

0968 - PS10 - 148

DETERMINAÇÃO DO TEOR TOTAL DE ÓLEOS E GORDURAS NO COURO COMO FERRAMENTA PARA O CONTROLE DE QUALIDADE

M. Gutterres; G.P.S. Priebe; L.M. Santos

LACOURO – Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente
Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Luiz Englert, s/n, 90040-040 Porto Alegre – RS – Brasil
Telefone: (xx-51) 3316-3954 – Fax: (xx-51)3316-3277 – Email: {mariliz, priebe, lety}@enq.ufrgs.br

RESUMO – O processamento de peles com a finalidade de obtenção de couros é caracterizado por uma série de etapas bem definidas, nas quais são realizadas: a limpeza da matriz de colagênio para o posterior curtimento e, após, a adequação das características físicas e físico-mecânicas do couro ao produto acabado. No decorrer das operações, as quantidades, tanto de gorduras naturais quanto de óleos de engraxe, necessitam de um controle rigoroso a fim de que sejam atingidos os requisitos de qualidade necessários. Nas operações de ribeira, realizadas anteriormente ao curtimento ao cromo, o objetivo de retirar da estrutura colagênica os materiais graxos e demais interferentes é justificado pela melhora na penetração dos agentes de processo, bem como a obtenção de couros em estado *Wet-blue* dentro dos padrões pré-estabelecidos. No caso da operação de engraxe, a matéria graxa adicionada (óleos) tem a finalidade de acrescentar certas características de maciez ao material e, cuja necessidade de atingir certos padrões quantitativos para determinados artigos finais, requer o emprego de metodologias analíticas adequadas, caracterizando-as como ferramentas fundamentais para um controle de qualidade bem sucedido.

PALAVRAS-CHAVE: Couro, engraxe, ribeira, qualidade

ABSTRACT – The hide processing into leather is characterized by several well-defined stages: cleaning of the collagen matrix for tanning (beamhouse operations) and the obtaining of physical and physical-mechanical characteristics (wet-end and finishing). During the operations, the amounts of natural fat and fatliquoring oils must be thoroughly controlled, in order to achieve the desired quality levels. During beamhouse operations, before chrome tanning, the removal of fat matter and other interferers from the collagen structure is justified by the improving of chemicals penetration, as well as the production of wet-blue leather according to established patterns. In fatliquoring process, the added fat matter (oils) increases the softness of leather. To achieve the standards for each type of final product, as shoe upper, garment or upholstery, there must be appropriate analytical methods, which are essential tools for quality control.

KEY WORDS: Leather, fatliquoring, beamhouse, quality



1. INTRODUÇÃO

A quantificação de substâncias graxas e de óleos presentes em peles no decorrer dos processos de produção do couro revela-se um dos importantes parâmetros de controle analítico para o profissional de curtumes. Tendo em vista, ainda, a constante preocupação com o monitoramento das quantidades de materiais graxos presentes em águas residuais de curtumes, a determinação quantitativa de tal parâmetro nos efluentes gerados mostra-se uma importante ferramenta para a implementação de melhorias nos processos de produção.

A quantificação do teor de óleos e gorduras presentes nas amostras de pele/couro é realizada através da determinação do teor de substâncias extraíveis, ou seja, a soma de gorduras naturais, óleos e outros materiais os quais podem ser extraídos (extração sólido-líquido) através do emprego de solventes, tais como diclorometano, hexano, clorofórmio e metanol. Tais substâncias podem ter sua origem nos próprios tecidos animais (pele), matéria-prima base do processo, bem como podem ser adicionadas como agentes químicos de processo como seriam os casos de tensoativos, emulgadores e óleos de engraxe. A busca por metodologias de análise capazes de quantificar este grupo de compostos orgânicos presentes em peles levou à realização de uma pesquisa dos métodos existentes, sua aplicabilidade de acordo com os diferentes objetivos propostos e a determinação das quantidades presentes nas diferentes etapas do processo.

