

ESTUDO DA ABSORÇÃO DOS ÓLEOS DE ENGRAXE

Letícia M. Santos, Mariliz Gutterres, Thieli C. Mortari
Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)
Departamento de Engenharia Química
Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO)
E-mail: {lety, mariliz}@enq.ufrgs.br

Resumo

O mercado de couros tem apresentado um importante crescimento, principalmente no que diz respeito às exportações. Para atingir o exigente mercado externo, requisitos como qualidade e preço competitivo são fundamentais. Neste contexto, as empresas fabricantes de couro buscam processos mais eficientes, reduzindo desperdícios sem causar danos à qualidade do produto final.

O engraxe é uma etapa de grande importância para a fabricação de artigos que requerem maciez, como couros para vestuário e estofamento. Os engraxantes são incorporados à estrutura do couro, influenciando suas propriedades.

Os produtos de engraxe são oferecidos ao couro em forma de emulsão. Para que o óleo penetre em toda a espessura do couro, é importante que este permaneça emulsionado, disperso em gotas microscópicas de tamanho e estabilidade tais que não haja a separação prematura do óleo, o que dificultaria a sua penetração e daria apenas um toque graxoso à superfície.

Neste trabalho é apresentado um estudo da etapa de engraxe, visando à máxima fixação dos óleos na pele, atingindo níveis elevados de maciez. Foram utilizadas formulações específicas de produção de couros para estofamento mobiliário, que por possuírem exigentes requisitos de toque e maciez, requerem uma grande quantidade de produtos engraxantes.

Os óleos de engraxe comerciais foram caracterizados de acordo com as seguintes análises: teor de emulsionantes/emulsionados; estabilidade da emulsão à água, ácidos e sais; teor de cinzas; teor de água e teor de substância ativa.

A eficiência do processo foi medida em termos da quantidade de óleo presente no couro e no banho residual e análise de DQO dos banhos.

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

1. Introdução

Com a crescente competitividade de mercado, a indústria do couro tem aumentado a ênfase na qualidade e produtividade. Uma das características de qualidade mais importante aos couros é a maciez, já que esta é rapidamente avaliada no controle de qualidade e é um item exigido no desempenho do couro como material de revestimento em diversos produtos manufaturados.

A remoção da gordura natural da pele nos processos de ribeira, necessária para um curtimento eficiente, teria como resultado um couro rígido após seco. Assim, a fim de atingir a produção de couros macios, é realizada a etapa de engraxe, que tem por objetivo envolver as fibras com camadas de óleos, lubrificando-as. O efeito de engraxe sobre o isolamento e separação das fibras confere maleabilidade à estrutura do couro após sofrer os trabalhos mecânicos em máquinas específicas para este fim em curtumes (amaciadora de pinos e outras).

As preparações de engraxe comerciais apresentam-se, principalmente, na forma de *Licker*, misturas de óleos e agentes emulgadores. A preparação é solúvel ou, pelo menos, emulgável em água. Os *Lickers* de engraxe contêm substâncias de engraxe (óleos neutros e emulgadores) e porções líquidas (água e solventes).

Na prática, o processo de engraxe é feito mediante uma adição empírica de substâncias de engraxe. As camadas externas são, muitas vezes, super engraxadas, o que prejudica a aderência dos acabamentos e está relacionada à aplicação excessiva de produtos. As emulsões devem ser estáveis o suficiente, de forma a possibilitar uma boa distribuição em todo o perfil do couro. Os óleos de carga aniônica, amplamente empregados, abandonam a emulsão ao serem atraídas pelos grupos catiônicos das fibras, ligando-se a estas. Portanto, o efeito do engraxe pode depender, entre outros, de vários fatores: pH da solução e carga do

substrato, natureza dos óleos e partes reativas (as quais determinam as propriedades da emulsão), combinação dos óleos e itens relacionados às formas de aplicação.

Os óleos emulsionáveis em água existem em duas categorias principais: sulfatados e sulfitados. Os sulfatados são quimicamente tratados com ácido sulfúrico, que regula a afinidade com as fibras curtidas. Os sulfitados têm partículas menores e maior poder de ligação. Os óleos de engraxe preparados podem ser ainda elaborados com adição de emulgadores. Os componentes sulfatados, sulfitados e emulgadores, que também se ligam às fibras do couro, aumentam a sua hidrofília, fato que deve ser considerado na formulação de um *Licker*. Existem produtos hidrofugantes, que minimizam esse efeito. Ao licor de engraxe também podem ser adicionados óleos crus, que são insolúveis em água, mas são mantidos em emulsão pelas frações sulfatadas e sulfitadas.

