com o afastamento do ponto isoelétrico, diminui o número de ligações iônicas, que são restritas às proteínas fibrosas, sendo, de menor importância no caso das proteínas globulares.<sup>[1]</sup>

Ligações hidrogeniônicas: as ligações hidrogeniônicas resultam do partilhamento do átomo de hidrogênio, entre dois átomos eletronegativos. As ligações de hidrogênio podem manter unidos os agregados de cadeias e apresentam caráter essencialmente eletrostático.<sup>[1]</sup>

Forças de van der Waals: estas forças são bastante fracas em relação as anteriores, resultando da atração residual provocada pela polarização, em

decorrência da aproximação de dois átomos. Embora as forças postas em jogo sejam fracas, a contribuição total de tais ligações para a estabilidade de dada estrutura, pode ser considerável.<sup>[1]</sup>

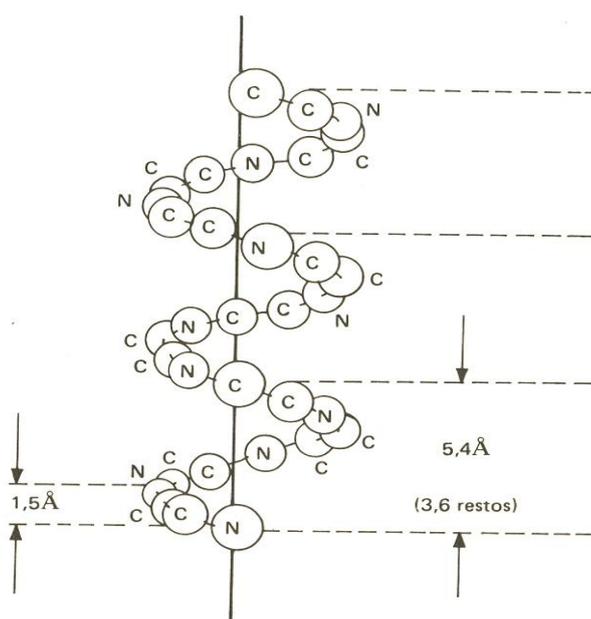
### 1.1.5. Estrutura e conformação das proteínas

Como dito anteriormente, as proteínas são constituídas por uma ou mais moléculas polipeptídicas, as quais podem ser iguais ou diferentes. Quanto à organização estrutural, são reconhecidos diferentes níveis, os quais são abaixo apresentados.

Estrutura primária (microestrutura): a cadeia polipeptídica de cada proteína apresenta uma seqüência de resíduos aminoácidos característica. Esta seqüência é dada pelo tipo, quantidade e disposição dos aminoácidos na cadeia, constituindo a estrutura primária.<sup>[1]</sup>

Estrutura secundária (conformação): a estrutura secundária diz respeito ao arranjo, no espaço da cadeia polipeptídica, ao longo de uma direção. Diversos tipos de estruturas foram propostos e, entre os principais, estão a  $\alpha$ -hélice, a  $\beta$ -estrutura, a estrutura típica do colagênio e a estrutura casual (*random coil*).<sup>[1]</sup>

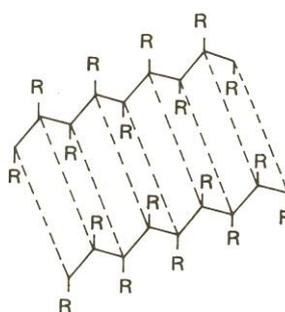
Na estrutura  $\alpha$ -hélice admite-se que a molécula forma um espiral, ao longo de um eixo imaginário, conforme é mostrado na Figura 3. A conformação resulta das pontes de hidrogênio, entre os grupos -CO- e -NH- das ligações peptídicas dos passos adjacentes da mesma cadeia polipeptídica.<sup>[1]</sup>



**Figura 3 – Estrutura em alfa-hélice.**<sup>[1]</sup>

As cadeias laterais são orientadas para fora e este tipo de estrutura pode ser apresentado pelas proteínas globulares, bem como pelas proteínas fibrosas.<sup>[1]</sup>

Quanto à estrutura beta (Figura 4), as cadeias são alinhadas próximas umas das outras, ocorrendo a estabilização por pontes de hidrogênio intermolecular. As cadeias laterais são dispostas acima e abaixo do plano.<sup>[1]</sup>



**Figura 4 – Estrutura em paliçada (beta-estrutura).**<sup>[1]</sup>

Estrutura terciária (macroestrutura): esta estrutura é apresentada por proteínas globulares (proteínas solúveis em água em maior ou menor grau, formando soluções coloidais) e resulta da interação dos grupos das cadeias laterais dos aminoácidos constituintes. A  $\alpha$ -hélice pode dobrar-se ou enovelar-se. A estabilização do enovelamento e dobramento resulta da interação de ligações de hidrogênio, por ligações não polares intermoleculares e por ligações de van der Waals.<sup>[1]</sup>

Estrutura quaternária: as cadeias polipeptídicas constituintes de uma proteína podem se associar para formar estruturas maiores. A associação envolve interações não covalentes entre cadeias polipeptídicas. Tais interações, pelo fato de serem relativamente fracas, podem facilmente sofrer modificações. Nestas estruturas, cada cadeia polipeptídica é denominada sub-unidade.<sup>[1]</sup>

## 1.2. COLAGÊNIO

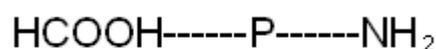
O colagênio é um tipo de proteína fibrosa e é a que mais interessa ao curtidor. A queratina e as proteínas globulares são eliminadas nos processos de ribeira, constituindo o colagênio a principal estrutura que reagirá com os produtos químicos para a transformação da pele em couro, atendendo às exigências do mercado e do artigo correspondente.<sup>[1]</sup>

Praticamente 33% da proteína total na pele dos mamíferos é constituída de colagênio. A ocorrência do colagênio não é restrita a animais superiores, é também encontrada em esponjas, sendo uma fibra relativamente resistente a muitas enzimas proteolíticas, incluindo a tripsina e quimotripsina, porém certas bactérias anaeróbias excretam enzimas proteolíticas, capazes de atacar o colagênio nativo. Entre as propriedades mais importantes e características do colagênio, estão sua capacidade de hidratação e intumescimento.<sup>[1]</sup>

O colagênio, a exemplo do que ocorre com as demais proteínas, apresenta caráter anfótero, funcionando como ácido, face às bases, e como base, face aos ácidos. É insolúvel em água, mas pode se dissolver em soluções ácidas ou básicas concentradas e possui a propriedade de absorver e reter grandes quantidades de água, devido à presença de certos grupos polares reativos na molécula, os quais possibilitam a interação com moléculas de água.<sup>[1]</sup>

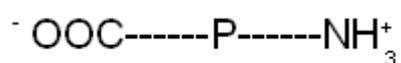
O intumescimento resulta desta associação de moléculas de água, com grupos reativos da molécula do colagênio. Durante o curtimento os grupos reativos reagem com os curtentes, perdendo a capacidade de reter água. Outra característica, é de sua conversão em gelatina, por tratamento com água fervente.<sup>[1]</sup>

A molécula de colagênio pode ser esquematicamente representada como segue na Figura 5.



**Figura 5** – Representação da molécula do colagênio.<sup>[1]</sup>

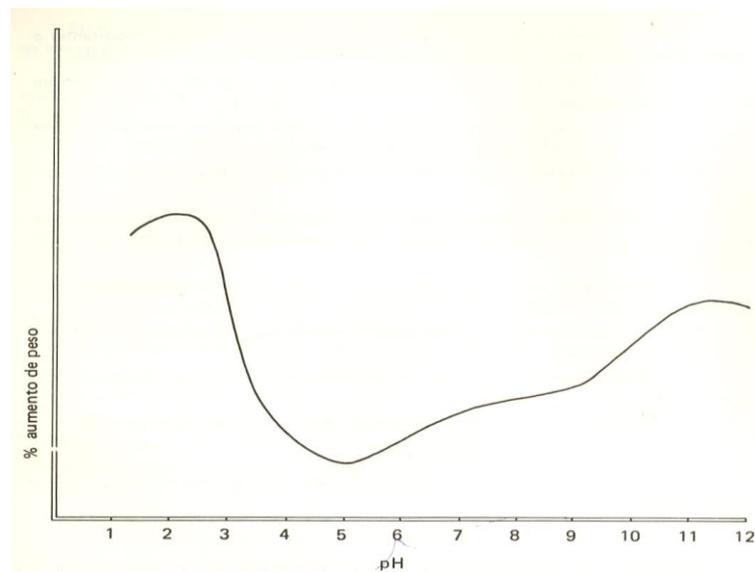
No ponto isoelétrico, os grupos amínico e carboxílico apresentam carga, como mostra a figura 6:



**Figura 6** – Grupos amínico e carboxílico eletricamente carregados.<sup>[1]</sup>

O ponto isoelétrico de uma proteína corresponde ao valor do pH em sua suspensão, no qual não ocorre migração das partículas, quando submetidas à ação de um campo elétrico.<sup>[1]</sup>

No ponto isoelétrico, o colagênio apresenta o menor intumescimento, a menor capacidade de reação com ácidos e bases, e a menor solubilidade. A Figura 7 mostra o grau de intumescimento das peles de acordo com o pH do meio.<sup>[1]</sup>



**Figura 7 –** Relação entre pH do meio e intumescimento da pele.<sup>[1]</sup>

Distinguem-se dois tipos de intumescimento: o liotrópico e o osmótico.

O intumescimento liotrópico é o que ocorre em pH correspondente ao ponto isoelétrico, ou próximo dele. Este poderá ser provocado por certas substâncias neutras. É característica a ocorrência de aumento da espessura, sem diminuição do comprimento das fibras. As peles apresentam-se macias e flácidas; com este tipo de intumescimento, a pele em parte não retorna ao estado primitivo.<sup>[1]</sup>

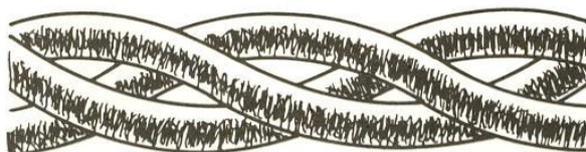
O intumescimento osmótico poderá se verificar pela ação de ácidos ou álcalis diluídos. Neste caso, ocorrem alterações diferentes das que se verificam com o intumescimento anterior. As peles não são flácidas, apresentam turgência e não são brancas, mas translúcidas. Com a eliminação do agente intumescente, a pele retorna ao seu estado primitivo, desaparecendo o intumescimento.<sup>[1]</sup>

As fibras engrossam e diminuem de comprimento. Aqui entram em jogo duas forças; de um lado, a pressão exercida pela água, que pela migração para o interior da estrutura, tende a compensar a diferença de concentração iônica e desenvolve grandes tensões. Por outro lado, a estas tensões, desenvolvidas pela absorção de água, opõem-se as forças de ligação da estrutura.<sup>[1]</sup>

### 1.2.1 Estrutura do colagênio

A estrutura do colagênio apresenta diferentes níveis de organização, sendo uma proteína fibrosa, estrutura primária, secundária, terciária e quaternária.<sup>[1]</sup>

A estrutura terciária, no caso da molécula de colagênio, é composta de três cadeias polipeptídicas dispostas umas ao redor das outras, formando uma hélice tríplice. A molécula apresenta comprimento de 2900Å e diâmetro de 12Å, com massa molar ao redor de 300.000. Cada cadeia polipeptídica forma a sua própria helicoidal (estrutura secundária) dispondo-se ao redor de um eixo comum, para formar a hélice tríplice, conforme mostrado na Figura 8.<sup>[1]</sup>

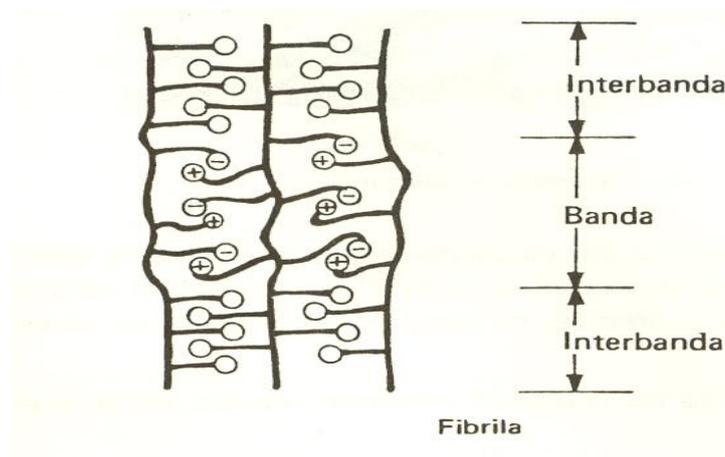


**Figura 8** – Colagênio: hélice tríplice.<sup>[2]</sup>

A estrutura quaternária resulta da agregação de moléculas de colagênio, que dão origem às fibrilas nos espaços extracelulares do tecido conjuntivo. A estrutura quaternária torna-se muito estável com o decorrer do tempo, pelo aumento do número de ligações intermoleculares.<sup>[1]</sup>

Os feixes de fibras podem ser observados com microscopia ótica. Apresentam cerca de 20 microns de espessura e se subdividem em fibrilas com 2 microns de diâmetro. Com o auxílio de microscopia eletrônica, é possível observar os filamentos (2000Å) e as protofibrilas (200Å).<sup>[1]</sup>

As fibrilas apresentam alternadamente bandas claras e escuras, cujo período de repetição é de aproximadamente 640Å. A natureza destas bandas é discutível, porém os dados obtidos com a difração de raios X e a microscopia eletrônica permitiram formular a hipótese de que tais bandas correspondem a zonas polares e apolares. As zonas que apresentam grupos polares seriam amorfas, devido à presença de cadeias laterais longas e a cargas elétricas. As interbandas apresentariam aminoácidos não polares (Figura 9).<sup>[1]</sup>



**Figura 9 – Fibrila.**<sup>[1]</sup>

### 1.3. TRANSFORMAÇÃO DA PELE EM COURO

Após o abate do animal e operação de remoção da pele do seu corpo, conhecida como esfola, esta passa por diversos processos químicos e mecânicos, com o intuito de prepará-la para o recebimento do agente curtente e demais produtos que determinarão as características finais ao couro.