O trabalho teve como objetivo a escolha e adaptação de metodologias analíticas para a quantificação de gorduras naturais e óleos presentes nas peles/couros no decorrer das etapas do processamento, para avaliar o que segue:

- 1) O decréscimo do teor de gorduras naturais da pele (desengraxe) nas sucessivas etapas de ribeira;
- 2) Avaliação da capacidade de extração de diferentes óleos pelo emprego de uma série de solventes e misturas dos mesmos;
- 3) A influência do tamanho molecular de substâncias empregadas para elaborar as emulsões (*lickers*) aplicadas em formulações de engraxe do couro, sobre a solubilidade em diversos solventes.

As técnicas analíticas adequadas permitem avaliar a eficiência dos processos de produção de couros, tornando-se uma ferramenta para a implementação de práticas que levem a um aumento nas características de qualidade dos produtos finais.

Graxas naturais na pele

As etapas que constituem a ribeira têm por finalidade a remoção do sal empregado na conservação, re-hidratação, limpeza das fibras e preparação da pele para a etapa de curtimento. Tais processos, dentre eles, a depilação e o caleiro, removem grande parte da gordura natural presente na pele. Estas gorduras são irregularmente distribuídas nas regiões da pele e com o tempo se degradam e oxidam (rancificam). Depois de realizadas as operações de ribeira e curtimento, há necessidade de lubrificação das fibras para prevenir que a mesma torne-se “encartonada” quando seca.

No tecido adiposo da pele animal as substâncias graxas são compostas majoritariamente por triglicerídeos, sendo a sua natureza determinada pelos ácidos graxos formadores dos mesmos.

Segundo Wist e Schmidt (1992), as graxas nas peles são muito variadas na sua

composição química em função do tipo de animal, sua alimentação e clima, sendo basicamente compostas por: glicerídeos (50%), fosfatídeos (20%), ésteres de ceras (10%) e ácidos graxos (10%) e estearinas (1%). Os glicerídeos são ésteres de ácidos graxos, na sua maioria triglicerídeos dos ácidos palmítico, esteárico e oléico.

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

A Figura 1 apresenta os principais ácidos graxos presentes no tecido adiposo bovino.

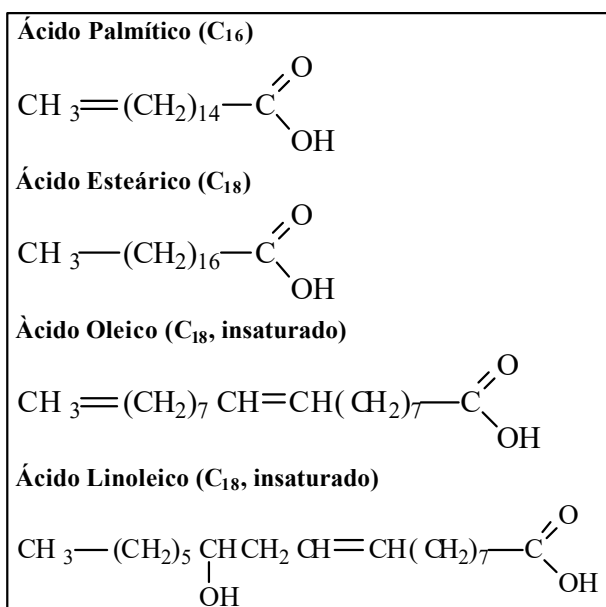


Figura 1: Principais ácidos graxos presentes na pele vacum.

Engraxe

A operação de engraxe constitui uma das etapas mais importantes e críticas de todo o processo de produção de couros. Esse processo é realizado com finalidade de conferir maciez e flexibilidade aos artigos, incorporando produtos lubrificantes comumente denominados engraxantes, aplicados no decorrer das etapas de acabamento molhado. Este procedimento faz com que a matéria graxa realize a função de lubrificação, permitindo que as fibras mineralizadas deslizem entre si, conferindo aumento das resistências ao rasgamento e da elasticidade dos couros. Covington e Alexander (1993) citam que um dos efeitos mais importantes observados é a minimização quanto à aglutinação das fibras durante os processos de secagem. Portanto, a lubrificação apropriada das fibras é um dos fatores que influem nas características finais dos couros, relacionado tanto com o aspecto estético quanto de sua utilização.

