

**XVII Encontro Nacional
ABQTIC**

A química dos engraxantes e suas
exigências técnicas e ambientais.

Autores:

Valter Graffunder

Sérgio Ulisses de Paula

Naim Barcelos Miguel

Apresentador:

Sérgio Ulisses de Paula

1. Sumário

O trabalho enfoca a química das estruturas dos engraxantes, onde serão mostradas reações de interesterificação e transesterificação na sulfitação, sulfonação, sulfatação, alcanolamidas, sulfosuccinatos, entre outros.

O tradicional estado da arte via sulfonação com ácido sulfúrico/óleo é discutido.

As vantagens da sulfonação a gás de triglicerídeos e álcoois graxos, bem como o tipo mais usual de planta continua é mostrado.

O trabalho enfoca diferentes artigos existentes no mercado e qual o comportamento exigido do engraxante em cada caso.

A crescente importância das estruturas químicas complexativas e sua forte fixação, são demonstradas com a respectiva manutenção do toque superficial do couro na sua estocagem.

As atuais demandas ambientais do mercado, com relação as substâncias perigosas existentes nos produtos químicos, são apresentadas com base nas exigências das mais diversas listas como por exemplo: “ Hazardous Substance List” (metais pesados, pesticidas, formol, fenol e etc), NBR 10004 e/ou artigo 18 do decreto lei 8468/76 e/ou portaria minter 157/82,ou artigo 21 do Conama 20/86.

Analisa a importância de seguir uma moderna tendência em todo o tipo de indústria química, que é a sustentabilidade, abrangendo além da performance a ecologia, saúde e bem estar.

2. Introdução

Em virtude da grande diversidade de álcoois graxos e triglicerídeos matéria prima de origem renovável, existem uma grande variedade de reações que podemos fazer para obtermos produtos como engraxantes no substrato couro.

Estes produtos formados a partir, por exemplo, de interesterificação e transesterificação, sulfonação, sulfatação, esterificação, oxidação e sulfitação conferem ao couro propriedades e características interessantes para diversos artigos.

Podemos citar como exemplos:

Sulfonado ou sulfatado – menor penetração, amaciamento superficial das fibras, pois tem baixa estabilidade ao cromo.

Sulfitados – maior penetração, amaciamento interno, mas com ótima estabilidade aos eletrólitos.

Succinatos – Oferecem como propriedade principal uma alta maciez que propicia um “soltura” de flor que em muitos artigos é desejado.

Na aplicação, os engraxantes tem, via de regra, um certo percentual dos materiais acima, tal que após usados no couro confirmam as propriedades e os efeitos desejados no artigo.

Durante vários anos a indústria química utilizou diversos materiais em seus processos de fabricação, sem grandes critérios de avaliação de seu impacto ambiental e de segurança ao trabalhador .

No mercado vem sendo feitas cada vez mais exigência ambientais, podemos citar como exemplo as diversas listas:

Hazardous substance list, NBR 10004 e diversas portarias emitidas pelos órgãos competentes, proibindo ou restringindo as quantidades de uso.

3. Estruturas dos engraxantes.

3.1. Sulfonação de óleos¹

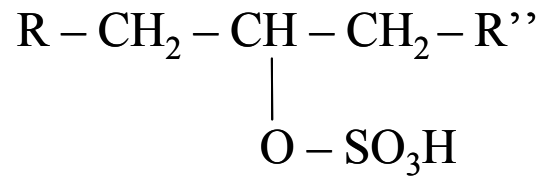
As matérias graxas são moléculas apolares, mas quando sulfonadas ou sulfatadas, principalmente em determinadas posições da cadeias de carbono, elas passam a ter uma polaridade maior e, portanto os compostos sulfonados ou sulfatados apresentam características de compostos polares, com propriedades emulsionantes.

A distinção entre estes compostos se baseiam na forma de ligação entre o enxofre do agente sulfatante e o carbono da cadeia presente na matéria graxa.

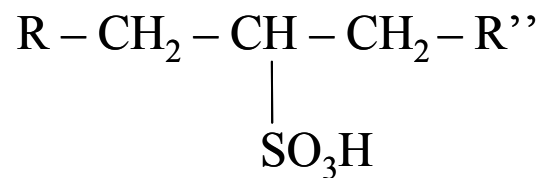
Quando a ligação ocorre diretamente entre um átomo de oxigênio e de um enxofre, tem se um derivado sulfatado.