Assim sendo, uma breve citação destes processos será feita afim de entender melhor que mecanismos estarão sendo trabalhados no processo de engraxe, abordado com maior ênfase, de acordo com a proposta da pesquisa. Conforme a figura 10, a pele segue um fluxograma detalhado até a etapa de curtimento:

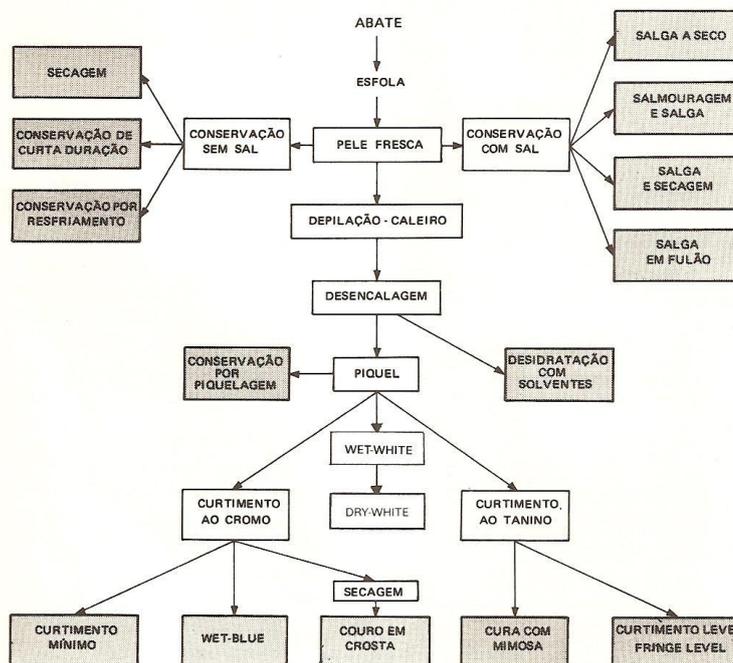


Figura 10 – Fluxograma esquemático do curtimento de couro.<sup>[4]</sup>

### **1.3.1. Conservação**

A partir da pele fresca, a primeira preocupação do curtidor é evitar a sua eventual putrefação com algum tipo de conservação. Os processos mais difundidos na cadeia curtidora partem dos sistemas de salga, salmouragem e secagem, sendo a primeira o principal utilizado no mercado brasileiro.

O sal, cloreto de sódio, baseia-se no efeito de extração da água e de certas proteínas, como albuminas e globulinas, inibindo o desenvolvimento bacteriano e a própria ação enzimática natural da pele.<sup>[1]</sup>

### **1.3.2. Ribeira**

Em um momento seguinte, a pele entra no sistema de ribeira que, no seu curso, prepara as peles para o curtimento propriamente dito.<sup>[4]</sup>

#### **1.3.2.1. Remolho**

O remolho é o primeiro trabalho realizado após a conservação. Nesta operação deve-se lavar a pele buscando seu estado inicial, como se encontrava logo após a esfolação. Além do mais, devem ser eliminados excessos de sangue, gorduras e outras substâncias solúveis. Com o remolho atinge-se, a partir da absorção de água, certo inchamento da estrutura, atingindo aproximadamente 110% do seu peso quando no estado fresco.<sup>[4]</sup>

Com a finalidade de se obter artigos sempre uniformes e partindo do princípio de que a pele possui caracterização química complexa e de característica estrutural diversa, não só de uma para outra como em diferentes regiões dela mesma (flancos, cabeça e culatra), é indispensável que se busque a maior

homogeneização possível dos lotes, classificando-os por peso, procedência, raça, etc.<sup>[5]</sup>

Tecnicamente aqui não ocorrem modificações significativas na estrutura química da pele e a preocupação maior do curtidor é que a água tenha se distribuído da melhor maneira dentro da estrutura fibrosa e que durante o processo não ocorra início de ataque bacteriano. Normalmente o uso de bactericidas é indispensável.<sup>[4]</sup>

#### 1.3.2.2. Depilação e caleiro

Na depilação as peles são submetidas ao efeito dos álcalis; estes devem provocar o desprendimento do pelo, a eliminação da epiderme, um inchamento da estrutura fibrilar, assim como a saponificação parcial da graxa natural da pele. O produto mais usual para este processo é a cal (hidróxido de cálcio). É relevante evidenciar a importância desta operação. Ela é fundamental no trabalho da pele, pois erros em sua condução serão dificilmente remediados nas operações sucessivas.<sup>[4],[5]</sup>

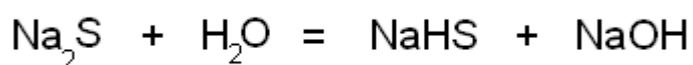
Aqui a alcalinidade é necessária, mas não é proporcional à velocidade de depilação: isto depende da natureza do álcali. Quanto mais elevado o pH final de um caleiro, tanto maior é o intumescimento da derme. A um pH de 11,5, tem-se pouco inchamento e um escasso relaxamento dos feixes fibrosos; pH final entre 12 e 13 favorecem estas características.<sup>[5]</sup>

A temperatura influencia no efeito depilante, sendo ela superior, a depilação também é maior e por isso também aumenta o relaxamento do tecido fibroso. Com um caleiro que incha rapidamente a pele, os ingredientes não conseguem penetrar bem. As fibras sob tensão não são severamente atacadas. O contrário acontece se não há o inchamento.<sup>[5]</sup>

Existem diversas maneiras de se conduzir o processo de depilação, porém o mais comum e usado desde muitos anos é a combinação de hidróxido de cálcio e

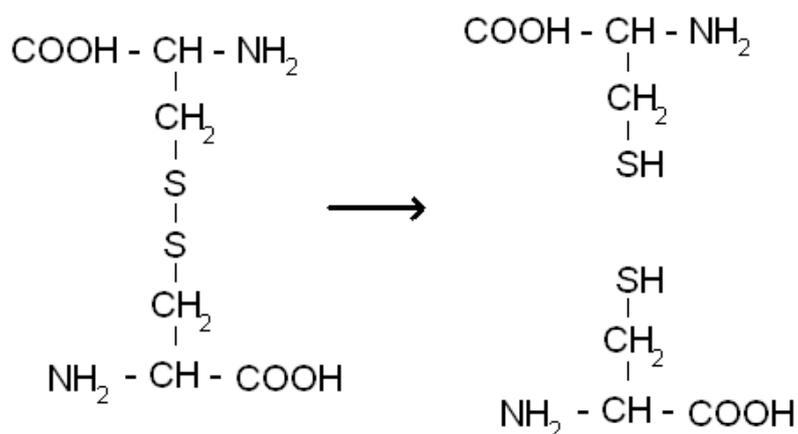
sulfeto de sódio. E é importante a relação de cal e sulfeto: aumentando a cal e reduzindo o sulfeto de sódio tem-se um incremento na separação das fibras. Operando ao contrário tem-se o efeito oposto.<sup>[4],[5]</sup>

O sulfeto de sódio para uso em curtumes se apresenta em escamas de cor rosada e tem um teor de sulfeto de aproximadamente 70-75%. Sua dissolução acontece de acordo com a seguinte reação (Figura 11):<sup>[5]</sup>



**Figura 11** – Dissolução do sulfeto de sódio em água.<sup>[5]</sup>

Quando a pele entra em contato com este banho, em um breve espaço de tempo, há o início da dissolução do pêlo. A primeira fase de tal efeito é que os íons (SH)<sup>-</sup> de um aminoácido sulfurado agem, na molécula que se chama: cistina, transformando-se em cisteína, pela seguinte reação (Figura 12):<sup>[5]</sup>



**Figura 12** – Dissolução da queratina.<sup>[5]</sup>

Assim se estabelece uma primeira modificação na estrutura molecular da queratina, que vem a ser mais suscetível ao ataque dos álcalis. Somado o sulfeto de sódio no processo de caleiro, a alcalinidade aumenta, aumentando por consequência o poder de hidrólise do sistema.<sup>[5]</sup>

### 1.3.2.3. Descarne e divisão

Após o caleiro, com as peles em estado intumescido, é executada a operação de descarne, com a finalidade de eliminar os materiais aderidos ao carnal. A operação é efetuada em máquina de descarnar.<sup>[1],[3]</sup>

A máquina de descarnar apresenta cilindro revestido de borracha, sobre o qual é disposta a pele, durante a execução da operação. Quando em ação, o cilindro referido é acionado de modo a se aproximar do cilindro com as lâminas de corte – lâminas helicoidais – que, pelo movimento da rotação, efetua o descarne.<sup>[1],[3]</sup>

O processo seguinte pode ser o da divisão que consiste em separar a pele em duas camadas ou folhas paralelas à camada flor. De um modo geral se obtém: a camada superficial, ou flor, e a camada inferior, denominada crosta ou raspa.<sup>[1],[3]</sup>

A divisão da pele pode ser efetuada não somente no estado caleirado, como também no estado piquelado ou após o curtimento.<sup>[1],[3]</sup>

A operação consiste em fazer a pele passar entre dois rolos (articulado e transportador), onde entre eles circula uma navalha sem fim de aço. Desta maneira a pele é submetida ao corte.<sup>[1],[3]</sup>

#### 1.3.2.4. Desencalagem

Com a desencalagem eliminam-se da pele as substâncias alcalinas das quais está impregnada: sulfetos, sulfidatos, cal, que estão entre as fibras combinadas sob forma de colagenato de cálcio, sabões de cálcio, ou depositadas entre essas mesmas fibras. Deste modo se leva o pH da pele, que era superior a 12 pelo efeito do caleiro, até um pH de 7,5-8,0, no qual será possível efetuar a operação de purga.<sup>[5]</sup>

A cal não ligada à estrutura pode ser eliminada por lavagem prévia. A cal quimicamente combinada, bem como outros álcalis eventualmente ligados à estrutura protéica, somente podem ser removidos com a utilização de agentes químicos, tais como sais e ácidos.<sup>[1]</sup>

O teor de cal, expresso em CaO na pele em tripa, ou seja, após o caleiro, gira em torno de 0,7%. Em função da quantidade de cal existente na pele é possível calcular a quantidade de agente desencalante empregado. Estes por sua vez são ácidos orgânicos, como, por exemplo, o ácido carboxílico, ou sais, como o sulfato de amônio, cloreto de amônio, etc.<sup>[1],[4]</sup>

O grau de desencalagem se comprova pingando no corte transversal da pele solução de 0,1% do indicador fenolftaleína, o qual tem ponto de viragem no pH 8,2 e varia seu aspecto de incolor (abaixo do ponto de viragem) e rosa (acima do ponto de viragem).<sup>[4]</sup>

#### 1.3.2.5. Purga

A purga, tem como finalidade eliminar os produtos de degradação da queratina, como também resíduos de folículos e de epiderme, de produzir um relaxamento do tecido fibroso da pele, completando assim a ação preparativa do caleiro, e por último render uma flor limpa, lisa e elástica.<sup>[5]</sup>

A operação consiste em tratar as peles com enzimas proteolíticas, provenientes de diferentes fontes. Estas atuam nos materiais de base protéica, como queratina, proteínas globulares, fibroblastos e até mesmo no colagênio. Porém a ação das enzimas é controlada pela sua concentração, tempo, temperatura, etc; e dificilmente acontece o caso delas degradarem de forma significativa o colagênio, comprometendo a estrutura da pele. Em alguns casos utilizam-se em conjunto enzimas do tipo lipase, para auxiliar ainda na remoção de gorduras naturais e elastase, para remoção da elastina.<sup>[1],[5]</sup>