Segundo Heidemann (1993), no decorrer da operação de engraxe ocorrem dois fenômenos físico-químicos: a difusão (ou penetração) e a fixação da matéria graxa. A fim de otimizar a penetração dos óleos de engraxe, os mesmos devem ser emulsionados em água permitindo que a mesma sirva de veículo para a penetração na matriz de fibras. O efeito das condições de tensão superficial e capilaridade do couro promovem a difusão dos óleos até o interior das fibras.

Os materiais graxos empregados no engraxe podem ser de origem natural ou sintética, apresentando quase sempre composições bastante complexas. A maior parte das matérias graxas empregadas é constituída por mesclas de glicerídeos (a não ser nos casos de óleos provenientes de animais marinhos), sendo que as modificações químicas realizadas nesses materiais determinam as características específicas de cada produto como a estabilidade

da emulsão formada e a reatividade frente às moléculas de colagênio (Cot *et al.*, 1991).

Os tipos de agentes engraxantes podem ser classificados de diversas formas. A classificação mais usual, apresentada por Graffunder (2003), é a que diz respeito ao tipo de modificação química realizada sobre a matéria-prima original de origem animal, vegetal ou sintética. Esta classificação distingue os diferentes óleos da seguinte forma: óleos sulfatados, sulfonados, sulfitados, sulfoclorados, complexoativos (sulfosuccinatos) e fosforados.

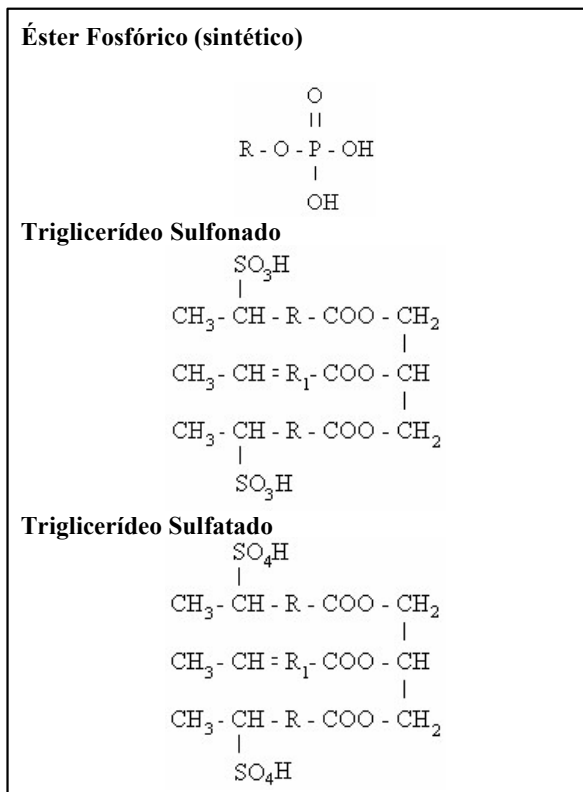


Figura 2: Estrutura molecular de alguns dos engraxantes mais comumente empregados

Os óleos sulfatados são alterados quimicamente através do emprego de ácido sulfúrico, responsável pela inserção de um grupo funcional com afinidade com as fibras

curtidas de colagênio. Óleos sulfitados, caracterizados pela formação de partículas muito pequenas e grande capacidade de estabelecer ligações, são empregados normalmente como emulgadores.

Sulfosuccinatos são sais de sódio de fórmula geral $\text{ROOC-CH}_2\text{-CH(SO}_3\text{Na)-COONa}$. A Figura 3 apresenta a fórmula molecular dos sulfosuccinatos geralmente empregados na operação de engraxe de couros. Tais compostos pertencem a um grupo importante de surfactantes aniônicos do tipo sulfonado e são componentes típicos de engraxantes técnicos de caráter emulsionável.

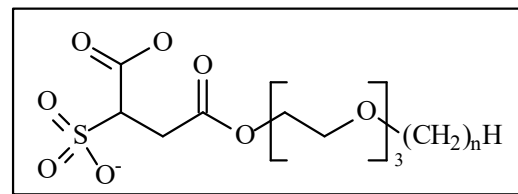


Figura 3: Fórmula molecular geral do sulfosuccinato

Ao incorporar materiais graxos no decorrer da operação de engraxe, estes vão encontrar-se como óleo fixado e óleo livre. O óleo livre é de fácil extração, enquanto que o óleo fixado ou quimicamente ligado à estrutura fibrosa não pode ser quantificado através de extração simples, necessita de solvente com características específicas.