Quando a ligação ocorre diretamente entre um átomo de carbono e de um enxofre, tem se um derivado sulfonado.

derivado sulfatado



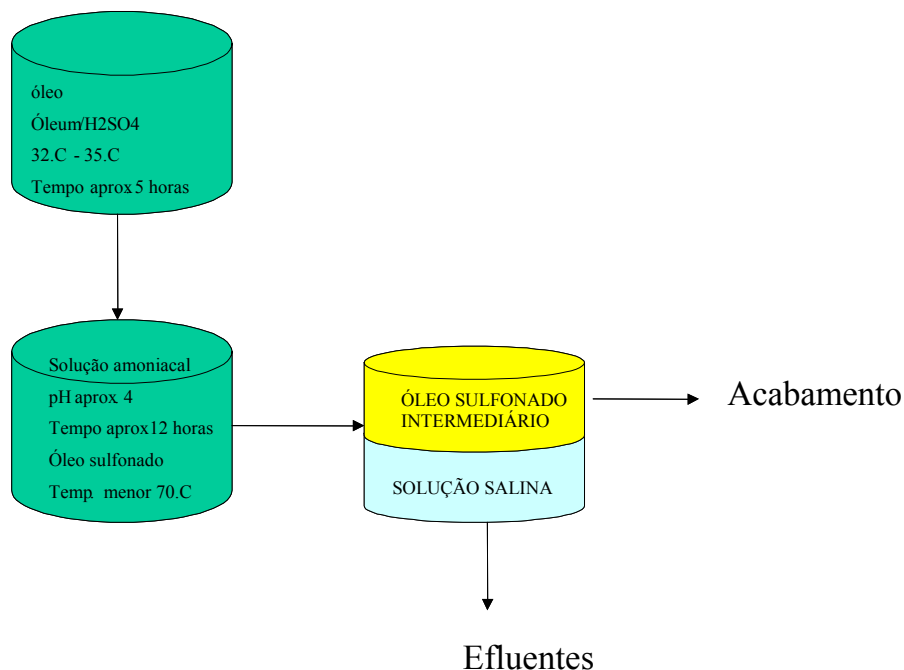
derivado sulfonado



Hoje o destaque está para as sulfonações a gás em reatores tubulares, pois depois de um avanço tecnológico, quebrou-se o mito de algumas matérias primas não poderem ser sulfonadas a gás, como exemplo os álcoois graxos devido a serem produtos sólidos.

3.1.1 Processo batelada H_2SO_4 e Óleo em sistema descontínuo

- Excesso de H_2SO_4 na sulfonação
- Adição na solução alcalina, que visa remoção parcial do excesso de H_2SO_4 através da formação de sais e separação dos mesmos.



3.1.2 Sistema contínuo SO₃ (gás)

Agente sulfonante predominate:

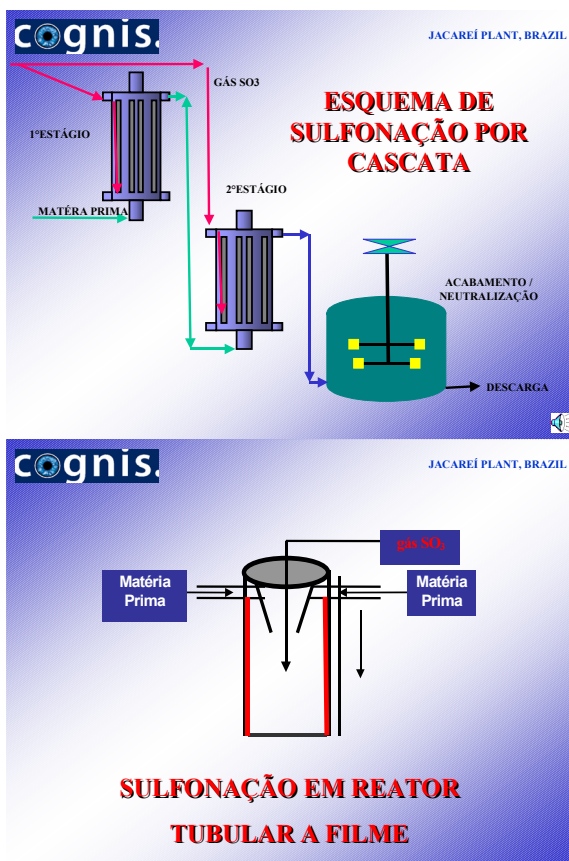
- Versatilidade - converte todos os produtos com alta qualidade.
- Segurança - enxofre líquido não oferece risco
- Custos - enxofre líquido é mais barato
- Disponibilidade - disponível em qualquer lugar do mundo
- Inexistência de água de separação do sistema descontínuo.