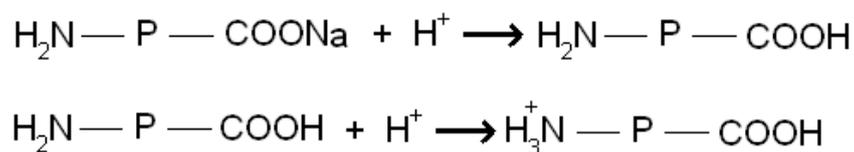
Para avaliação da purga existem alguns métodos práticos desenvolvidos a partir da experiência dos curtidores: prova da permeabilidade do ar, envolvendo ar como uma bolsa, este irá escapar através dos poros da pele; prova da pressão com o dedo, que deve apresentar permanência da impressão digital durante alguns segundos; prova do estado escorregadio, verificando sua característica muito lisa; prova do afrouxamento da rufa, que significa verificar a soltura dos restos de raízes de pêlos ainda presentes na pele.<sup>[1]</sup>

#### 1.3.2.6. Píquel

O píquel é o tratamento das peles purgadas com soluções de ácidos e sais. Este precede imediatamente ao curtimento e é também um bom método de conservação das peles.<sup>[5]</sup>

Sua função básica é preparar as fibras colágenas para uma fácil penetração dos agentes curtentes, porém também serve para eliminar os últimos resíduos de cálcio, que ainda permaneceram na pele, com acidificação e desidratação da fibra.<sup>[1],[5]</sup>

Durante o estágio inicial do processo, o ácido atua sobre a proteína, convertendo-a em composto ácido, de acordo com as reações abaixo apresentadas:<sup>[1]</sup>



**Figura 13** – Atuação do ácido sobre a proteína.<sup>[1]</sup>

O ácido continua a se ligar à proteína, até se estabelecer um equilíbrio.<sup>[1]</sup>

Em meio ácido, certos grupos básicos da proteína se combinam com prótons, resultando cargas positivas na estrutura. O intumescimento é atribuído a estas cargas positivas, que, ao contrário dos íons de sais ou ácidos, não difundem. Isto afeta a distribuição dos íons e deste modo conduz à absorção de água, até ser atingido o equilíbrio. Nesta condição, a proteína apresenta maior concentração em íons do que a solução, apresentando-se intumescida.<sup>[1]</sup>

A adição de cloreto de sódio à solução, reprime o intumescimento por ação osmótica e evita o inchamento irreversível provocado pelo ácido.<sup>[1]</sup>

Para escolher o tipo de pique a seguir, deve se levar em conta o tipo de pele com que se opera, o artigo que se quer obter e o sistema de curtimento que será empregado. Assim se controlará o pH requerido e os auxiliares escolhidos para melhor performance da operação seguinte, o curtimento.<sup>[5]</sup>

### 1.3.3. Curtimento

O curtimento consiste na transformação das peles em material estável e imputrescível. Com ele, ocorre o fenômeno de reticulação, por efeito dos diferentes agentes empregados, aumentando a estabilidade de todo o sistema colágeno, o que pode ser evidenciado pela determinação da temperatura de retração.<sup>[1],[3]</sup>

Existe um grande número de substâncias que podem servir como agentes curtentes e que são utilizadas industrialmente: taninos naturais, taninos sintéticos, sais de cromo, sais de alumínio, sais de zircônio, óleo animal marinho, formaldeído, aldeídos glutáricos, resinas sintéticas.<sup>[5]</sup>

O curtimento confere à pele uma certa resistência hidrotérmica, que será provada por meio do teste TG, que consiste na temperatura de gelatinização ou de retração do couro (ou da pele). Foi demonstrado então que existe uma correlação entre a temperatura cujo couro inicia retração em água (TG), e o grau de curtimento.<sup>[5]</sup>

A TG é muito diversa, de acordo com cada tipo de curtimento executado. A tabela 2, apresenta exemplo de estágios da pele e alguns sistemas de curtimento com sua TG.<sup>[5]</sup>

**Tabela 2 – TG de diversos tipos de peles e couros.**<sup>[5]</sup>

<b>Diversos tipos de pele e couro</b>	<b>Temperatura de gelatinização</b>
Pele fresca	65°C
Pele em tripa ou piquelada	40-50°C
Curtido ao óleo	60-70°C
Curtido com alúmen	65-70°C
Curtido ao vegetal	70-85°C
Curtido ao formaldeído	80-90°C
Curtido ao glutaraldeído	80-90°C
Curtido com sais de zircônio	85-92°C
Curtido com sais de ferro	90-95°C
Curtido com sais de cromo	Cerca de 100°C

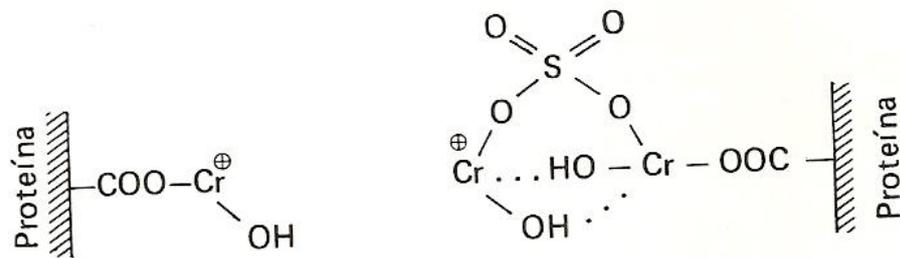
O curtimento com sal básico de cromo é o mais comum, por ser muito econômico, fácil de regular e por permitir de modo ideal o reforço da estrutura da pele. A maioria dos couros curtidos no mundo é processado com sulfato básico de cromo.<sup>[6],[5]</sup>

O início do processo é conduzido de tal maneira que a penetração seja rápida, isto é, com baixa reatividade do sal de cromo para com as fibras.<sup>[1]</sup>

Durante o processamento, quando são modificadas certas condições, tais como adição de água e álcali, ocorrem reações dos sais de cromo com a fibra, bem como alterações nas estruturas dos sais de cromo ligados, o que leva à reticulação.<sup>[1]</sup>

A reticulação se dá junto aos grupos  $-\text{COOH}$  do colagênio, por meio de valências principais, passando por ligações coordenadas.

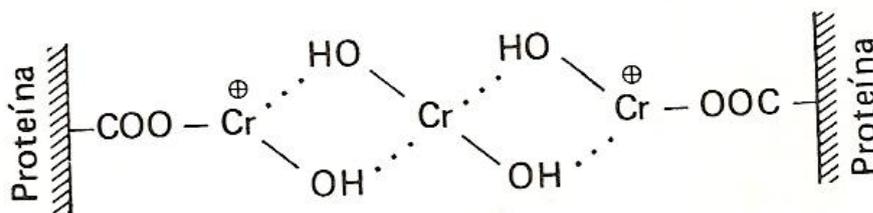
A Figura 14 ilustra a reação dos sais de cromo com os grupos carboxílicos do colagênio:



**Figura 14-** Reação dos sais de cromo com a fibra de colagênio.<sup>[1]</sup>

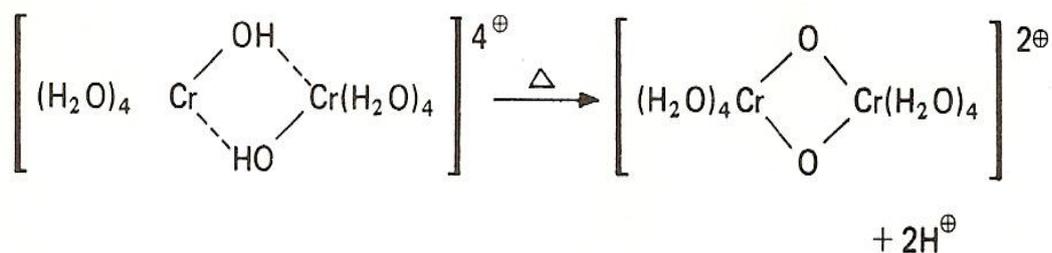
Com a basificação, na adição de álcalis, os grupos sulfato do sal de cromo são substituídos por grupos hidróxi, que aumentam a reatividade do mesmo com a fibra.<sup>[1]</sup>

A olifação ocorre após a basificação, formando ligações coordenadas, ilustradas na Figura 15:



**Figura 15** – Estrutura olificada do cromo ligado à proteína.<sup>[1]</sup>

A partir do aquecimento e/ou envelhecimento dos complexos olificados, com a eliminação dos íons hidrogênio, ocorre então a oxolificação, apresentando ligações de oxigênio entre átomos de cromo (Figura 16).<sup>[1]</sup>



**Figura 16** – Estrutura oxolificada.<sup>[1]</sup>

Os couros curtidos ao cromo apresentam elevada carga catiônica, devido à inserção de cromo na parte aniônica da pele (grupos  $\text{COO}^-$ ). Os grupos amina ficam livres para reagir com outros materiais, preferencialmente de carga aniônica, como, por exemplo, a maioria dos engraxantes.<sup>[3]</sup>

Por esta razão, antes de se fazer o processo de engraxe, os couros devem ser neutralizados, por meio de produtos auxiliares e sem prejuízos das fibras dos couros e da flor, eliminando temporariamente, os ácidos livres presentes e a forte carga catiônica do couro.<sup>[2]</sup>

Da neutralização, depende a penetração das graxas, e, em conseqüência, o toque e a elasticidade do couro, etc. Com a estabilização das cargas catiônicas do couro com adição de agentes alcalinos, o engraxante, normalmente de carga aniônica, tem caminho livre para penetrar na estrutura fibrosa sem reagir com a fibra. Desta maneira, a fixação final, feita com adição de ácidos para liberação das cargas catiônicas do couro após penetração do óleo, ocorre no interior do couro, permitindo a lubrificação das fibras.<sup>[1]</sup>

## 1.4. ENGRAXE DE COUROS

O engraxe constitui uma das operações mais importantes e mais críticas de todo o processo de curtimento. Sua principal finalidade é a de dar maciez ao couro. Com esta operação, as fibras do couro ficam envolvidas pelo material de engraxe, que funciona como lubrificante, evitando a aglutinação das mesmas durante a secagem.<sup>[1]</sup>

Nesta etapa, as características do couro são modificadas; aumenta-se a resistência ao rasgamento e o couro torna-se macio e elástico. De uma maneira geral, também melhoram as características físico-mecânicas.<sup>[1]</sup>

Agentes engraxantes geralmente possuem cadeias de carbono alifáticas. O tamanho destas cadeias, ou número de carbonos, para uma boa lubrificação do couro, por exemplo, é diferente se formos comparar com lubrificantes de fibras têxteis e dependem das propriedades requeridas ao couro que será tratado. Porém não é meramente o tamanho das cadeias que influenciarão, como também os tipos de ramificações, as insaturações, o número de cada tipo de grupo funcional, as hidroxilas, os grupos sulfo ou fosfatos e muitos outros.<sup>[7]</sup>

Engraxantes formulados para a lubrificação de couros curtidos ao cromo contém surfactantes, os emulgadores, os quais têm a propriedade de agir em óleos neutros, emulgando-os. Todas as composições utilizadas são produzidas por fornecedores de óleos que primeiramente selecionam o óleo base no mercado e realizam a síntese de emulgadores adicionais e na correta junção de propriedades, buscam atender às necessidades técnicas de oferecer certas características aos couros: maciez, enchimento, um certo toque graxoso ou seco, uma boa quebra na flor, estabilidade frente à eflorescência de graxa, à luz, ao calor, a sais metálicos e outros eletrólitos.<sup>[7]</sup>

Considerando o número de carbonos de um óleo, a lubrificação apresenta diferentes características. Engraxando com ésteres de cadeia curta, onde ácidos graxos possuem em torno de 12 carbonos em sua cadeia, os resultados são maciez e toque pobres. Substâncias graxas como estas migram demais até as fibrilas e não ficam suficientemente na superfície. Estes couros apresentarão toque seco. Triglicerídeos com número de carbonos entre 14 e 18 e um pequeno número acima de 18 em ácidos graxos são preferencialmente utilizados. Se, entretanto frações de bases de petróleo são utilizados, como o conhecido óleo mineral, usado para modificação de engraxantes, então as cadeias carbônicas apresentam números bem superiores a 18. Estes componentes são apenas de cadeia linear e preferencialmente possuem acima de 20 carbonos.<sup>[7]</sup>

No engraxe, como em outras etapas do processo, há uma série de fatores a serem considerados para se obter determinadas características no produto final. Trabalhando com estes fatores, podem ser obtidos couros mais rígidos ou mais macios, mais elásticos ou menos elásticos, de toque mais seco ou molhado, etc...Portanto, ao elaborar uma fórmula para engraxe, é conveniente fazer um exame completo do trabalho feito e do que se pretende obter, pois o engraxe é uma operação cujo sucesso depende também das etapas que a antecedem e a seguem. Assim, dependendo do que for desejado, será feita uma neutralização mais uniforme, mais profunda ou superficial, pois da desacidificação depende a neutralização das cargas positivas (no caso do curtimento ao cromo), com o que será afetada a capacidade de absorção face a engraxes aniônicos. Por outro lado, o recurtimento também influi sobremodo no engraxe, pois modifica a carga do couro, o que irá facilitar a penetração dos óleos.<sup>[1]</sup>