Conforme John (1998), as possíveis falhas relacionadas ao engraxe de couros capazes de determinar maus resultados na operação são: a precipitação da emulsão, rompimento prematuro da emulsão, capacidade de esgotamento reduzida dos banhos, engraxe superficial, além da possibilidade da formação de sabões.



2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os métodos analíticos de extração empregados fazem uso de solventes e usou-se como uma primeira referência os procedimentos analíticos das normas ABNT NBR 11030 – Couro – Determinação de Substâncias Extraíveis em Diclorometano (1997) e norma ASTM D 3495-83 – *Test Method for Hexane Extraction in Leather*.

A extração dos compostos foi realizada tendo por base os estudos realizados por Stamp (1974) e Gutterres (2001 e 2003), nos quais são empregadas soluções contendo diferentes solventes. Tais extrações empregando diclorometano, butanol/amoníaco e clorofórmio/ Metanol mostraram-se viáveis na quantificação substâncias tanto depositadas sobre as fibras de colagênio quanto ligadas à estrutura por pontes salinas.

Segue a descrição dos procedimentos:

1) Análise de teor de gorduras naturais da pele nas sucessivas etapas de ribeira:

As amostras de peles utilizadas no estudo referentes às etapas de ribeira foram obtidas através de um experimento em escala piloto para curtimento de uma pele, seguindo uma formulação clássica de indústria. A validação de tais dados quanto à representatividade do processo em escala industrial pode ser encontrado no trabalho de Aquim (2004), no qual uma série de testes comparando as escalas de trabalho é apresentada. O objetivo desta análise foi de quantificar o efeito das sucessivas etapas de ribeira na limpeza da pele quanto à remoção das graxas naturais.

Foi observada a necessidade de realizar extrações seqüenciais empregando os solventes hexano e diclorometano. Isso se deve ao fato de

o material graxo presente nessas etapas do processo ser constituído basicamente por triglicerídeos e, portanto, apolar.

2) Extração de diferentes tipos químicos de óleos com solventes:

Foram escolhidos três tipos de produtos comerciais empregados no engraxe de couro para verificar o total de cada um deles (puros) que poderia ser extraído com solventes. Uma primeira extração foi realizada com o solvente diclorometano, e na segunda extração foi utilizada uma mistura de clorofórmio/metanol (87:13 em volume). Utilizou-se como suporte um meio inerte de areia analítica onde foi misturado cada óleo, para depois quantificar o total extraído novamente da areia, ou seja, que teria afinidade para ser solubilizado e extraído nos solventes.

Os óleos estudados foram alguns dos mais utilizados para engraxe de couros: sintético éster fosfórico, natural sulfitado e natural sulfatado.

3) Extração de substâncias de engraxe variando a sua cadeia carbônica:

Em ensaios de engraxe em amostras de couro visando a avaliação da influência do tamanho molecular das substâncias de engraxe sobre a solubilidade nos diversos solventes, foram empregados sulfosuccinatos de diferentes tamanhos de cadeia alifática, com o “n” da Figura 3 sendo de 10, 14 e 18 carbonos e adição de 3 moles de óxido de etileno. O uso do sulfosuccinato, produto usualmente empregado como emulgador em formulações de engraxe, também chamado de complexo-ativo foi proposto por Gutterres (2003).

Os testes realizados nesta parte do trabalho requereram o tratamento de amostras de couros Wet-blue com iguais quantidades de sulfosuccinato (engraxante). Utilizou-se 10% em

peso dos produtos (com 40% água) sobre o peso das amostras de wet-blue.

A quantificação de sulfosuccinato no couro obtido envolveu duas séries de processos de extração com solventes: (1) Diclorometano seguido de n-butanol, (2) Diclorometano seguido de butanol em meio amoniacal e posteriormente metanol/clorofórmio. Com diclorometano buscou-se a extração de substâncias com caráter apolar e com n-butanol as substâncias polares. O emprego do meio amoniacal teve como objetivo a dissolução da união salina formada entre os íons do engraxante e os grupos amino do colagênio.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação do conteúdo de substâncias graxas, gorduras naturais, foi realizada para cada uma das etapas dos processos de ribeira, a fim de avaliar a remoção de tais substâncias no decorrer das operações.