De uma maneira geral, os óleos de origem animal possuem boa ação lubrificante. Os óleos vegetais geralmente possuem boa fixação, mas muito utilizados são os sintéticos, devido à qualidade constante, peso específico baixo e solidez à luz.

Tanto os óleos sulfatados quanto os sulfitados são de reação aniônica. Assim, recomenda-se engraxar o couro também com uma pequena parcela de óleos emulsionados cationicamente, que proporcionam uma boa fixação das gorduras e também um pequeno engraxe superficial.

Graffunder (2003) apresentou uma evolução dos produtos de engraxe: as primeiras substâncias utilizadas na emulsificação de óleos foram os sabões; os óleos sulfatados foram desenvolvidos nos anos 50 e são largamente utilizados, devido à capacidade de conferir maciez, toque e firmeza de flor; nos anos 80, surgiram novos produtos sintéticos. Em trabalhos anteriores, Gutterres (2002 e 2003) empregou com eficácia alguns métodos para caracterizar as emulsões de engraxe, analisar a distribuição dos engraxantes no couro, avaliar a estrutura microscópica e medir a maciez do couro. Em trabalho recente, Palop (2004) analisou três tipos de engraxantes: óleo de peixe sulfitado, polímero engraxante e éster fosfórico sulfitado, bem como a mistura destes, e caracterizou as seguintes propriedades: grau de maciez, peso, espessura, compacidade, intensidade de cor, resistência à tração e ao rasgamento e quantificação de graxas extraíveis e graxas voláteis.

Há uma tendência mundial de demanda de couros com elevadas exigências de maciez, onde a etapa de engraxe do couro assume uma importância crescente. Couros macios são empregados para produção de calçados com requisitos maiores de conforto, e para vestuários e estofamentos. Em especial, o mercado de exportação de couro para estofamento de automóveis está em forte expansão mundial e possui altos níveis de exigência quanto ao controle e certificação de qualidade, e é um mercado atendido por muitos curtumes brasileiros, os quais estão se especializando para este fim.

A produção de couros no mundo, segundo Taeger (2003), é assim destinada: 55% para calçados, 20% para vestuário, 15% para estofamento (automóveis e móveis) e 15% para artigos de couro. De acordo com o autor, o mercado potencial mundial de alguns importantes produtos químicos para couro em 10³ toneladas/ano é: tensoativo (120), sulfeto de sódio (200), hidróxido de cálcio (300), cloreto de sódio (270), óxido de cromo III (400), taninos sintéticos (300), engraxantes (400), corantes (90) e ligantes (200). Os produtos químicos utilizados nas etapas de fabricação do couro, de acordo com seus valores comerciais envolvidos, estão assim distribuídos: 15% nas etapas de ribeira, 40% no curtimento, recurtimento, engraxe e tingimento, 30% no acabamento e 15% em *commodities*. Assim, pode ser verificada a forte contribuição dos produtos de engraxe de 400.000 toneladas/ano tanto na sua comercialização, para a indústria química, como na forma de insumo, indispensável em curtumes.

Nesse sentido, há os cuidados para analisar o grau de absorção de óleos nos couros. Plapper (1964) demonstrou que a quantidade de óleos absorvidos diminui quando se aumenta a oferta de óleos. Segundo o autor, no engraxe de couros curtidos ao cromo, com ofertas de 5% de diferentes óleos, a absorção varia de 49,0 a 78,6% e para ofertas de 10% desses óleos a absorção varia de 34,0 a 53,3%.

Essa pesquisa propõe-se a analisar as propriedades de diferentes óleos e relacionar com os efeitos de absorção pelo couro, a fim de identificar as melhores condições de aplicação destes, bem como visa fazer um estudo de absorção de óleos em diversas etapas do acabamento molhado. Os resultados dão subsídios para aplicar formulações eficientes de engraxe.

2. Procedimento Experimental

A primeira etapa do trabalho consistiu na determinação analítica das características das preparações de engraxe comerciais. Para a caracterização dos óleos, foram realizadas as seguintes análises: teor de emulsionantes e emulsionados; estabilidade da emulsão a água, ácidos e sais; teor de cinzas; teor de água e de substância ativa.

A segunda etapa consistiu na aplicação dos produtos de engraxe em formulações de acabamento molhado. Os experimentos foram efetuados em escala de bancada, com amostras retiradas do grupão da mesma pele. Um experimento foi realizado com a mistura dos produtos, de acordo com uma formulação padrão para artigos de estofamento mobiliário. Com o mesmo teor total de matéria ativa desta formulação, foram feitos experimentos com a aplicação dos produtos individualmente, para tempos de engraxe diferentes, e também foi avaliada a influência da adição de óleos na neutralização (pré-engraxe). A absorção dos óleos pelo couro foi quantificada pelo método de análise de substâncias extraíveis em diclorometano.