3.1.3 Diferença entre reatores de sulfonação contínua em cascata versus tubular

As diferenças destas duas unidades se baseiam nos tipos de reatores utilizados. Os reatores em cascata tem dois estágios e o fluxo de gás é contracorrente. O tempo de residência final da reação geralmente é em torno de 30 minutos.

Com o avanço tecnológico esta reação pode ser feita em forma continua, em reatores tubulares de filme .

Os reatores tubulares têm fluxo concorrente e tempo de residência muito baixo (alguns segundos), fazendo que este processo seja até 600 vezes mais rápido. Com isto há um ganho no tempo na fabricação e possibilidades de uma maior reprodutibilidade e qualidade.



3.1.4 Parâmetros : Diferença entre H_2SO_4 e SO_3 (GÁS)

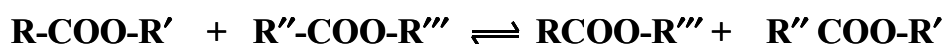
	H_2SO_4	SO_3 (gás)
Velocidade de reação	Lenta	Instantânea
Calor	Exotérmica	Muito exotérmica
Extensão da reação	Parcial	Completa
Reação secundária	Alta	Baixa
Ambiental	desfavorável	favorável

3.2 Sulfitação

Os óleos sulfitados podem ser de origem animal ou vegetal. Na sulfitação vários fatores interferem na síntese (temperatura, pressão e tempo). O conhecimento e domínio destas reações paralelas como, por exemplo, “trans” ou ”inter” esterificação determinam a performance dessa classe de compostos.

3.3 Transesterificação²

Termo utilizado para designar uma reação entre 2 ou mais ésteres na qual ocorre uma troca de radicais acila originais entre os triacilgliceróis (triglicerídeos) presentes conforme a reação:

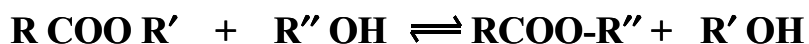


De tal modo que resulte uma distribuição randômica de radicais acila de ácidos graxos nos ésteres resultantes da reação.

3.4 Interesterificação³

Pode ser definida como a reação entre um éster e outro composto, caracterizado por uma troca dos grupos alcoólicos ou grupos acilas, e resultando na formação de um ou mais ésteres diferentes.

Alcoólise:



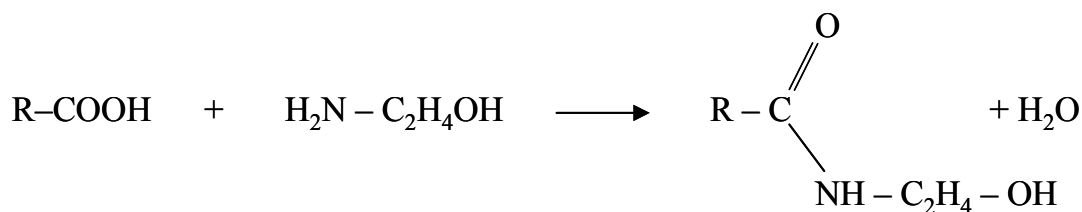
Acidólise:



3.5. Alcanolamidas⁴

São obtidos pela reação entre um ácido graxo e uma mono ou dialcanolamina.

Usualmente se emprega, a mono ou dietanolamina para sua obtenção.



Ácido Graxo

Monoalcanolamina

Alcanolamida

As alcanolamidas são amplamente usadas em shampo na indústria cosmética, como agentes para conferir sedosidade aos cabelos.

Cabelos	OLEOSOS	NORMAL	SECOS
	(-)	Alcanolamidas	(+)

Com a mesma função, as alcanolamidas tem grande uso no couro, pois oferece uma sedosidade desejada em alguns artigos. Também após o engraxe, seu uso resulta num banho mais limpo e com um ótimo esgotamento.