Modernamente, os engraxes são executados pelo processo de emulsão. Os óleos emulsionados penetram o couro que foi previamente neutralizado e recurtido, devendo ocorrer quebra da emulsão no interior do mesmo. Em geral, a quebra da emulsão e, a conseqüente deposição, se dá nas camadas subjacentes não mais

atingidas pelo recurtimento. Entretanto não deverá haver sobrecarga de gordura na flor, para evitar o desprendimento da mesma (flor solta). Os engraxes são feitos em profundidade, devendo permanecer certa quantidade de gordura superficial, para dar elasticidade à flor.<sup>[1]</sup>

Outro fator importante a ser considerado no exame do engraxe, é a forma de secagem do couro. A distribuição dos óleos no couro seco depende, em grande parte do tipo de secagem.<sup>[1]</sup>

#### **1.4.1. Matérias primas**

A indústria petroleira apresenta produção de óleos com muitas frações de cadeias carbônicas, saturados ou mais ou menos insaturados. Para o engraxe de couro, óleos de cadeia linear são utilizados. Olefinas alfa são produtos secundários da indústria de petróleo e servem como matéria prima para engraxantes. Também produtos oligômeros baseados em etileno e propileno são usados.<sup>[7]</sup>

Óleos e graxas naturais, preferencialmente de animais, mas também de vegetais são os maiores recursos para o desenvolvimento de engraxantes para couro. Óleos de base marinha, como o óleo de peixe, são os de maior importância no mercado de lubrificantes para couro, principalmente quando estamos falando de couros de alta maciez. Outras matérias primas muito utilizadas são: o sebo de boi, porco, lanolina da lã e a linha dos vegetais, como óleo de arroz, girassol, canola, coco, soja, etc.<sup>[3]</sup> Há ainda uma vasta gama de engraxantes de base sintética, cada vez mais presentes no mercado do couro.<sup>[7]</sup>

O uso de matérias primas pelas empresas especializadas em engraxantes parte primeiramente da escolha do tipo de óleo cru, que deve atender as expectativas técnicas requeridas. É necessário buscar um fornecedor que atenda as suas demandas, oferecendo um produto o mais uniforme possível em sua

composição e, o mais importante, entrega de cargas similares sempre. Entende-se que uniformidade de cada lote de centenas de toneladas pode ser garantida apenas em países com indústrias de alto padrão de qualidade e de grandes capacidades. Os próximos pontos verificados são o seu cheiro, que deve ser inexistente ou não apresentar característica desagradável. Em termos de cor, deve ser claro.<sup>[7]</sup>

É uma realidade o fato de que a quantidade e a composição do óleo produzido pelo animal ou planta variam de ano para ano, de acordo com as variações de condições climáticas de cada lugar e de tempos em tempos. Porém estes fatores também podem variar com as condições do processo de prensagem ou extração utilizado. Se uma indústria de óleo compra novas cargas de matéria prima, precisa analisar o grau de variação, verificando sua conformidade, e provar, no processamento do óleo, se este está apto ou não. Em todos os casos estes óleos são modificados quimicamente, porém mesmo estas reações podem responder de maneira diversa, formando diferentes composições. Então se um engraxante de couro é produzido industrialmente, técnicas sofisticadas são necessárias para ajustar as propriedades deste e padronizá-lo.<sup>[7]</sup>

#### **1.4.2. Emulsões**

Os óleos são aplicados ao couro em forma de emulsões, que devem apresentar certa estabilidade, de modo a permitir a penetração dos componentes do engraxe. São então utilizadas emulsões de óleo em água.<sup>[1]</sup>

Ao preparar emulsões, devem ser observados certos aspectos de fundamental importância e que irão influir na operação de engraxe: no trabalho com óleos modificados, como sulfatados, sulfonados ou sulfitados, estes deverão ser adicionados à água, sob agitação e a temperaturas entre 60 e 65°C, caso contrário poderão haver separações. Em caso de uso do óleo cru, este deverá ser incorporado a um óleo modificado, para que este último, junto aos tensoativos ou

emulgadores, faça a ponte entre as regiões apolares do óleo e polares da água, permitindo a mistura.<sup>[1]</sup>

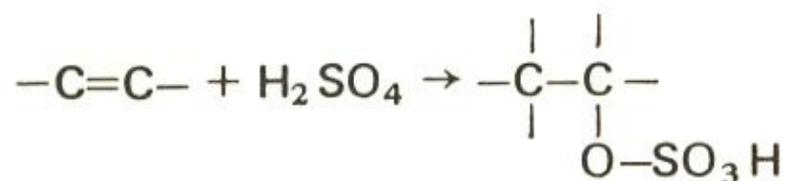
### 1.4.3. Modificação de óleos para engraxe de couros

Todos os tipos de modificações feitas nas graxas e óleos têm a finalidade de aumentar a compatibilidade destes com água. Isto significa criar produtos com propriedades surfactantes.<sup>[7]</sup>

#### 1.4.3.1. Sulfatação

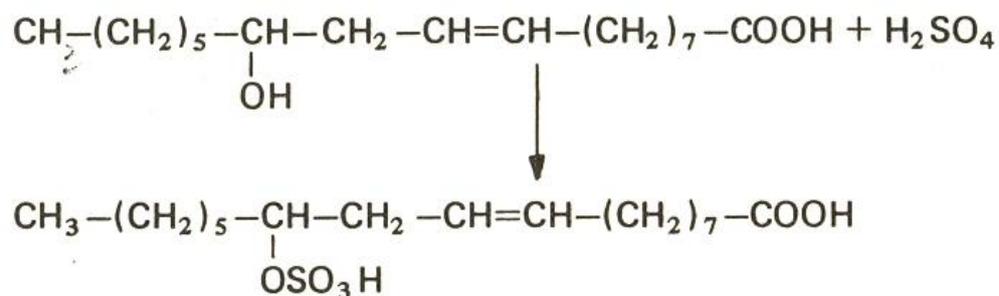
Os óleos sulfatados são obtidos pelo tratamento de óleos não saturados, com ácido sulfúrico concentrado, em temperatura abaixo de 25°C. Após a reação de sulfatação, o excesso de ácido é eliminado por lavagem com solução de sal comum ou de sulfato de sódio. No final do processo, o óleo sulfatado é neutralizado, com uma base, como hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, etc.<sup>[1]</sup>

A reação do ácido com o óleo é bastante complexa e depende do tipo de óleo. A reação principal é mostrada na Figura 17:



**Figura 17** – Reação principal sulfatação.<sup>[1]</sup>

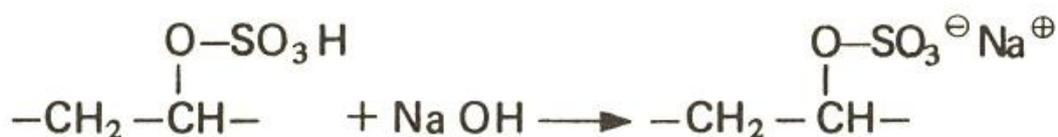
Com o óleo de rícino, a reação principal consiste numa esterificação (Figura 18):



**Figura 18** – Esterificação óleo de rícino.<sup>[1]</sup>

Deve-se observar que durante a sulfatação e a lavagem, os glicerídeos sofrem hidrólise, com liberação de glicerol e de ácidos graxos. Com a neutralização, os ácidos graxos, na sua totalidade ou em parte, são transformados em sabões. Assim, dependendo do processo, um óleo sulfatado pode apresentar glicerídeos sulfatados, sabões, ácidos graxos livres, bem como produto não transformado, etc.<sup>[1]</sup>

Com a neutralização, ocorre a transformação do sulfato ácido em sal alcalino (Figura 19):



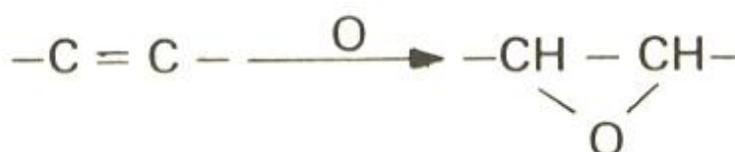
**Figura 19** – Transformação do sulfato ácido em sal alcalino.<sup>[1]</sup>

Os óleos sulfatados apresentam certa estabilidade face a água dura e a soluções salinas, sendo, porém instáveis em presença de ácidos fortes, soluções de cromo, etc. Tais fatos, limitam o campo de aplicação destes óleos. Estes dão couros com flor mais fina e, quanto a outras propriedades, cedem lugar aos óleos sulfitados. Apresentam estabilidade regular, face a eletrólitos, o mesmo acontecendo com a estabilidade das emulsões. O pH de trabalho está na faixa de 5 a 7.<sup>[1]</sup>

#### 1.4.3.2. Sulfitação

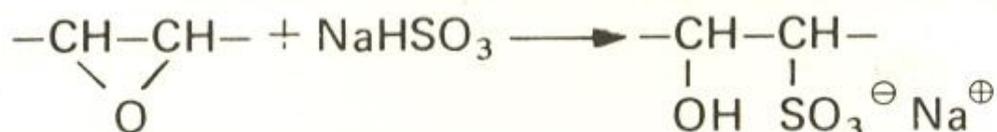
Todos os tipos de modificações feitas em óleos utilizados no engraxe do couro servem para produzir maior compatibilidade com a água. Isto significa produzir materiais com propriedades ativas na sua superfície. A modificação dos triglicerídeos é feita nos grupos hidroxí e nas ligações duplas dos ácidos graxos.<sup>[7]</sup>

Os óleos sulfitados são obtidos por uma oxidação, complementada pela reação com soluções concentradas de sulfito ou bissulfito de sódio. Assim, numa primeira etapa, os óleos são oxidados em temperatura de 65 a 75°C; tal operação converte as estruturas com ligas duplas, em estruturas epóxi (Figura 20).<sup>[1]</sup>



**Figura 20** – Epoxidação das ligações duplas de um óleo.<sup>[1]</sup>

Numa segunda etapa (Figura 21), os óleos oxidados reagem com solução concentrada de bissulfito de sódio, formando-se então óleos sulfonados.<sup>[1]</sup>



**Figura 21** – Sulfitação do anel epoxi de um óleo oxidado.<sup>[1]</sup>

Por serem obtidos pelo processo de sulfitação, são denominados óleos sulfitados, apesar de apresentarem estrutura sulfonada. Por sua elevada estabilidade, estão sendo utilizados em escala crescente. Tais óleos unem-se de maneira mais firme às fibras, penetram mais profundamente e com o emprego de menor quantidade de gordura, permitem obter couros mais macios e melhoram a resistência ao rasgamento. A faixa de pH de trabalho poderá estar entre 3 e 9.<sup>[1]</sup>

Emulsões em água de óleos tratados pelo processo de sulfitação são estáveis a sais, água dura, ácidos fortes e soluções de cromo. A estabilidade é provavelmente devida à presença de anéis epóxi, ao longo das cadeias carbonadas.<sup>[1]</sup>

A maioria dos óleos de base marinha de alto grau de insaturação, são modificados por este tipo de processo. Aproximadamente 50% dos engraxantes sulfitados são ainda baseados no uso de óleo de peixe. A condução da prática de modificação deste varia muito. Tempo e temperatura de oxidação influenciam na cor,

no cheiro e muitas outras propriedades. Para melhorar a estabilidade aos eletrólitos, cadeias de alto grau de etoxilação são adicionadas à composição ou o próprio óleo é submetido a uma combinação covalente com óxido de eteno, nos grupos hidroxil.<sup>[7]</sup>

#### 1.4.3.3. Sulfonação

O tratamento dos óleos com anidrido sulfúrico ou ácido clorosulfônico dá origem a compostos sulfonados, os quais são materiais muito mais estáveis que os sulfatados.<sup>[1]</sup>

Genuinamente grupos sulfo aumentam a solubilidade em água e a presença dos grupos hidroxil também. Com o uso do ácido clorosulfônico primeiro um grupo clorito é introduzido à molécula, o qual, entretanto é logo substituído por um grupo hidroxil. Uma grande variedade de condições é usada na prática, com respeito ao tipo e à concentração dos sulfo-agentes e também adição de solventes, temperatura, tempos de reação e o modo de trabalho das misturas da reação.<sup>[7]</sup>

Óleos sulfatados, sulfitados e sulfonados normalmente contêm componentes ainda não modificados, a fração de óleo neutro. A fração de óleo modificada atua como emulsionante e a parte não modificada como emulsionada. A relação entre ambos é um dos mais importantes parâmetros na formulação de engraxantes de couro.<sup>[7]</sup>

#### 1.4.3.4 Álcoois graxos sulfatados

Os álcoois graxos sulfatados apresentam maior estabilidade face a eletrólitos do que os óleos sulfatados. A matéria prima, isto é, álcoois com 16 a 18 carbonos, pode ser de origem natural ou sintética. A obtenção dos álcoois graxos sulfatados é feita por sulfonação dos álcoois acima citados.<sup>[1]</sup>

Os álcoois graxos sulfatados, por sua estabilidade face a eletrólitos, podem ser empregados no piquéel ou no curtimento. Eles também podem funcionar como umectantes, detergentes e emulsionantes.<sup>[1]</sup>

Existe ainda uma vasta gama de produtos utilizados no engraxe de couros, como os ésteres fosfóricos, as parafinas cloradas e sulfocloradas, os óleos minerais, etc. Estes possuem características próprias e úteis na formulação de engraxes.