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

Adicionalmente, com a finalidade de analisar a formulação para couro estofamento mobiliário utilizada em curtume, o teor de extraíveis em diclorometano foi determinado para etapas intermediárias do acabamento molhado: de uma pele processada em escala piloto, e de amostras retiradas de peles aleatórias do processo industrial.

Os óleos analisados foram os três principais usados no engraxe e dois que são utilizados no pré-engraxe. A constituição de cada óleo está mostrada na tabela 1.

Tabela 1. Constituição dos óleos empregados no engraxe

	Produto	Descrição
Engraxe	A	engraxante sintético, baseado em ésteres fosfóricos
	B	à base de óleo natural sulfitado e agentes sintéticos de amaciamento
	C	natural sulfatado com fosfolipídeos e agentes amaciantes sintéticos
Pré-engraxe	D	catiônico, condensado de ácido graxo
	E	aniônico, mescla de óleos marinhos oxisulfitados e sulfatados

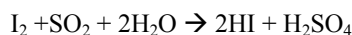
3. Métodos e Resultados

3.1. Caracterização dos óleos de engraxe

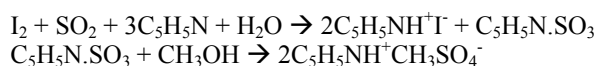
3.1.1. Teor de água e de substância ativa

A análise do teor de água dos óleos foi executada de acordo com o método Karl-Fischer, e a titulação foi feita em titulador automático.

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



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



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

Os resultados encontram-se na tabela 2.

Tabela 2. Teor de água (%) dos óleos

Produto	Teor de água (%)
A	36,05
B	20,92
C	9,5
D	68,73
E	4,17

3. Excluindo-se a quantidade de água, temos o teor de matéria ativa, que pode ser visualizado na tabela

Tabela 3. Teor de matéria ativa (%) dos óleos

Produto	Matéria ativa (%)
A	63,95
B	79,08
C	90,5
D	31,27
E	95,83

3.1.2. Estabilidade da emulsão

A análise da estabilidade da emulsão à água, ácidos e sais foi executada de acordo com a norma ABNT NBR 9235. Na tabela 4 estão os graus atribuídos de acordo com o aspecto da emulsão. Os resultados estão apresentados nas tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 4. Referência em graus para análise da estabilidade da emulsão.

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

Tabela 5. Estabilidade da emulsão para o óleo A.

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

Tabela 6. Estabilidade da emulsão para o óleo B.

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

Tabela 7. Estabilidade da emulsão para o óleo C.

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

Tabela 8. Estabilidade da emulsão para o óleo D.

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

Tabela 9. Estabilidade da emulsão para o óleo E.

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

3.1.3. Teor de emulsionantes e emulsionados

As análises de teor de emulsionantes e emulsionados foram executadas de acordo com a norma ABNT NBR 10447, baseada na separação destes componentes pelo método Panzer-Niebuer. Pelo método (Panzer-Niebuer, 1952), o produto (*Licker* de engraxe) é agitado em uma mistura de etanol e éter de petróleo e após são separadas as duas fases. Na fase do éter de petróleo fica a fração emulsionada do óleo, composta de óleos neutros (crus), matéria insaponificável e ácidos graxos livres, e na fase etanol fica a fração contendo emulgores e óleos minerais do produto.

Tabela 10. Teor de emulsionados e emulsionantes (%) dos óleos

Produto	% emulsionados	% emulsionantes	Relação emulsionados/emulsionantes
A	12,75	22,56	0,565
B	33,89	22,9	1,480
C	49,19	31,44	1,565
D	3,8	27,07	0,140
E	61,06	29,54	2,067

Pela análise da tabela 10, pode-se verificar que os óleos B, C e E possuem uma quantidade maior de componentes emulsionados em relação aos emulsionantes. O maior teor de emulsionantes em relação ao de emulsionados do óleo A contribui para sua boa estabilidade da emulsão, como foi observado na tabela 5.

3.1.4. Teor de cinzas

O teor de cinzas foi determinado de acordo com a norma ABNT NBR 11027.