3.6. Sulfosuccinatos⁵ - engraxante complexo ativo

São materiais hidrofugantes, apresentam elevado poder de amaciamento, sem risco de migração e superiores aos antigos sulfoclorados (sintéticos que posteriormente passaram a ser proibidos). Os succinatos apresentam um toque excepcionalmente sedoso, não seco e elevada maciez. Esta maciez elevada tornou os succinatos extremamente adequados a uma mudança que ocorreu no mercado brasileiro, que na última década passou cada vez mais a produzir couros finos, macios, como vestuário, estofamento, entre outros.

3.8 Ésteres de poliálcoois⁷

São obtidos reagindo poliálcoois com ácidos graxos, resultando numa mistura de ésteres parciais (Mono, Di, Tri, etc)

Estes materiais tem limitada solubilidade em água fazendo com que em engraxantes formulados com este tipo de estrutura química dêem um sensação de toque sedoso. Podem ser usado entre 0,5 – 1,0%, como cru, junto com outros engraxantes no banho de engraxe.

Aplicados no acabamento formam uma emulsão água em óleo, impedindo a passagem de outras moléculas de água.

4. Aplicação

Com os produtos atuais, puros ou convenientemente combinados, pode se obter couros sem os problemas clássicos da década de 1970, como cheiro, migração de estearinas, falta de maciez, manchas, entre outros.

É comum também, por exemplo para couros finos, o uso de um só engraxante, que atenda todas as exigências de estabilidade, esgotamento do banho e maciez/toque desejados.

A maior ou menor estabilidade no banho, apresentada pelos engraxantes disponíveis no mercado, deve ser sempre balanceada através de combinações adequadas das diversas classes químicas apresentadas neste trabalho.

4.1 Conceitos

4.1.1 Hidrofugação

É a insolubilização do engraxante complexoativo na superfície e no interior do couro com sal metálico .

As medições são através dos equipamentos Bally (IUP/10) Maeser (ASTM D2099).

Bons resultados têm sido obtidos com engraxes subdivididos.

4.1.2 Fogging

O termo Fogging (para couros automotivos) subentende-se a condensação, sobre placas de vidro, especialmente no pára-brisa, dos voláteis contidos nos componentes interiores dos veículos.

Esta situação prejudica a visão do condutor, principalmente na obscuridade com luzes frontais, e, com isso, reduz a segurança na condução.

Como efeito secundário, fixam-se no interior do veículo partículas de sujeira e pó provenientes da ventilação e que contribuem ainda mais para a situação.

O condensado de Fogging é produzido por todas as substâncias voláteis dos materiais das cabinas. Pode ser produzido igualmente por materiais têxteis, por plásticos e por couros.

De acordo com a norma DIN 75201 os valores exigidos neste tipo de teste vêm muitas vezes condicionados pelas exigências estabelecidas pelo fabricante de automóveis, no entanto, pode-se considerar que se obtiveram bons resultados quando alcançarmos valores próximos à estes relacionados na tabela abaixo:

REFLEXOMETRIA	GRAVIMETRIA
Menor 50 % Inaceitável	Maior 10 mg - inaceitável
50 – 80 % bons	5-10 mg - bons
Maior que 80 % ótimos	Menor 5 mg - ótimos

4.1.3 Engraxe a frio

Devido a recente crise de energia (apagão), ocorrida no Brasil em 2000, foram desenvolvidos processos para vários artigos, usando água a temperatura ambiente. Cada vez mais existe uma preocupação de desenvolver processos com uma otimização energética..

Atualmente tais processos a frio já são empregados industrialmente. Recurtes / engraxantes foram selecionados e se obtém resultados similares aos processos convencionais.

Vantagens:

- Economia de energia.
- Melhores condições de tingimento.
- Facilidade operacional.
- Menor tempo de processo.(aprox . 20 %)
- Resultados similares ao tradicional.

4.1.4 Processo sem pré diluição⁸

Foram desenvolvidos processos sem pré diluição dos recurtentes e engraxantes, onde a diluição dos produtos não é necessária, fazendo com que haja economia de água. Ocorre um melhor aproveitamento dos produtos, com a otimização da qualidade final do couro.