#### **1.4.4. Fixação dos óleos de engraxe**

A fixação dos óleos introduzidos nas peles é uma das maiores preocupações em todo o processo de engraxe. Merece destaque o fato de que a fixação depende, primariamente, da estrutura química dos componentes de engraxe. Assim, quanto maior for a polaridade do óleo, tanto maior será sua afinidade pela fibra e tanto menor sua capacidade de migração.<sup>[1]</sup>

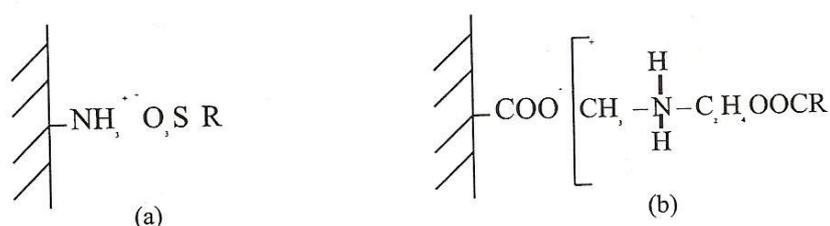
As moléculas de óleos portadores de polaridade são atraídas pelos grupos peptídicos, fato responsável pela fixação.<sup>[1]</sup>

Certos óleos podem sofrer oxidação posterior na pele, após o engraxe, por efeito da ação de curtentes ou recurtentes empregados no processo. Com isto, é melhorada a fixação.<sup>[1]</sup>

Como já bem conhecido, a base de fixação da graxa no couro são as cargas aniônicas e catiônicas do óleo modificado ou do emulgador. Os aniônicos, por exemplo, serão fixados na parte catiônica do colagênio.<sup>[7]</sup>

A reatividade do colagênio, assim como de outras proteínas, é baseada na existência dos grupos funcionais, básicos, ácidos e hidroxilas, das cadeias laterais dos aminoácidos.<sup>[8]</sup>

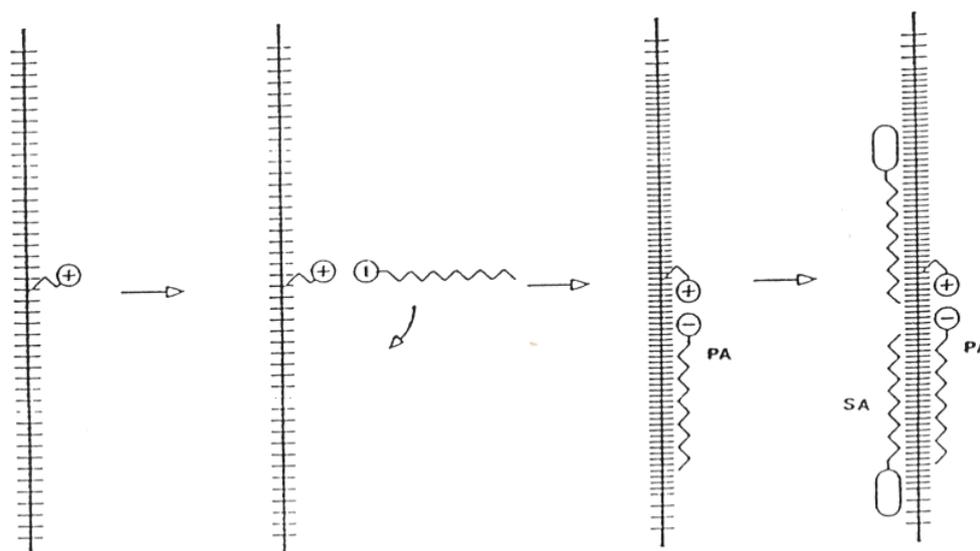
A fixação de engraxantes ocorre principalmente devido às ligações salinas entre engraxantes aniônicos e grupos amino protonizados do colagênio ou entre engraxantes catiônicos e grupos carboxilatos do colagênio, como mostra a figura 22:<sup>[8]</sup>



**Figura 22** – Reação dos engraxantes com a proteína. (a) Grupos aniônicos tipo  $\text{SO}_3$  com grupo amínico da pele. (b) Grupos catiônicos do óleo com grupo carboxílico da pele.<sup>[8]</sup>

Um importante fator que influencia o processo de engraxe é o pH. No processo mais comum de engraxe de couro ao cromo com engraxante aniônico, o pH é, no início do processo, fracamente ácido ou alcalino, quando os centros de carga positiva do couro estão neutralizados por íons  $\text{OH}^-$ . Como há pequena diferença de cargas elétricas entre o colagênio e o engraxante aniônico, os óleos não são prontamente retidos nas camadas superficiais e penetram em profundidade na estrutura. No final do engraxe, por acidificação dos banhos de tratamento, as emulsões se desfazem e os materiais de engraxe se depositam sobre as superfícies dos elementos estruturais de colagênio, agora ionizados positivamente. Os centros positivos do colagênio agem fixando quimicamente estes materiais.<sup>[8]</sup>

O colagênio e outras proteínas podem fixar maiores quantidades de surfactantes do que seria previsto em uma relação estequiométrica. Para explicar isto, propõe-se que estes compostos são primeiramente adsorvidos em uma camada em condições ácidas, onde a proteína positivamente ionizada age como centro de ligações tipo Coulomb dos íons de surfactantes. Uma segunda camada de deposição ocorre devido às interações de van der Waals nas cadeias hidrofóbicas dos surfactantes. Esta interação permite a adição seqüencial de surfactantes aniônicos e não iônicos sobre o colagênio. Na Figura 23, é esquematizado o processo de ligação do engraxante ao colagênio.<sup>[8]</sup>



**Figura 23** – Adsorção de grupos aniônicos e não iônicos pelo colagênio nativo.<sup>[7]</sup>

De um modo geral, após o engraxe aniônico, dependendo ainda do sistema de secagem, são empregados produtos de caráter catiônico, como por exemplo, ácidos e resinas catiônicas, com a finalidade de pronunciar a fixação dos agentes de engraxe.<sup>[1]</sup>

### 1.4.5. Emulgadores

Independentemente da indústria do couro, os emulgadores, também chamados de detergentes ou tensoativos, por causa de sua propriedade de diminuir a tensão interfacial das superfícies, agem como emulgadores, umectantes, formadores de espuma, dispersantes, desengraxantes, etc. Cada um destes efeitos necessita de uma constituição química especial na superfície do agente ativo. Assim, um típico agente umectante com efeito ótimo, vai também promover ação de lavagem, porém não com efeito ótimo. Este agente também terá propriedades de emulgador, mas nunca ótima e assim por diante.<sup>[7]</sup>

#### 1.4.5.1. O conceito HLB

O efeito desta classe de substância química é baseado em duas partes da molécula com diferentes características: um lado hidrofóbico, o da longa cadeia de hidrocarboneto, e do outro hidrofílico, em um grupo iônico ou não iônico. Moléculas deste tipo organizam estruturas ordenadas em água formando micelas, conforme é apresentado na Figura 24:<sup>[7]</sup>



**Figura 24** – Estrutura dos emulgadores em água.<sup>[7]</sup>

O balanço entre a influência dos dois lados da molécula, hidrofóbico e hidrofílico, é determinado pelo valor HLB (*hydrophilic-lipophilic-balance*). Valores baixos, perto de um, representam maior caráter hidrofóbico e altos valores, perto de 20, representam maior caráter hidrofílico. Valores perto de sete, representam moléculas com a mesma magnitude na influência dos componentes hidrofóbicos e hidrofílicos. Estes valores são designados para classificar agentes surfactantes, componentes solúveis, os quais geralmente possuem uma estrutura definida e essas substâncias são mais ou menos uniformes. Existem métodos para medir o HLB e métodos para calcular.<sup>[7]</sup>

Existem dois meios de preparar um óleo emulsionável. A primeira é modificar um óleo natural e a segunda é misturar um emulgador especial com um óleo neutro não modificado. Geralmente para uma ação eficiente, as cadeias carbônicas da molécula dos emulgadores são pequenas demais para serem óleos modificados e grandes demais para serem agentes umectantes.<sup>[7]</sup>

## 1.5. ÓLEO DE SOJA

O óleo de soja é um dos óleos vegetais de maior volume comercial do mundo, devido ao seu imenso cultivo: no Brasil foram 20,9 milhões de hectares plantados em 2008, produção estimada em 58,2 milhões de toneladas.<sup>[9]</sup>

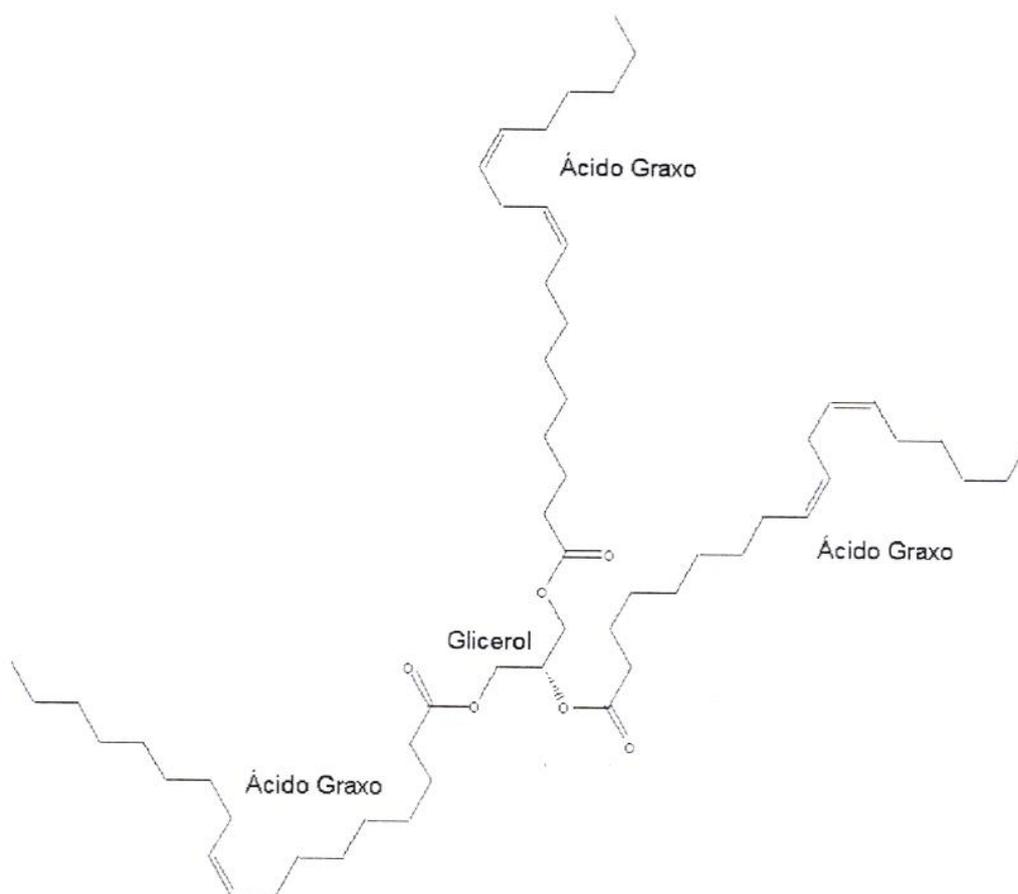
Tal óleo passou a ter hegemonia no mercado mundial a partir do crescimento do mercado do farelo de soja no pós-guerra, e em especial, nos países desenvolvidos. A produção de óleo expandiu-se como um subproduto da produção do farelo de soja.<sup>[2]</sup>

O Brasil é o segundo maior produtor mundial de soja do mundo, com participação de 18,8%. O estado do Paraná tem a maior parte da capacidade de processamento de oleaginosas, seguido de Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Sul.<sup>[2]</sup>

Sua extração é feita nos grãos descascados, por ação mecânica com prensas e seguida por lixiviação com solvente orgânico, normalmente hexano. É possível extrair 99% do total de óleo se o processamento for eficiente. Após esta extração então é feita a destilação da mistura solvente-óleo e posteriormente o refino, que se entende como a limpeza do óleo de materiais indesejáveis.<sup>[10]</sup>

Óleos vegetais são substâncias imiscíveis em água, formados predominantemente de produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, denominadas triacilgliceróis. Em quantidades pequenas encontram-se ácidos graxos na forma livre, ou na forma de mono ou diglicerídeo, apresentando cadeias alifáticas de tamanho e grau de insaturação variados. Sua constituição variada contribui para as propriedades diferenciadas dos óleos e gordura, tais como ponto de fusão, índice de iodo, etc. A cadeia alifática é representada por  $C_{xx,y}$  onde xx indica o número de carbonos na cadeia relativa ao ácido graxo com y ligações duplas.<sup>[2]</sup>

A figura 25 apresenta a constituição química do óleo de soja:



**Figura 25** – Constituição do óleo de soja.<sup>[2]</sup>

As ligações duplas das cadeias carbônicas dos óleos vegetais possibilitam sua ativação química para uma série de reações de interesse na indústria alimentícia e na oleoquímica, como por exemplo, a hidrogenação, epoxidação, aminação, sulfonação entres outras.<sup>[2]</sup>

Na tabela 3, se observa uma composição aproximada de ácidos graxos para o óleo de soja. No óleo de soja, há abundância dos ácidos graxos insaturados  $C_{18:2}$ , ácido linoléico, e  $C_{18:1}$ , ácido oléico. Os ácidos oléico, linoléico e linolênico apresentam 18 carbonos em sua estrutura, sendo diferenciados pelo número e

posição das insaturações. O ácido oléico apresenta insaturação no carbono 9, o linoléico, no carbono 9 e 12 e o linolênico, no carbono 9, 12 e 15.<sup>[2]</sup>

**Tabela 3 – Composição de ácidos graxos no óleo de soja.<sup>[2]</sup>**

<b>Ácido graxo</b>	<b>Composição no óleo (%)</b>
Ácido linoléico ( C <sub>18:2</sub> )	55,26
Ácido oléico ( C <sub>18:1</sub> )	23,61
Ácido palmítico ( C <sub>16:0</sub> )	12,66
Ácido linolênico ( C <sub>18:3</sub> )	4,52
Ácido esteárico ( C <sub>18:0</sub> )	3,96

O óleo de soja possui ainda ácidos palmítico e esteárico, ácidos saturados, com 16 e 18 carbonos em sua estrutura, respectivamente os quais não apresentam a mesma reatividade que os insaturados.<sup>[2]</sup>

Além dos triglicerídeos, os óleos brutos são constituídos, também, de fosfatídeos, esteróis, ceras, hidrocarbonetos, tocoferóis, corantes e água, numa proporção inferior a 5%.<sup>[2]</sup>

### **1.5.1. Modificações em óleos vegetais**

O óleo vegetal é uma matéria-prima versátil, uma vez que sua molécula contém vários sítios reativos para transformação.<sup>[2]</sup>

As indústrias químicas empregam diferentes processos para sua modificação, dependendo do interesse de cada uma delas. Alguns exemplos são mostrados na tabela 4.<sup>[2]</sup>

**Tabela 4 – Modificações em óleos vegetais e algumas aplicações.<sup>[2]</sup>**

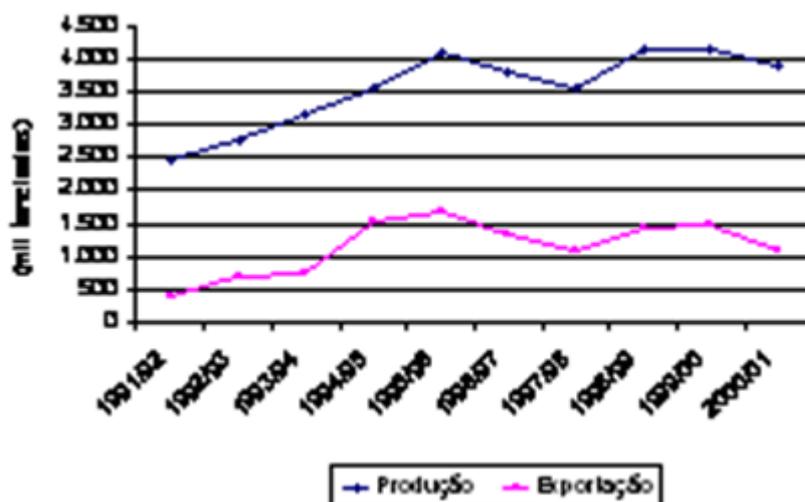
<b>REAÇÃO QUÍMICA</b>	<b>PRODUTO FORMADO</b>	<b>PRINCIPAL APLICAÇÃO</b>
Hidrólise ácida	Glicerol - ácidos graxos	Ácidos graxos de cadeia longa
Hidrólise alcalina	Glicerol - sal de Na ou K	Sabão
Trasesterificação	Ésteres metílicos de ácidos graxos	Biodiesel - álcoois graxos
Hidrogenação	Triglicerídeo hidrogenado	Alimentos
Aminação	Alcalonamidas	Lubrificante
Epoxidação	Triglicerídeo epoxidado	Matéria-prima em tintas
Etoxidação	Triglicerídeo etoxilado	Detergentes
Hidroxilação	Triglicerídeo hidroxilado	Poliuretanos
Sulfatação/ Sulfitação	Triglicerídeo sulfatado/ sulfitado	Amaciamento de couros, cosméticos

### 1.5.2. Custo do óleo de soja

Um dos principais dados de um produto consumido em qualquer que seja seu mercado é o seu custo na fonte e seguidamente seu custo de produção.

O óleo de soja é um produto que segue diretamente a produção de grãos, bastante difundida no mundo e também no Brasil. De acordo com a oferta e a demanda, os custos podem variar e afetar diretamente os mercados consumidores. No caso do óleo de soja, a história não é diferente.

A Figura 26 apresenta a produção e exportação de óleo de soja em mil toneladas de 1991 a 2001.



**Figura 26** – Produção brasileira e exportação de óleo de soja entre 1991 e 2001.<sup>[11]</sup>

O comportamento das exportações brasileiras de óleo de soja reflete as variações na produção, sem prejuízo do consumo interno, indicando que apenas o excedente destina-se ao exterior.<sup>[11]</sup>

A alta produção, a disponibilidade local e a facilidade na sua extração e refino, colocam o óleo de soja como um dos mais acessíveis aos mercados consumidores.

Dados mercadológicos indicam o preço por quilo de óleo de soja refinado a valores aproximados entre R\$ 1,20 e R\$ 1,60 (Maio 2009). Na sua produção, os custos vão variar diretamente com o tipo de estrutura que o processará, a quantidade da escala de produção e, é claro, dos tipos de componentes auxiliares utilizados e do tipo de transformação feita no óleo.

Para que se tenha um parâmetro, o custo de um óleo de peixe, que normalmente é comercializado já oxidado, atinge patamares que variam entre R\$ 3,50 e R\$ 3,80 (Maio 2009). A fim de poder comparar entre as duas matérias primas em um mesmo estado modificado pode-se somar um custo para oxidação dentro de R\$ 0,60 e R\$ 0,80 por quilo, dependendo dos equipamentos, estrutura da empresa e quantidade de produção. Mesmo assim pode-se prever, considerando o custo de produção da sulfitação como praticamente o mesmo para ambos, que o óleo de soja apresenta parâmetros bastante atraentes para o mercado do couro. A partir das propriedades que serão oferecidas ao couro é que serão ditadas as possibilidades de seu uso, como também suas limitações.

## **2. METODOLOGIA**

A metodologia se apresenta em dois métodos destacados: a oxidação com posterior sulfitação de óleo de soja refinado e sua aplicação no engraxe de couros. Nesta aplicação, utilizou-se como base comparativa um óleo de peixe comercial, processado nas mesmas condições do óleo de soja que será descrita a seguir.

### **2.1. MATERIAIS**

No presente trabalho, os principais materiais utilizados foram:

- óleo de soja refinado para oxidação, sulfitação e aplicação em engraxe de couro;
- óleo de peixe comercial sulfitado para comparação ao óleo de soja;
- couro *wet blue*, cortado em cabeças irmãs para primeira parte da aplicação e meios irmãos para segunda parte da aplicação;

Os demais produtos empregados na preparação do óleo, bem como nas aplicações em couro, encontram-se disponíveis comercialmente.

### **2.2. MÉTODOS**

#### **2.2.1 Oxidação e sulfitação do óleo de soja**

Para oxidação, o procedimento foi colocar a amostra de óleo em um recipiente aberto, e aquecê-lo em manta de aquecimento a uma temperatura de

120°C. Após aquecimento, bombeou-se ar durante 16 horas através de uma mangueira de ar ligada a um compressor. Foi observado por inspeção visual aumento na viscosidade, o que determinou sua oxidação. A Figura 27 mostra o aspecto do óleo de soja antes e depois da oxidação.



**Figura 27** - Óleo de soja refinado (esquerda) e oxidado (direita).

Após oxidação do óleo, montou-se o reator de laboratório para reação de sulfitação com os seguintes materiais: balão de quatro bocas de 2,0 L, misturador com hélice, termômetro, condensador, rolha e manta de aquecimento. A montagem do aparato é mostrada na Figura 28.



**Figura 28** – Reator de laboratório.

Primeiramente foram misturados monoetanolamina e ácido oléico de base bovina com agitação durante trinta minutos para obtenção de alcanolamida. Em seguida, foi adicionado ao balão anidrido maléico, sendo o sistema aquecido até 60°C e agitado durante uma hora, transformando a alcanolamida em um éster de carga aniônica, cujo aspecto é mostrado na Figura 29.



**Figura 29** – Éster formado a partir de álcool oléico, etanolamina e anidrido maleico.

O próximo passo então foi a adição do óleo de soja oxidado e bissulfito de sódio a 45%, processo mostrado na Figura 30.



**Figura 30** – Adição do óleo de soja ao sistema.

Com a adição de acetato de sódio, o meio foi tamponado e a viscosidade quebrada, facilitando a agitação e, por consequência, a mistura dos componentes.

Para acerto do pH e liberação do sulfito, foi então adicionado hidróxido de amônio, provocando uma reação exotérmica, conhecida como reação de sulfitação. O condensador em uma das bocas e a rolha em outra não permitiram que ocorresse fuga do sulfito, nem aumento da pressão interna do sistema. Aqueceu-se o sistema a 98°C, para otimização do processo e agitou-se durante quatro horas. O sistema borbulhando e saída de gás foram indicativos de que a reação de sulfitação estava acontecendo (Figura 31).



**Figura 31** – Reação de sulfitação do óleo de soja.

No ponto em que foi possível observar que o óleo formava emulsão em água, a partir de amostragem com bastão de vidro e observação visual por mistura com água, a sulfitação foi considerada completa.

Parou-se o aquecimento e adicionou-se o emulgador álcool oléico etoxilado, com agitação de trinta minutos até sua mistura completa, obtendo o produto com o aspecto mostrado na Figura 32.



**Figura 32** – Óleo de soja sulfitado com emulgador dissolvido.

Quando dissolvido o emulgador, colocou-se hexilenoglicol, com a finalidade de deixar o produto mais límpido e menos viscoso.

Após o hexilenoglicol, adicionou-se água a 25°C (Figura 33), para atingir a concentração final desejada, de acordo com as propriedades e o custo requerido. O resfriamento, até temperatura ambiente de 25°C, foi realizado mergulhando o balão em recipiente com água gelada (Figura 34).



**Figura 33** – Adição de água para concentração final do óleo desejada.



**Figura 34** – Resfriamento do óleo de soja sulfitado.

O óleo a partir deste momento estava pronto, com o aspecto mostrado na Figura 35. Partiu-se para a análise de suas propriedades, determinando suas características químicas e físicas.



**Figura 35** – Óleo de soja sulfitado e pronto para aplicação em couro.

### 2.2.2 – Características do óleo

Com o objetivo de verificar a qualidade do óleo, foram feitas as seguintes análises químicas seguindo as normas ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

- a. Aspecto do óleo, descrevendo subjetivamente suas características;
- b. pH, para verificar se o óleo está compatível na faixa de pH para aplicação do óleo. NBR 9235:1986.<sup>[12]</sup>
- c. Teor de água, para determinar o teor de água no engraxante. Método Karl Fischer.
- d. Estabilidade da emulsão ao cromo, para verificar a estabilidade frente a sais de cromo. NBR 9235:1986.<sup>[12]</sup>
- e. Índice de acidez, para verificar a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo. NBR 11115:1998.<sup>[12]</sup>
- f. Caráter iônico, para indicar qual a carga superficial da solução aquosa de um material de engraxe do couro. NBR 10451:1988.<sup>[12]</sup>
- g. Índice de iodo que é o número de gramas de halogênio fixados por 100g de produto, nas condições de ensaio, expresso em iodo, onde índices até 100, caracterizam que os óleos são sólidos à luz. NBR 9231:1986.<sup>[12]</sup>
- h. Determinação de SO<sub>3</sub> orgânico total, indica o quanto o óleo é emulsionável. NBR 9233:2000.<sup>[12]</sup>
- i. Índice de saponificação, indica a massa molecular e seus saponificáveis. NBR 10448:2000.<sup>[12]</sup>

### 2.2.3 Aplicação do engraxante em couro

Para aplicação em couro foram escolhidos dois métodos, com objetivo de obter uma conclusão mais completa das características oferecidas ao couro. Nestes dois métodos foi utilizado como comparativo um óleo de peixe comercial, processado nas mesmas condições de sulfitação do óleo de soja.