Tabela 11. Teor de cinzas (%) dos óleos

Produto	Teor de cinzas (%)
A	5,83
B	2,81
C	2,95
D	0,59

A quantidade de cinzas do óleo A deve-se principalmente à presença de fosfato. Os óleos B e C, sulfitado e sulfatado, respectivamente, possuem teores de cinzas próximos.

3.2. Absorção dos óleos

3.2.1. Influência do tempo de engraxe

A quantidade de óleo presente no couro foi determinada por extração com diclorometano e os valores são expressos em base seca (b.s.).

Os resultados dos experimentos de comparação entre diferentes tempos de engraxe são mostrados na figura 1.

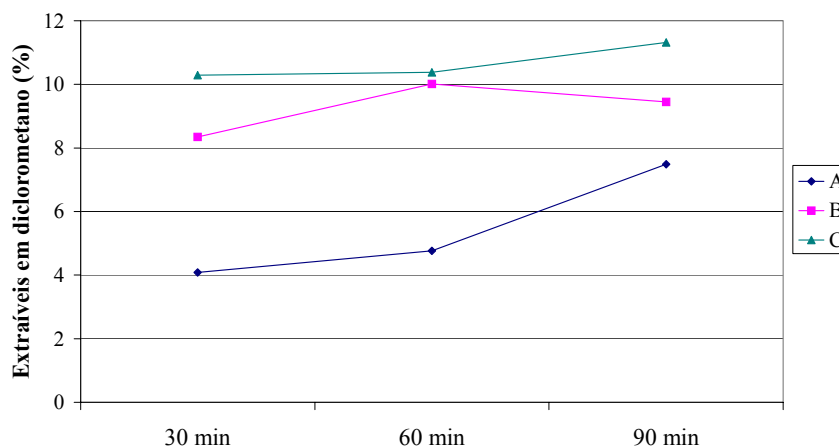


Figura 1. Influência do tempo de engraxe – extraíveis em diclorometano

Pela observação da figura 1, pode-se concluir que o óleo C foi pouco influenciado pelo tempo do engraxe. O óleo B apresentou um aumento no teor de extraíveis de 30 para 60 min; no entanto, praticamente nenhuma diferença entre 60 e 90 min, o que leva a concluir que 60 min são suficientes para a difusão do óleo. No caso do óleo A, o teor de extraíveis aumenta consideravelmente com o aumento do tempo de engraxe de 60 para 90 min. Uma razão para esse aumento é o fato da emulsão deste óleo apresentar uma elevada estabilidade. Assim, um tempo de engraxe maior é necessário para que o óleo abandone a emulsão e seja absorvido pelo couro.

3.2.2. Efeito da mistura dos óleos

Para a avaliação do efeito da mistura, foi executado um experimento com a adição dos três óleos. Foram adicionados 8% do produto A, 4% do produto B e 3% do produto C. O tempo de engraxe deste experimento foi de 60 minutos. O teor de extraíveis está mostrado na figura 2.

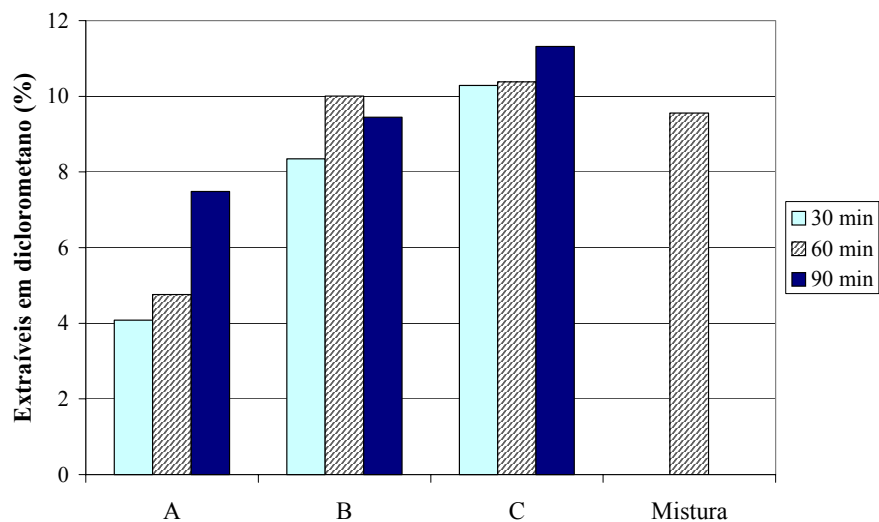


Figura 2. Efeito da mistura – extraíveis em diclorometano

3.2.3. Absorção dos óleos em relação à oferta

A partir dos valores da oferta calculada em matéria graxa e dos valores obtidos de extraíveis, é possível quantificar a absorção de cada óleo, visualizada na figura 3, onde a oferta de óleos no pré-engraxe também foi considerada.