Neste caso, o emprego dos solventes hexano e diclorometano em extrações sequências pode ser facilmente observado através da análise da Figura 4.

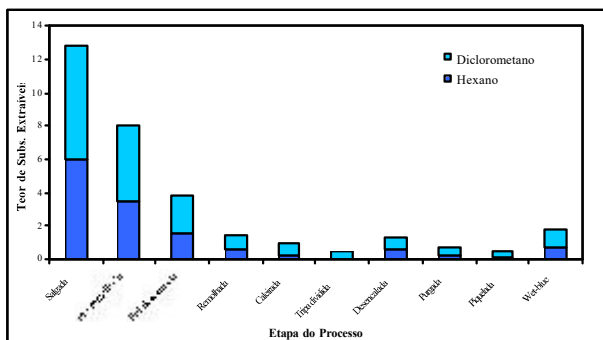


Figura 4: Teores de gorduras presentes nas peles nas diferentes etapas de ribeira

Observa-se que as quantidades solubilizadas, extraídas, por cada solvente é elevada, de maneira que o emprego de apenas

um dos solventes citados na análise implicaria em erros experimentais consideráveis. Na prática de controle de qualidade em indústrias usa-se na grande maioria das vezes somente uma extração (com diclorometano). Sendo a avaliação dos teores de gorduras presentes nas peles no decorrer das etapas de ribeira tão importante para a obtenção de couros de qualidade superior, tais problemas analíticos podem levar a conclusões errôneas quanto à eficiência dos processos.

Quanto à avaliação do desengraxa, há um grande decréscimo no teor de gorduras após a etapa de pré-descarne, em função da remoção mecânica do tecido subcutâneo. A segunda remoção significativa ocorre após a etapa de caleiro na qual ocorre, além da parcial saponificação de tais gorduras nos banhos aquosos em fulão (reator de curtimento) uma maior solubilização dos materiais em função das condições de processo.

A extração dos óleos de engraxes: sintético (éster fosfórico), natural sulfitado e natural sulfatado como solventes está na Figura 5 (valores em base seca).

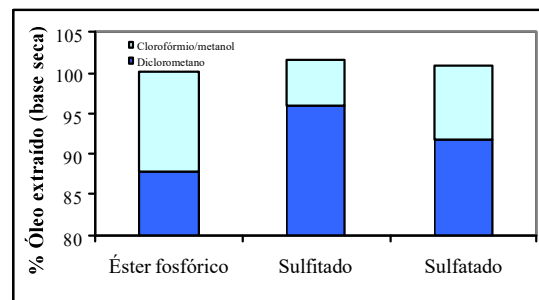


Figura 5. Extração dos óleos puros com solventes

Pela análise da Figura 5, pode-se observar que o óleo sintético (éster fosfórico) apresenta uma solubilidade em diclorometano reduzida, sendo a extração com clorofórmio/metanol fundamental para a determinação do teor de óleo em couros engraxados com esse produto. No

caso dos óleos naturais (sulfitado e sulfatado), o diclorometano extrai uma boa parte, no entanto, a extração com clorofórmio/metanol é necessária, visto que possivelmente é a parcela de óleo ligada à estrutura da pele que não é extraída pelo diclorometano.

A Figura 6 mostra os dados obtidos nos experimentos que visaram a avaliação da influência dos comprimentos de cadeia de sulfosuccinato sobre as suas características de solubilidade.