#### 2.2.3.1 Aplicação em cabeças sem tingimento

O primeiro método consistiu em aplicar 15% de cada óleo (soja ou peixe), calculados sobre o peso rebaixado de um couro curtido ao cromo (*wet blue*), em cabeças irmãs, ou seja, da mesma pele. Estas foram rebaixadas na espessura de 1,2 a 1,3 milímetros e junto a elas foi processado um pedaço do mesmo couro, com a mesma receita, porém sem aplicação do engraxe final. A formulação utilizada segue na tabela 5:

**Tabela 5 – Método para aplicação em cabeças, sem tingimento.**

%	Produto	Diluição	°C	Tempo	Processo
200,0	Água		40	20	
0,5	Álcool graxo	01:05	40		<b>Esgotar</b>
200,0	Água				
2,0	Cromo + sintético	puro		30	
1,0	Cromo 33% Basicidade	puro		10	
1,0	Formiato de sódio	pó		60	
1,0	Bicarbonato de sódio	pó			<b>pH: 4,53 Ø VBC: Verde azulado. Esgotar</b>
200,0	Água		60	10	<b>Esgotar</b>
150,0	Água				
<b>15,0</b>	<b>Óleo de soja/peixe sulfitado</b>	01:05	60.	90	
1,5	Ácido fórmico	01:10	Amb.	30	<b>pH final: 3,3-3,6 - Ver Esgotamento</b>
					<b>Esgotar/Lavar a frio</b>
<b>Número</b>	<b>PRODUTO</b>		<b>PH FINAL</b>		
<b>1)</b>	<b>Óleo de soja sulfitado</b>		<b>3,1</b>		
<b>2)</b>	<b>Óleo de peixe sulfitado</b>		<b>3,2</b>		
<b>3)</b>	<b>Prova em Branco</b>		<b>*****</b>		
<b>SECAGEM: ESTIRA - VÁCUO 50°C, 60 segundos - AÉREO - REUMECTAR - AMACIAR MOLISA</b>					

A partir dos couros secos e amaciados em máquina amaciadora de pinos (molisa), foi possível avaliar suas propriedades organolépticas e físicas. As propriedades organolépticas observadas foram as seguintes:

- a. Flor, para verificar a influência do engraxante na firmeza de flor, a partir da dobra do couro e observação da quebra na visualização de sua superfície;

- b. Enchimento, para verificar a influência do engraxante no corpo do couro.
- c. Maciez, para verificar o quanto foi evidenciada a maciez do couro por influência do engraxante.
- d. Alvejamento, para verificar a mudança de tonalidade na cor natural do couro, por uso do engraxante.
- e. Esgotamento do banho final do engraxe, para verificar visualmente quanto de óleo sobrou no banho final sem ter se incorporado ao couro.

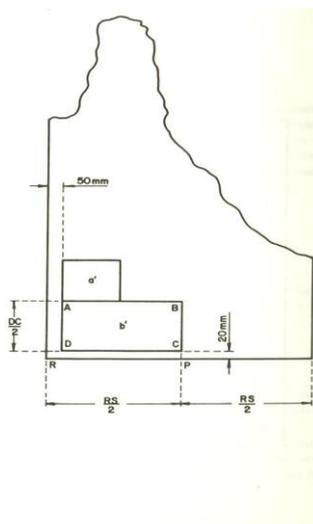
As avaliações foram feitas através de notas de 1 a 5, sendo 1 ruim e 5 ótimo. Por se tratarem de avaliações subjetivas, as mesmas podem sofrer algum desvio de acordo com o avaliador, porém sem comprometer a conclusão final da qualidade do produto. Para as propriedades físicas do couro, foram avaliados:

- a. Solidez à luz ultravioleta, que descreve a alteração de cor ocorrida no couro após ser exposta à luz e é medido na escala de cinzas. NBR 14730/01 (ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas).
- b. Solidez ao calor, que descreve a alteração de cor ocorrida no couro após envelhecimento por ação de tempo e calor. NBR 12830/93 (ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas).
- c. Determinação de substâncias extraíveis em diclorometano, que descreve o quanto de graxa está contida no couro, expresso em

porcentagem sobre peso seco. NBR 11030/97 (ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas).

- d. Ensaio de odor, que descreve o quanto perturbador é o cheiro provocado pelo couro tratado com determinadas substâncias. Quanto maior a nota, 1 a 6, mais desagradável é o cheiro. A partir na nota 4 o produto é reprovado. SAEJ 1351/93 (*Society of Automotive Engineers*).

As amostragens foram feitas seguindo as normas estabelecidas para testes físicos de acordo com a Figura 36:



**Figura 36** – Amostragem de couro para testes físicos (a').<sup>[1]</sup>

A prova em branco também foi analisada buscando parâmetros para uma conclusão mais abrangente.

#### 2.2.3.2 Aplicação do óleo em artigo calçado

O segundo método consistiu em aplicar 9% de cada óleo (soja e peixe), calculados sobre o peso rebaixado de um couro curtido ao cromo (*wet blue*), dentro

de um sistema de formulação para napa calçado. A aplicação foi feita em meios couros irmãos, ou seja, da mesma pele. Estas foram rebaixasadas na espessura de 1,2 a 1,3 milímetros. A formulação utilizada é mostrada na tabela 6.

**Tabela 6 – Método de aplicação em meios, artigo napa calçado**

<b>%</b>	<b>Produto</b>	<b>Diluição</b>	<b>°C</b>	<b>Tempo</b>	<b>Processo</b>
200,0	Água		40		
0,3	Tensoativo não iônico	01:03	Amb.		
0,2	Ácido fórmico	01:10	Amb.	30	<b>pH: 3,68 Esgotar</b>
150,0	Água		40		
1,0	Álcool graxo etoxilado	01:05	50	10	
2,0	Cromo 33% basicidade	pó			
3,0	Cromo 50% basicidade	pó		60	<b>pH: 3,43</b>
2,0	Tanino neutralizante	01:03	Amb.		
1,5	Formiato de sódio	pó		60	<b>pH: 4,36 VBC:Verde Azulado. Esgotar.</b>
200,0	Água		40	10	<b>Esgotar</b>
100,0	Água		40		
<b>3,0</b>	<b>Óleo de soja/peixe sulfitado</b>	01:05	50		
4,0	Resina acrílica	01:03	45	20	
4,0	Tara	pó			
12,0	Tanino fenólico	01:01	Amb.	20	
3,0	Corante	pó			
2,0	Tanino naftaleno sulfônico	pó		30	
5,0	Dicianodiamida 33%	01:03	45	60	<b>Corte: 100% atravessado</b>
100,0	Água		60	5	
1,0	Ácido fórmico	01:10	Amb.	20	<b>pH: 3,87 Esgotar</b>
200,0	Água		50	10	<b>Esgotar</b>
150,0	Água		50		
<b>9,0</b>	<b>Óleo de soja/peixe sulfitado</b>	01:05	50	60	
1,5	Ácido fórmico	01:10	Amb.	30	<b>pH: 3,36 Esgotar</b>
<b>SECAGEM: ESTIRA - VÁCUO 50°C, 60 segundos - AÉREO - REUMECTAR - AMACIAR MOLISA</b>					

A partir dos couros secos e amaciados, foi possível avaliar suas propriedades organolépticas e físicas. As propriedades organolépticas observadas foram as seguintes:

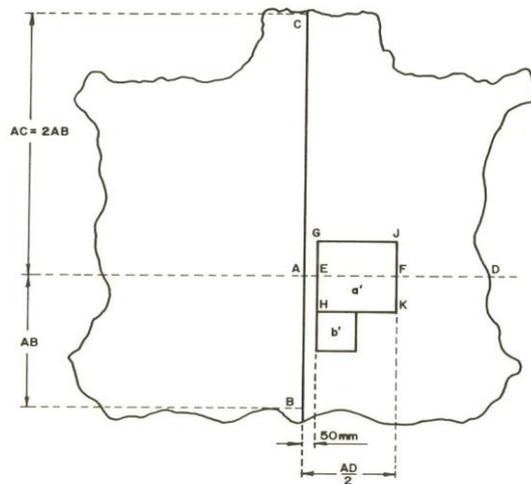
- a. Flor, para verificar a influência do engraxante na firmeza de flor, a partir da dobra do couro e observação da quebra na visualização de sua superfície;
- b. Enchimento, para verificar a influência do engraxante no corpo do couro.
- c. Maciez, para verificar o quanto foi evidenciada a maciez do couro pela influência do engraxante.
- d. Uniformidade de toque, para verificar, nas diferentes regiões da pele, a uniformidade de maciez.
- e. Intensidade do tingimento, para verificar a influência do engraxante no desbotamento do tingimento.
- f. Igualização do tingimento, para verificar a influência do engraxante na distribuição da tonalidade no couro e o tingimento de defeitos.

As avaliações foram feitas através de notas de 1 a 5, sendo 1 ruim e 5 ótimo. Por se tratarem de avaliações subjetivas, as mesmas podem sofrer algum desvio de acordo com o avaliador, porém sem comprometer a conclusão final da qualidade do produto. Para as propriedades físicas do couro, foram avaliados:

- a. Tração e alongamento, que descreve a força necessária e a distensão até a ruptura do couro. IUP 6 – 1996 (*IULTCS – Physical test methods*).

- b. Rasgamento, que tem o objetivo de medir a resistência ao rasgamento progressivo da estrutura fibrosa dos couros, após um corte. IUP 8 – 1996 (*IULTCS – Physical test methods*).
- c. Lastômetro, que descreve a força que o couro sofre na montagem da biqueira do sapato, possibilitando prever possíveis danos antes da fabricação. IUP 9 – 1996 (*IULTCS – Physical test methods*).
- d. *Fogging* gravimétrico e reflectométrico, que descreve a possibilidade do couro liberar substâncias voláteis frente a gradientes de temperatura, podendo embaçar os vidros de um automóvel que contenha peças ou estofamento em couro. SAEJ 1756 (*Society Automotive Engineering*).

As amostragens foram feitas seguindo as normas estabelecidas para testes físicos, de acordo com a Figura 37, utilizando a área identificada por (a').



**Figura 37** – Amostragem para testes físicos em couros.<sup>[1]</sup>

A partir destas determinações e dos resultados apresentados no próximo capítulo, foi possível avaliar a qualidade do produto desenvolvido a partir do óleo de soja e seu possível futuro dentro do mercado de couros.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na tabela 7, temos a caracterização da matéria prima, óleo de soja refinado, em comparação com o oxidado e sulfitado e o óleo de peixe comercial:

**Tabela 7** – Caracterização da amostra de óleo refinado e sulfitado.

Produto	Índice de SO <sub>3</sub> orgânico (NBR 9233:2000)	Índice de iodo (NBR 9231:1986)	Índice de acidez (NBR 11115:1998)	Índice de saponificação (NBR10448:2000)
Óleo de soja refinado	não se aplica	123,30	0,55	193,10
Óleo de soja sulfitado	1,24%	49,90	16,30	94,40

Os resultados apresentam um quadro muito interessante e indicam a transformação química da molécula do óleo na sulfitação.

No índice de SO<sub>3</sub> orgânico total do óleo sulfitado encontramos um valor razoável para óleos sulfitados, dentro das especificações da norma (NBR 9233:2000).

O óleo de soja, em sua origem, apresenta índice de iodo elevado, o que caracteriza a presença de um número grande de ligações duplas. Assim, entende-se a importância do pré-tratamento por oxidação, responsável por quebrar estas ligações, formando grupos epóxi, onde será possível introduzir a molécula de SO<sub>3</sub> e obter a reação de sulfitação desejada. Com o final da reação, este índice caiu bastante e, estando abaixo de 100, indica um óleo sólido à luz (NBR 9231:1986).<sup>[2]</sup>

Pelo índice de acidez, podemos observar que necessitamos de mais miligramas de hidróxido de potássio para neutralizar um grama de óleo sulfitado em comparação com o refinado. Isto explica que, na sua origem, a acidez do óleo é quase nula e, por alguma razão, esta aumentou após o processo de sulfitação. Uma hipótese, é que estejam ali grupos  $\text{SO}_3$  livres que, na presença de água, formam ácidos.

Observando o índice de saponificação, vemos que o valor diminuiu em 51%, indicando que grupos polares foram inseridos nas moléculas do óleo, porém não em sua totalidade. A inserção de mais grupos  $\text{SO}_3$  na molécula do óleo traria ao produto propriedades diferentes na sua aplicação como, provavelmente, uma maior capacidade de penetração no couro, devido a sua maior parcela polar. Vale ressaltar o fato de ter sido necessário mais tempo para tornar o óleo de soja emulsionável em água do que no processo com óleo de peixe. Possivelmente o processo de oxidação possa ainda ser aprimorado, utilizando maiores pressões e adição de  $\text{O}_2$  puro, criando mais pontos epóxi, com possibilidade de introdução de moléculas de  $\text{SO}_3$ .

A tabela 8 apresenta a comparação do óleo de soja sulfitado com óleo de peixe sulfitado, processado nas mesmas condições e com os mesmos auxiliares utilizados (sais, emulgadores).