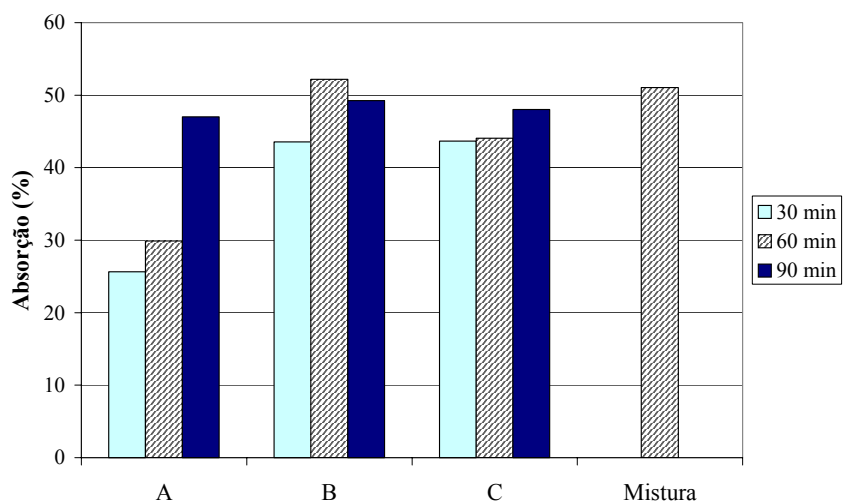


Figura 3. Absorção dos óleos, em relação à oferta de matéria graxa

Pela comparação da figura 3 com a 1, pode-se verificar que o óleo B, apesar de apresentar um teor menor de extraíveis do que o óleo C na figura 1, apresenta uma absorção melhor. Isto ocorreu devido ao fato de o cálculo de absorção ser feito com base na quantidade de matéria graxa adicionada.

A mistura apresentou uma boa absorção comparada aos óleos individuais, embora não maior que a do óleo B em 60 minutos.

3.2.4. Efeito do pré-engraxe

O efeito do pré-engraxe na quantidade de óleo absorvida pelo couro, em relação à oferta, pode ser visualizado na figura 4.

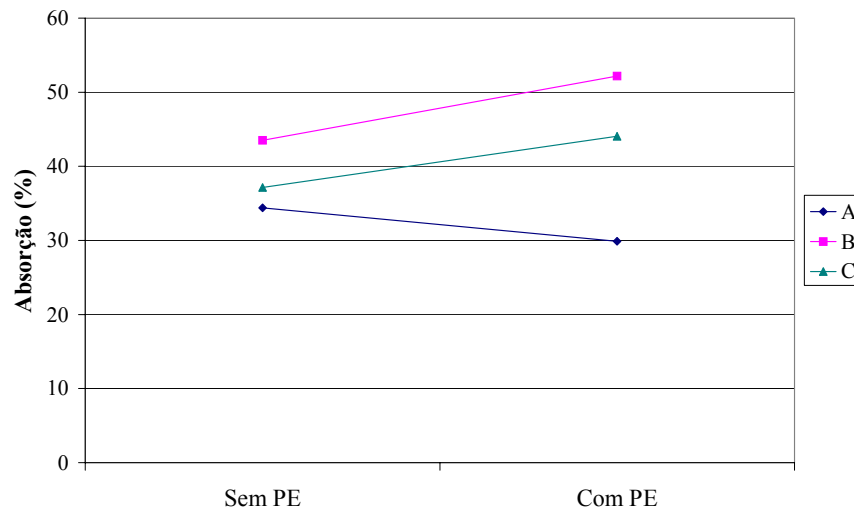


Figura 4. Efeito do pré-engraxe na absorção

De acordo com a figura 4, há maior absorção total de óleos fazendo-se o pré-engraxe, indicando que o couro não está saturado em óleo nos casos B e C. No entanto, há diminuição da absorção total no caso do óleo A, uma vez que este tem maior estabilidade e alguns pontos positivos de ligação no couro já estariam bloqueados com o pré-engraxe, atrasando a quebra da emulsão.

3.2.5. Concentração de óleo no banho residual

A concentração de óleo restante no banho residual foi determinada por extração com diclorometano, utilizando-se areia analítica como meio de suporte. Os resultados encontram-se na figura 5.