5. Restrições no mercado coureiro e calçadista

As atuais demandas do mercado, com relação as substâncias perigosas existentes nos produtos químicos , são apresentadas com base nas exigências das mais diversas listas como por exemplo: “ Hazardous Substance List” (metais pesados,pesticidas,formol , fenol e etc), NBR 10004 e/ou artigo 18 do decreto lei 8468/76 e /ou portaria minter 157/82,ou artigo 21 do Conama 20/86.

Abaixo segue alguns exemplos de listas de insumos que são controlados. Portanto com base nestas listas formulamos nossos produtos com isenção dos vários componentes proibidos.

Todos produtos desenvolvidos são para fins técnicos e por isto seguimos estas listas como base, para que possamos oferecer soluções ao mercado coureiro calçadista.

“ Hazardous Substance List”

isentos

92-67-1	4-aminodiphe
92-87-5	benzidine
95-69-2	4-chloro-o-toluidine
91-59-8	2-naphthylan

97-56-3	0-aminoazotoluente
99-55-8	2-amino-4nitrotoluente
106-47-8	p-chloroaniline
615-05-4	2.4-diaminoanisol
101-77-9	4.4-diaminodiphenylmethene
91-94-1	3.3-dichlorobenzidine
119-90-4	3.3-dimethoxybenzedine
119-93-7	3.3-dimethylbenzidine
838-88-0	3.3-dimethyl-4.4-diaminodiphenylmethane
120-71-8	p-cresidine
101-14-4	4.4-methylene-bis-(2-chloraniline)
101-80-4	4.4-oxydianil
139-65-1	4.4-thiodianil
95-53-4	0-toluidine
95-80-7	2.4-diaminotoluente
137-17-7	2.4.5-trimethylaniline
60-90-3	4-aminoazobenzene
90-04-0	0-anisidine

Pentachlorophenol	<	5,0 mg/Kg
Tetrachlorophenol	<	5,0 mg/Kg
Formaldehyde	<	50 mg/Kg
Chromium VI	<	3.0 mg/Kg
PCB	<	0.02mg/Kg
Cadmium	<	0.1 mg/Kg
Azo Dyes	<	30 mg/Kg
Nickel	<	4.0 mg/Kg
Lead	<	0.8 mg/Kg
Mercury	<	0.02mg/Kg
Copper	<	60 mg/Kg
Arsenic	<	0.2 mg/Kg

Cobalt	<	4.0 mg/Kg
Antimonium	<	2.0 mg/Kg
Pewtar	<	0.2 mg/Kg

Substâncias que possuem **limites de concentração** em efluentes para ser lançados em corpos d'água nas legislações **Resolução CONAMA 357/2005 – de 18/03/2005 artigo 21 e Decreto Estadual (SP)- 8468/76 artigo 18**

Parâmetro	Unidade	Decreto 8468/76 art.18	Res. CONAMA 20 art.21	Res CONAMA 357 05 art 34
Amônia	mg/L N	----	5,0	20,0
Arsênio	mg/L As	0,2	0,5	0,5
Bário	mg/L Ba	5,0	5,0	5,0
Boro	mg/L B	5,0	5,0	5,0
Cádmio	mg/L Cd	0,2	0,2	0,2
Chumbo	mg/L Pb	0,5	0,5	0,5
Cianeto	mg/L CN	0,2	0,2	0,2
Clorofórmio	mg/L	----	1,0	----
Cobre	mg/L Cu	1,0	1,0	1,0
Comp. Organofosforados/ Carbamatos	mg/L Paration	----	1,0	?
Comp. Organoclorados não listados	mg/L	----	0,05	?
Cromo Hexavalente	mg/L Cr	0,1	0,5	---
Cromo Total	mg/L Cr	5,0	----	0,5
Cromo Trivalente	mg/L	----	2,0	---
DBO 5dias	mg/L O2 ou %	60 ou 80red.	----	---
Dicloroetano	mg/L	----	1,0	1,0
Estanho	mg/L Sn	4,0	4,0	4,0
Fenóis	mg/L C6H5OH	0,5	0,5	0,5
Ferro Solúvel (Fe++)	mg/L Fe	15,0	15,0	15,0
Fluoreto	mg/L F	10,0	10,0	10,0
Manganês Solúvel (Mn++)	mg/L Mn	1,0	1,0	1,0
Material Flutuante	----	----	Ausente	Ausente
Mercúrio	mg/L Hg	0,01	0,01	0,01
Níquel	mg/L Ni	2,0	2,0	2,0
Óleos e Graxas	mg/L	100,0	----	---
Óleos Minerais	mg/L	----	20,0	20,0
Óleos Vegetais	mg/L	----	50,0	50,0
pH	unidades de pH	5 a 9	5 a 9	5 a 9
Prata	mg/L Ag	0,02	0,1	0,1
Resíduo Sedimentável	mL/L	1,0	1,0	1,0
Selênio	mg/L Se	0,02	0,05	0,3
Sulfeto	mg/L S	----	1,0	1,0
Sulfeto de Carbono	mg/L	----	1,0	---
Sulfito	mg/L SO3	----	1,0	---