**Tabela 8** – Caracterização dos óleos de soja e peixe sulfitados.

Análise	Óleo de soja sulfitado	Óleo de peixe sulfitado
Aspecto	Líquido límpido	Líquido límpido
Cor	Amarelo	Castanho escuro
Caráter iônico	Aniônico	Aniônico
pH	6,56	7,02
Estabilidade ao cromo	Sem separação	Sem separação
% Água - Karl Fischer	30,1%	33,5%

Com estas análises, pode-se verificar uma semelhança grande em termos de pH e concentrações, isso se deve ao fato do processamento dos óleos ter sido feito a partir de uma mesma formulação, mudando apenas o óleo em questão. A coloração se difere bastante, de acordo com sua origem.

A estabilidade ao cromo é importante, tendo como base o uso do óleo em processos com concentrações razoáveis de cromo e eletrólitos.

Na tabela 9 pode-se observar as avaliações organolépticas feitas nos couros da primeira aplicação, 15% do óleo, sobre peso rebaixado em cabeças não tingidas. Para prova em branco, foi processada uma parte da pele sem óleo.

**Tabela 9 – Avaliação organoléptica: cabeças sem tingimento.**

<b>Produto</b>	<b>Flor</b>	<b>Enchimento</b>	<b>Maciez</b>	<b>Alveamento</b>	<b>Esgotamento do banho de engraxe</b>
<b>Óleo de soja sulfitado</b>	2	3	4	3	4
<b>Óleo de peixe sulfitado</b>	2	3	4	2	2
<b>Prova em branco</b>	3	2	1	5	não se aplica

As notas do óleo de soja sulfitado apresentam resultados muito similares ao óleo de peixe, com boa maciez e enchimento. O quesito flor neste tipo de trabalho é discutível, pelo fato da pele não ter recebido quantidades suficientes de produtos com características curtentes e/ou recurtentes e agentes de enchimento. De qualquer forma ainda assim se equipara com o óleo de peixe. O couro natural ofereceu maior alveamento e o banho de engraxe ficou bem mais esgotado.

A figura 38 ilustra os banhos finais do engraxe com óleo de soja sulfitado e óleo de peixe sulfitado, mostrando o esgotamento superior para o processo com óleo de soja sulfitado, sugerindo uma capacidade maior do couro absorver este.



**Figura 38** – Esgotamento dos banhos. (Esquerda) Óleo de soja;  
(Direita) Óleo de peixe.

Na tabela 10 temos os resultados dos testes de solidez à luz e ao calor, determinação de extraíveis em diclorometano e ensaio de odor.

**Tabela 10** – Ensaio em couros engraxados: cabeças sem tingimento.

Ensaio / Produto	Óleo de soja sulfitado	Óleo de peixe sulfitado	Prova em Branco
Solidez à luz ultravioleta (NBR 14730/00)	3--4	3	4
Solidez ao calor - 8 horas a 100°C (NBR 12830/93)	1--2	2--3	.3
Extraíveis em diclorometano (NBR 11030/97)	11,08%	9,94%	0,92%
Ensaio de odor (SAEJ 1351/93)	3	3	2

Os resultados observados, assim como nas avaliações organolépticas, foram muito promissores. Na solidez à luz, avaliada pela escala de cinzas, o couro engraxado com óleo de soja sulfitado mostrou resultado excelente, ficando superior ao óleo de peixe. Na solidez ao calor, entretanto, o produto ficou abaixo do óleo de peixe. Estas solidezs estão muito relacionadas com a propriedade que o produto terá de sofrer oxidação após aplicação no couro, o que deriva de um alto índice de iodo, não observado nos resultados, e a propriedade de quebra de ligações e inserção de oxigênio na molécula através da ação do calor.

Nos extraíveis em diclorometano, é possível observar que o couro absorveu mais óleo no engraxe com óleo de soja do que no feito com óleo de peixe. A relação do esgotamento dos banhos de engraxe com estes valores é evidente.

O ensaio de odor apresentou valores abaixo do esperado. O óleo de peixe tem odor característico e levemente desagradável ao olfato humano e obteve nota 3. No caso do óleo de soja, o que se pode sentir, segundo os avaliadores, foi um odor

forte, mas não ainda desagradável, porém na mesma intensidade do óleo de peixe, por isso sua nota foi igual. Neste ponto, é relevante lembrar que, no processo de sulfitação em laboratório, não foi inserido ao composto nenhum tipo de conservante. Esta pode ser uma das razões para ter se iniciado o processo de rancificação.

A rancificação acontece quando triglicerídeos, em contato com o ar, desenvolvem sabor e odor desagradáveis. O processo pode ocorrer de duas formas: hidrólise das ligações éster produzindo ácidos graxos livres, muitos dos quais apresentam cheiro forte e oxidação das ligações duplas, formando aldeídos e ácidos carboxílicos de cadeia curta, que também têm cheiro forte.<sup>[13]</sup>

A tabela 11 apresenta os resultados das avaliações organolépticas do segundo trabalho de aplicação, com 9% de óleo em receita de napa calçado.

**Tabela 11 – Avaliação organoléptica: meios irmãos tingidos.**

Produto	Flor	Enchimento	Maciez	Uniformidade de toque	Igualização do tingimento	Intensidade do tingimento
Óleo de soja sulfitado	3	4	3	4	4	3
Óleo de peixe sulfitado	3	4	3	4	3	3

No segundo trabalho, os resultados foram ainda mais similares nas características oferecidas ao couro, ainda com uma vantagem na igualização do tingimento. O óleo de soja distribuiu melhor os corantes, dando um couro de tonalidade mais uniforme.

Em todos os outros quesitos a semelhança foi indiscutível. O óleo de soja, além de apresentar uma maciez média muito boa, encheu bem o couro e apresentou

flor firme razoável. A tabela 12 apresenta os resultados dos testes físicos realizados nas amostras dos couros.

**Tabela 12 – Ensaio em couros engraxados: meios irmãos tingidos.**

<b>Ensaio / Produto</b>	<b>Óleo de soja sulfitado</b>	<b>Óleo de peixe sulfitado</b>
<b>Tração (IUP 6 - 1996)</b>	16,59 N/mm <sup>2</sup>	18,38 N/mm <sup>2</sup>
<b>Alongamento (IUP 6 - 1996)</b>	67,97%	52,71%
<b>Rasgamento (IUP 8 - 1996)</b>	112,30 N	113,30 N
<b>Lastômetro (IUP 9 - 1996)</b>	Distensão: 8,49mm Força: 21,52Kgf	Distensão: 7,99mm Força: 15,80Kgf
<b>Fogging gravimétrico (SAEJ 1756)</b>	1,45 mg	1,51 mg
<b>Fogging reflectométrico (SAEJ 1756)</b>	96,96%	92,75%

Através dos dados da tabela 12, podemos identificar que o óleo de soja apresenta características boas em resistências mecânicas, com valores muito próximos ao óleo de peixe. As normas IUP 8 e IUP 6 indicam na resistência ao rasgamento valor mínimo de 45 N e na tração valor mínimo 10 N/mm<sup>2</sup> respectivamente.

Observando os valores de alongamento, pode-se concluir que o óleo de soja torna o couro mais elástico que o de peixe. Os valores devem estar entre 50% e 80% do comprimento original para atender as especificações dos artigos utilizados em calçados (IUP 6 – 1996).

Na resistência à ruptura da flor, o óleo de soja apresentou melhor performance, sendo esta propriedade importante para calçados que serão

produzidos com biqueiras finas, onde a flor é esticada até seu limite. Ambos ficaram acima da especificação requerida, que é de mínimo 7 mm na distensão (IUP 9 – 1996).

Como uma avaliação extra, outro dado interessante da aplicação do produto foi sua excelente performance nos valores de *fogging*, credenciando-o ao uso em artigos que serão desenvolvidos para estofamento automotivo. Os valores da especificação requerida variam conforme o método aplicado: máximo de 5 miligramas de substâncias voláteis para o método gravimétrico e mínimo de 60% de reflectância na placa que foi submetida ao teste (SAEJ 1756).segundo o método reflectométrico.

Com estas características tão similares ao óleo de peixe sulfitado comercial, que já se consome no mercado, pode-se projetar o uso do óleo de soja em diversos artigos produzidos no mundo do couro. É claro que, mais testes devem ser feitos e mais possibilidades de uso ainda devem ser pesquisadas, assim como outras maneiras de tornar o óleo emulsionável em água.

Considerando que as características oferecidas ao couro e suas resistências tenham ficado dentro dos padrões requeridos pelo mercado, está claro que, se tem em mãos, uma grande idéia para redução de custos na produção de engraxantes de couros, tendo como matéria prima o óleo de soja refinado.

#### 4. CONCLUSÃO

Ao final da pesquisa, podemos concluir que o óleo de soja oferece ao couro propriedades muito interessantes que o credenciam ao seu uso no processo de engraxe das fibras. Na sua comparação com o óleo de peixe, mostrou qualidade muito similar nas características do couro, tanto nas propriedades organolépticas como nas propriedades físicas.

A transformação por sulfitação tornou o produto muito estável e com poder de emulsão comparável a outros tipos de matérias primas já difundidas no mercado do couro.

O óleo de soja, na sua avaliação, ofereceu maciez, toque, enchimento, além de boas resistências mecânicas e solidez à luz. No geral, deu ao couro maior elasticidade, o que incrementou sua resistência à ruptura da flor (lastômetro), porém ficou aquém das expectativas na solidez ao calor, apresentando maior amarelamento que o produto à base de óleo de peixe. De qualquer forma, devemos considerar que, dependendo do artigo a ser produzido e o fato da condição do teste de solidez ao calor ter sido em alta temperatura, a 100°C, este item não torna o produto inutilizável, principalmente no caso de couros para calçado.

Tecnicamente aprovado, o óleo de soja apresentou também um custo muito atraente, sendo, na sua fonte, aproximadamente 55% mais barato que o óleo de peixe, já comercializado oxidado. Neste sentido, podemos prever que, se compararmos com o óleo de peixe, o óleo de soja é um produto similar na sua aplicação, porém com um custo ainda mais interessante, fato que hoje é de extrema relevância na maioria das administrações.

É claro que devemos considerar o fato do óleo de soja ser um subproduto da produção de grãos e que seu preço pode variar conforme as safras. De qualquer forma, este mercado passa por um momento de grandes produções e tem o Brasil

como um dos maiores produtores mundiais. Sendo assim, tem-se matéria prima barata, em abundância e ainda no mercado local.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOINACKI, Eugênio. – Peles e Couros. 2ª. Edição. Porto Alegre – 1989.
2. ZARTH, Cíntia Salomão Pinto. – Dissertação de Mestrado – Reações Químicas em óleo de soja utilizando celadonita. Porto Alegre – 2008.
3. HOINACKI, Eugênio; MOREIRA, Marina Vergílio; KIEFER, Carlos Guilherme. Manual básico de processamento do couro. Porto Alegre, SENAI/RS, 1994. 402 p.
4. BAYER – Curtir-Teñir-Acabar.
5. MARTIGNONE, Giorgio. Manuale di Pratica Conciaria. EDITMA sas – casa editrice. Itália – 1997. 370p.
6. BAYER - Información Bayer para curtidos.
7. HEIDEMANN, Eckhart. – Fundamentals of Leather Manufacture.
8. GUTERREZ, Mariliz. Distribuição, deposição e interação química de substâncias de engraxe no couro. XV Congresso Brasileiro dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro – XV Congresso Latino-Americano dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro.
9. Disponível em: <[www.ibge.gov.br](http://www.ibge.gov.br)> Acesso em: 16 de maio de 2009.
10. Disponível em:  
<[//www.repdigital.cnptia.embrapa.br/bitstream/CNPSO/18455/1/doc171.pdf](http://www.repdigital.cnptia.embrapa.br/bitstream/CNPSO/18455/1/doc171.pdf)>. Acesso em: 05 de Maio de 2009.

11. Disponível em: <<http://www.iea.sp.gov.br>>. Acesso em: 1º de Junho de 2009.
12. Revista do Couro – Revista da Associação Brasileira dos Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Ano XXXII – Edição 201 – Dezembro 2008.
13. Disponível em: <HTTP://www.pdamed.com.br>. Acesso em 9 de Junho de 2009.
14. Moretto, E.; Fett, R.; *Óleos e Gorduras Vegetais – Processamento e Análises*; Editora da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1989.
15. THORSTENSEN, Thomas C.. *Practical Leather Technology*. Westford, Massachussetts.
16. O´FLAHERTY, Fred; RODDY, William T.; LOLLAR, Robert M.. *The Chemistry and Technology of Leather*. Volume IV – Evaluation of Leather. Krieger publishing company – Malabar, Flórida.
17. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 14730/01.
18. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 12830/93.
19. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 11030/97.
20. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 9233:2000.
21. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 9231:1986.
22. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 11115:1998.
23. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 9233:2000.

24. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 9235:1986.
25. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT: NBR 10451:1988.
26. *Society Automotive Engineer*. SAEJ 1351/93.
27. *Society Automotive Engineer*. SAEJ 1756.
28. IULTCS – *Physical Test Methods*: IUP 6 – 1996.
29. IULTCS – *Physical Test Methods*: IUP 8 – 1996.
30. IULTCS – *Physical Test Methods*: IUP 9 – 1996.