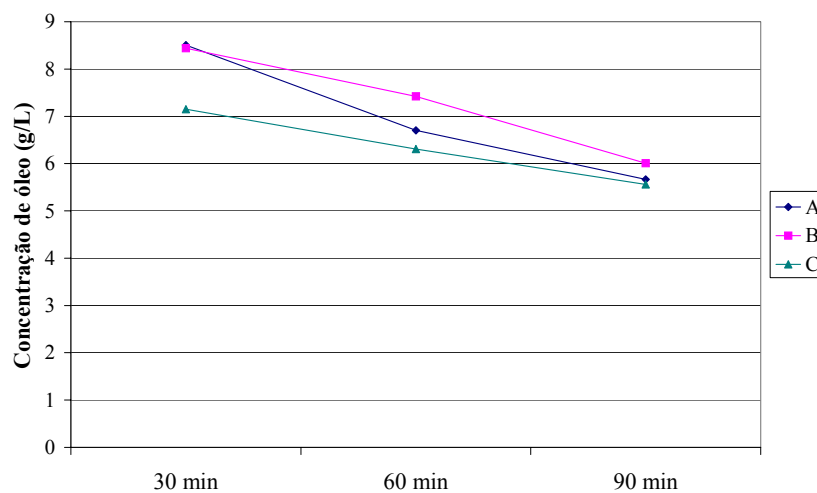


Figura 5. Concentração de óleo no banho residual

A figura 5 mostra a diminuição do teor de óleos no banho, conforme aumenta o tempo de engraxe.

3.2. DQO

Adicionalmente, foram realizadas análises de DQO (Demanda Química de Oxigênio) dos banhos residuais do engraxe. A DQO indica o teor de matéria orgânica e inorgânica oxidável quimicamente por um oxidante forte ($K_2Cr_2O_7$). De acordo com Cassano et al. (2001), a DQO de banhos de tingimento, engraxe e recurtimento varia entre 15000 a 75000 ppm.

As amostras utilizadas para as análises de DQO foram retiradas dos banhos de engraxe após acidificação, sem nenhum tratamento prévio. Os resultados estão na figura 6.

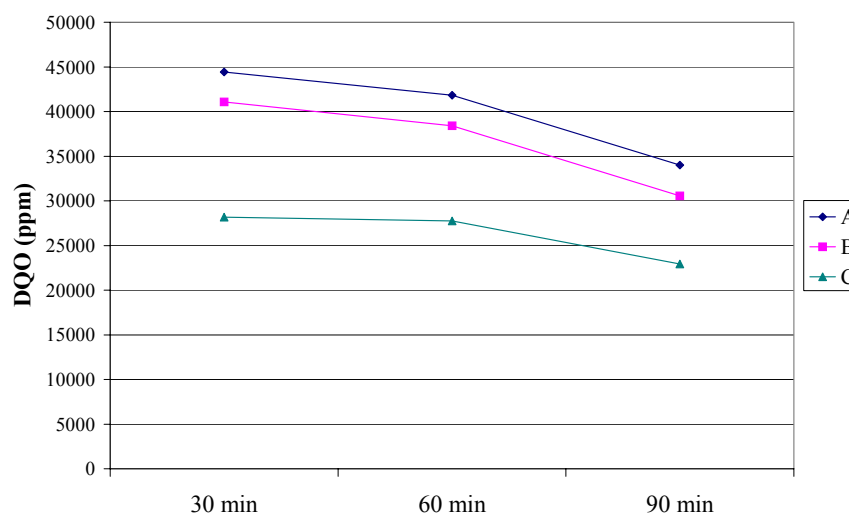


Figura 6. DQO dos banhos de engraxe

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

3.3. Escalas de processo

A fim de avaliar o estado atual de aplicação de uma formulação utilizada no curtume, foram analisadas amostras retiradas do processo industrial, e também foi feito um teste de formulação em uma pele, em escala piloto.

O teor de extraíveis para várias etapas do processo piloto e do industrial estão apresentados nas figuras 7 e 8, respectivamente.