Temperatura	°C	< 40	< 40	< 40
Tetracloroeto de Carbono	mg/L	----	1,0	1,0
Tricloroeteno	mg/L	----	1,0	1,0
Zinco	mg/L	5,0	5,0	5,0

Lista18-21-34.doc

Lista de substâncias proibidas de serem lançadas no Rio Paraíba do Sul conforme Portaria Minter 157/82
acetato de chumbo
arsênico
asbestos
auramina
azoitiopirina
benzeno
benzídina
berílio
BHC-alfa, beta, gama
biscloroetilnitroureia - BCNU
ciclofosfamida
clorambucil
cloreto de vinila
DDT
decarbazona
di (2-etilhexil) Ftalato
dieldrin
dietilnitrosamina
etil carbamato
etilenotiourea
fenazopiridina
hidrocloro de procarbazona
metiltiouracil
nafenopin
nitropropano
N-nitrosodimetilamina
N-nitrosometilureia

Lista de substâncias proibidas de serem lançadas no Rio Paraíba do Sul conforme Portaria Minter 157/82
N-nitroso-di-n-butilamina
N-nitroso-N-metiluretano
o-toluidina
PCB's (Kaneclor 500 e Aroclor 1254)
propiltiouracil
sulfato de vincristina
tiouréia
treosulfan
1,2 benzantraceno
(1-2, cloroetil)-3 ciclobexil- 1-nitrosouréia - CCNU
2 - naftilamina
3,3 - dicloreobenzidina
3,4 benzopireno
4-aminobifenil
4,4 - diaminodifenileter

6. Engraxantes em uma nova era

Presentemente, as exigências ambientais são uma constante.

O desafio no desenvolvimento de engraxantes modernos e altamente tecnológicos é compatibilizar a performance exigida no artigo em questão com as legislações vigentes de segurança e saúde do trabalhador e o desenvolvimento sustentável do meio ambiente.

A Cognis sempre tem apresentado inovações, baseada em tecnologias ditas limpas ou sustentáveis sem prejuízo as gerações futuras.

7. Conclusões

Mostrou-se diversos tipos de transformações químicas possíveis em óleos e gorduras, sendo elas de origem animal ou vegetal, e a sua aplicação nos óleos de engraxe.

Estas por sua vez formam a base dos componentes para a formulação dos produtos de alta qualidade para o uso no setor coureiro.

Hoje como seguimos os mais modernos conhecimentos e procedimentos na fabricação de nossos produtos podemos dizer que fazemos “cosmética bovina”.

Na natureza a única constante é a mudança. Neste paradoxo se enquadra a evolução dinâmica de novos engraxantes e processos para a indústria do couro, descrito no presente trabalho.

Referencia

1. Sedaflor AB 96, Pellasan NH Extra
2. Sedaflor T 33
3. Pellasan LFG, Pellasan M71 B
4. Pellasan SBR
5. Sedaflor BCL, Pellasan S 10
6. Sedaflor EF1
7. Softymol OF 300
8. Sedaflor L 13, Pellasan M 13

9. Bibliografia

1. Cognis Iberia,S.L.,Barcelona(Espanha).
2. FLAQTIC, VIII Congresso, Colombia1982.
3. High Polymers - Polymer processes, Schildnecht-Vol.X
4. Merck Index.
5. OTMER, K. Encyclopedia if Chemical Thecnology
6. Rittner Herman -Tecnologias das Matérias Graxas,2001
7. Bailey Industrial Oils
8. ABQTIC, Foz do Iguaçu, 2003.