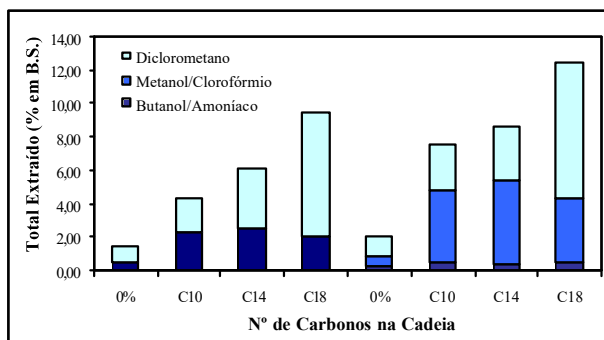


Figura 6: Quantidades de sulfosuccinato extraídos por duas séries de extrações

Pode-se observar que aparentemente as maiores quantidades de engraxante incorporado à matriz do couro são com o sulfosuccinato de cadeia C₁₈. No entanto, esse comportamento é atribuído às características de polaridade das diferentes cadeias carbônicas e a solubilidade nos solventes.

Outra observação importante refere-se ao emprego da mistura butanol/amoníaco, esta que permite uma melhor extração dos compostos em relação ao butanol puro.

4. CONCLUSÕES

A análise dos resultados referentes aos processos de ribeira revelou a coerência entre os valores obtidos experimentalmente e os sugeridos em literatura. Observa-se que as

quantidades variam consideravelmente e que as etapas responsáveis por maiores remoções de materiais graxos são a etapa mecânica de pré-engraxa e a etapa de caleiro.

Ao final dos processos de ribeira as quantidades de gorduras devem ser inferiores a 0,5% de acordo com a norma NBR 13525 – Requisitos para aceitação de couro quanto à análise química, valor este que é facilmente alcançável com formulações clássicas de processo.

A extração seqüencial se justifica pela parcial remoção observada quando do emprego do solvente diclorometano. As quantidades solubilizadas pelo solvente citado e pelo hexano, empregado neste estudo, são muito próximas o que justifica a utilização da extração seqüencial com solvente apolar.

Nos ensaios realizados visando a determinação das frações extraídas com diversos solventes para óleos naturais sulfatados, sulfitados e sintético, observa-se que o óleo sintético apresenta menor solubilização em diclorometano em função da menor polaridade frente aos óleos naturais.

Pode-se constatar que a solubilidade do material engraxante (sulfosuccinato) no solvente é afetada pelo tamanho molecular e por suas características físico-químicas. Sendo assim, a determinação quantitativa dos engraxantes incorporados pode ser mascarada, levando a valores pouco confiáveis. Isso serve, no entanto, como um alerta, uma vez que o método analítico de extração por solventes depende de uma avaliação prévia para sua escolha.



5. REFERÊNCIAS

AQUIM, P. M., “Balanço de Massa dos Processos de Ribeira e Curtimento”, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004;

COT, J., Fort, M., Cartiel, J., *Separación de los Componentes de un Licor de Engrase. Extracción Combinada Fase Solida – Soxhlet, XXI Congresso de la IULTCS*, Espanha, Setembro de 1991;

COVINGTON, A. D., Alexander, K. T. W., The Production of Soft Leather – Part 1, 2 e 3, JALCA, vol. 88(7), pg. 241 – 277, junho, 1993;

GRAFFUNDER, V., Óleos Engraxantes, Evolução e ecologia, XVI Encontro Nacional da ABQ TIC, Brasil, Outubro de 2003;

GUTTERRES, M., Absorción de los Agentes de Curtición y Engrase y Modificación de la Matriz de Colágeno; Boletín AQUEIC, Barcelona, 2003;

GUTTERRES, M., Estudo do Engraxe de Couro com Substância Modelo, Revista do Couro, nº 156, junho/julho 2002;

HEIDEMANN, E., Fundamentals of Leather Manufacturing, *Eduard Roether KG*, Darmstadt 1993;

JOHN, G., Posibles Fallas en el Cuero e su Producción, Alemanha, 1998;

SANTOS L. M., Gutterres M., Aquim P. M., Priebe, G. P. S., *Influence Of Fats During Leathermaking*, anais do 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 2005;

STAMP, D. H. An Improved Method for the Extraction of Fatliquor from Leather. JALCA, vol. 69 (7), p. 290-300, 1974;

THORSTENSEN, T. C., *Practical Leather Technology*, pg. 189 – 205, Nova York, 1969;

WIST, C. E. e SCHMIDT, M. M. Couro, calçados, componentes – Prevenção e solução de problemas. Setor Couro Publicações Ltda. São Leopoldo, p. 29, 1992.