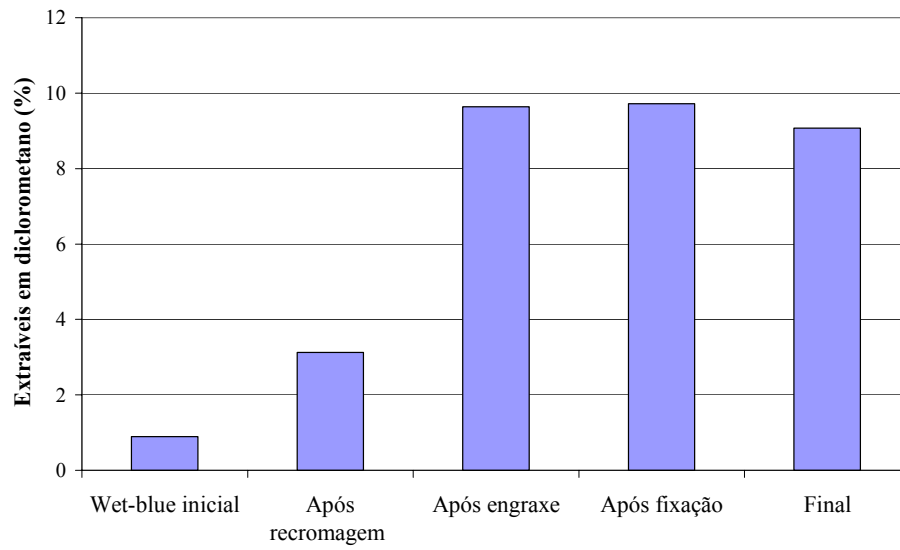


Figura 7. Teor de extraíveis para diversas etapas do processo piloto

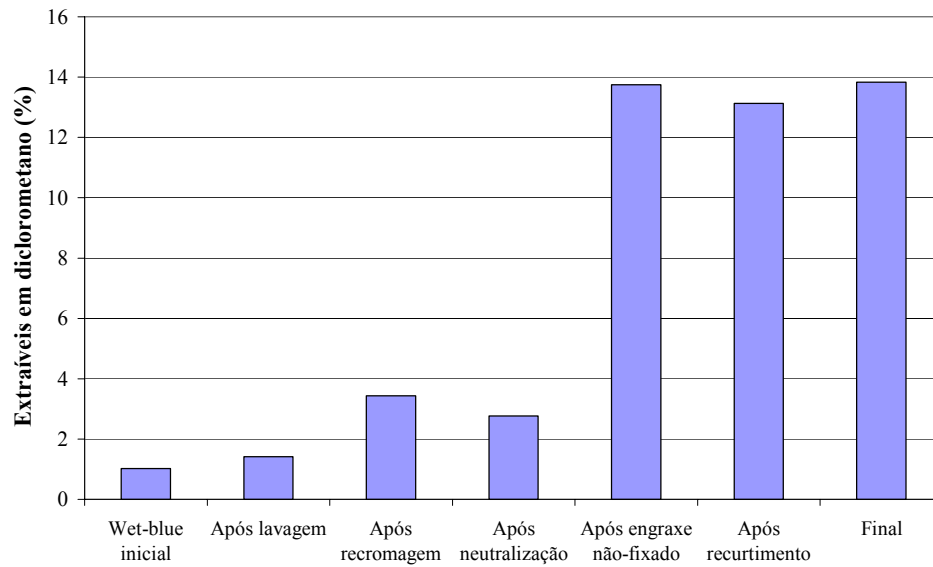


Figura 8. Teor de extraíveis para diversas etapas do processo industrial

Considerando-se as diferentes ofertas de matéria graxa de cada formulação, pode-se fazer uma comparação da absorção dos óleos para cada escala de trabalho.

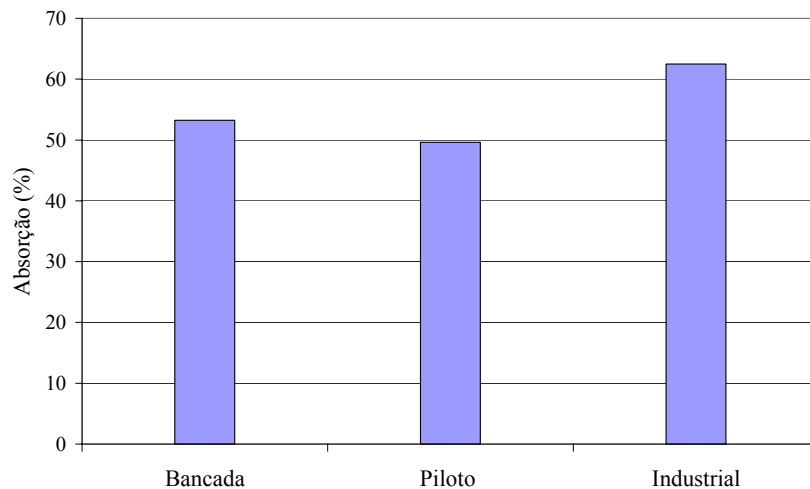


Figura 9. Absorção dos óleos para diferentes escalas

Nas três escalas de trabalho foram utilizadas formulações muito semelhantes para couros tipo estofamento. A figura 9 mostra que os valores de absorção para as escalas de bancada e piloto resultaram próximos. Apesar da menor ação mecânica da escala de bancada, a sua formulação continha uma oferta de matéria graxa menor do que a utilizada no experimento em escala piloto, o que resultou em uma melhor absorção. O processo industrial apresenta uma eficiência maior devido a sua maior ação mecânica.

4. Conclusão

Devido às altas exigências de qualidade impostas ao couro, o produto possui um rigoroso controle ao final do processamento. No entanto, a falta de conhecimentos sobre os mecanismos do processo o torna empírico e muitas vezes ineficiente, já que são adicionados produtos químicos em excesso. A etapa de engraxe é a mais crítica no acabamento molhado, pois a fim de atingir os níveis de maciez exigidos são adicionadas grandes quantidades de produtos, nem sempre da melhor maneira possível.

A caracterização dos produtos comerciais possibilita uma escolha objetiva, de acordo com o efeito desejado. Os testes de aplicação mostraram a velocidade de absorção de cada óleo e permitiram a determinação da quantidade de produto que de fato permanece no couro. As análises de teor de óleo e DQO dos banhos residuais mostraram que esses valores permitem avaliar o aproveitamento dos produtos químicos.

O conhecimento das características dos produtos e do comportamento destes em relação à absorção fornecem subsídios para o entendimento do mecanismo do processo de engraxe e possibilita a procura de melhores condições de aplicação. Após esse estudo preliminar, em uma etapa seguinte serão avaliados outros fatores do processo de engraxe. A metodologia de estudo consiste em um planejamento experimental, através da variação de parâmetros que influenciam diretamente o processo de engraxe, como temperatura, grau de neutralização (afeta a reatividade da pele com produtos iônicos), grau de acidez na fixação e tempo de fixação. Esses experimentos possibilitam avaliar a importância de cada um destes fatores na eficiência do engraxe.

Referências

1. ABNT – NBR 9235 (2002). Insumos – Substâncias graxas – Determinação da estabilidade a ácidos e sais.
2. ABNT – NBR 10447 (1997). Substâncias graxas – Determinação do teor de emulsionantes e emulsionados.
3. ABNT – NBR 11027 (1989). Substâncias graxas – Determinação do teor de cinza.

4. Cassano, A., Molinari, R., Romano, M., Drioli, E. Treatment of Aqueous Effluents of the Leather Industry by Membrane Processes – A review. *Journal of Membrane Science*, 181, p. 111-126, 2001.
5. Graffunder, V. Óleos Engraxantes, Evolução e Ecologia. XVI Encontro Nacional ABQTIC, Foz do Iguaçu, 2003.
6. Gutterres, M. Distribuição, Deposição e Interação Química de Substâncias de Engraxe no Couro. XV Congresso Latino-americano de Químicos e Técnicos da Indústria do Couro. Salvador, 2001.
7. Gutterres, M. Estudo do Engraxe de Couro com Substância Modelo. *Revista do Couro ABQTIC, Estância Velha*, v. 1, n. 156, p. 52-57, 2002.
8. Gutterres, M. Absorción de los agentes de curtición y engrase y modificación de la matriz de colágeno. *Boletín Técnico Asociación Química Española de la Industria del Cuero*, Barcelona, v. 54, n. 4, p. 207-215, 2003.
9. Hollstein, M. Enfetten, Fetten und Hydrophobieren bei der Lederherstellung. Frankfurt na Main, p. 163, 1987.
10. Palop, R. Influencia del Engrase em las Propiedades Fisico-quimicas del Couro. Optimizacion de Procesos. XVI Congreso Latinoamericano de Químicos y Tecnicos de la Industria del Couro. Buenos Aires, 2004.
11. Panzer, A. e Niebuer, W. Ein Beitrag zur Analyse von Lickerölen. *Das Leder* 3, p.219-220, 1952.
12. Plapper, J. Studien über definierte Lickeröle na Ledern verschiedener Gerbart. *Das Leder* 15, p. 263-272, 1964.
13. Taeger, T. Innovative Chemie für Einen Alten Rohstoff – Erste Schritte auf dem Weg zur Nachhaltigen Lederherstellung. *Leder & Häute Markt*, 9, p.33-38, 2003.
14. Wieland, G. Water Determination by Karl Fischer Titration: Theory and Applications. GIT VERLAG GmbH, 1987.

Agradecimentos

Às empresas CLARIANT S.A. e BMZ COUROS LTDA pelo apoio técnico e financeiro e à CAPES e ao CNPq, pelas bolsas concedidas.