



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Presidente Prudente

**BRUNO CESAR DE OLIVEIRA
NELISSA GONÇALVES GARCIA**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
EXPANDIDOS OBTIDOS A PARTIR DE RASPA DE
COURO COM BORRACHA NATURAL**

PRESIDENTE PRUDENTE

2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Câmpus de Presidente Prudente

BRUNO CESAR DE OLIVEIRA
NELISSA GONÇALVES GARCIA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS
EXPANDIDOS OBTIDOS A PARTIR DE RASPA DE
COURO COM BORRACHA NATURAL**

Trabalho apresentado ao curso de graduação em Engenharia Ambiental da Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus de Presidente Prudente, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Eloizo Job

PRESIDENTE PRUDENTE

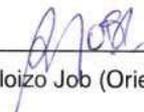
2012

TERMO DE APROVAÇÃO

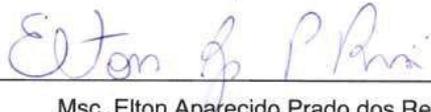
Bruno Cesar de Oliveira e Nelissa Gonçalves Garcia

"PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE COMPÓSITOS EXPANDIDOS OBTIDOS A PARTIR DA RASPA DE COURO COM BORRACHA NATURAL"

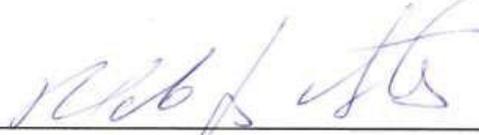
Trabalho de graduação aprovado como um dos requisitos parciais para a obtenção do título de Engenheiro Ambiental da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Faculdade de Ciências e Tecnologia, *campus* de Presidente Prudente – SP, pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Aldo Eloizo Job (Orientador)



Msc. Elton Aparecido Prado dos Reis



Msc. Renivaldo José dos Santos

Presidente Prudente, 14 de novembro de 2012.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos primeiramente a Deus por ter nos dado forças e saúde para concluirmos mais uma etapa de nossas vidas com felicidade e êxito.

Ao professor Dr. Aldo Eloizo Job pela orientação, amizade e confiança que sempre teve em nós.

Ao Elton pelo companheirismo, amizade e a dedicação que sempre teve em sua vida.

Aos nossos amigos do Laboratório que sempre nos ajudou e nos apoiou em nossas decisões.

Aos nossos pais e amigos que sempre estiveram presentes ao nosso lado, nos apoiando em todos os momentos em nossas vidas.

“Se erramos foi na tentativa de acertar”

José Reinaldo Junior

SUMÁRIO

1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
1.1	Couro.....	13
1.2	Látex.....	14
1.3	Borracha Natural	15
1.4	Vulcanização	15
1.5	Espumas	17
1.5.1	Mecanismo de formação de poros.....	19
1.5.2	Agentes Expansores	19
1.5.3	Agentes Expansores Químicos.....	20
1.6	Gerenciamento de Resíduos Sólidos.....	21
1.6.1	Definição de Resíduos Sólidos.....	21
1.6.2	Classificação segundo NBR 10004/2004.....	22
1.6.3	Resíduos Sólidos Gerados em Curtumes.....	23
1.6.4	Toxicologia do Cromo	23
2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	24
2.1	Borracha Crepe Claro.....	24
2.2	Preparação do Resíduo de Couro	25
2.3	Método de Preparação do compósito	25
2.3.1	Primeira etapa: Mistura dos materiais constituintes.....	26
2.3.2	Segunda Etapa: Prensagem do material.....	27
2.4	Análise da Densidade aparente e do Volume.....	28
2.5	Análises Morfológicas.....	28
2.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
2.5.2	Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	29
2.6	Análises Térmicas	29
2.6.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
2.6.2	Análise Termogravimétrica (TG).....	30
2.6.3	Análise Dinâmico Mecânico (DMA)	30
2.7	Ensaio de Lixiviação	31
2.7.1	Materiais utilizados	31
2.7.2	Reagentes	32
2.7.3	Procedimento.....	32
2.8	Ensaio de Solubilização	33

2.8.1	Materiais Utilizados	33
2.8.2	Reagentes	34
2.8.3	Procedimento.....	34
2.9	Espectroscopia de Absorção Atômica.....	34
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
3.1	Análise da Densidade Aparente e do Volume.....	36
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	39
3.2.1	Energia Dispersiva de Raio-X (EDX).....	50
3.2.2	Análise do Tamanho dos poros	52
3.3	Análises Térmicas	53
3.3.1	Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	53
3.3.2	Análises Termogravimétricas (TG).....	55
3.3.3	Análise Dinâmico Mecânico (DMA)	59
3.4	Lixiviação e Solubilização	61
3.5	Análise da viabilidade de reciclar o resíduo de couro.....	63
4	CONCLUSÃO	64
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura molecular do couro <i>wet-blue</i>	14
Figura 2: Estrutura química do Poli (cis-1,4-isopreno) ^[33]	15
Figura 3: Processo simplificado da vulcanização com enxofre ^[26]	16
Figura 4: Anel S ₈ ^[27]	17
Figura 5: Visão esquemática da estrutura de uma espuma polimérica de uma célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b).	18
Figura 6: Borracha Crepe Claro Brasileira.	25
Figura 7: Resíduo de couro.	25
Figura 8: Forma utilizada para a expansão das amostras.	28
Figura 9: Agitador rotatório de frasco.	31
Figura 10: Relação entre o volume final <i>versus</i> borracha natural expandida e os compósitos expandidos produzidos nas proporções 20, 40 e 60 phr de couro.	37
Figura 11: Relação entre a densidade <i>versus</i> borracha natural expandida e os compósitos expandidos produzidos nas proporções 20, 40 e 60 phr de couro.	38
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície da borracha natural expandida.	40
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 20 phr de couro.	41
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 40 phr de couro.	42
Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 60 phr de couro.	43
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal da borracha natural expandida sem couro.	46
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 20 phr de couro.	47
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 40 phr de couro.	48
Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 60 phr de couro.	49
Figura 20: Espectro EDX dos pontos aflorados no compósito expandido com 20 phr, dos respectivos elementos: carbono, oxigênio, zinco, magnésio, alumínio, cálcio e cromo.	51
Figura 21: Gráfico de frequência <i>versus</i> faixa de tamanho das células, para a borracha expandida e os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 phr de couro.	52
Figura 22: Curvas de DSC, do couro <i>wet-blue</i> e da borracha natural.	54
Figura 23: Curvas de DSC, do agente expensor toluenosulfhidrazina e do compósito expandido com toluenosulfhidrazina.	55
Figura 24: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do agente expensor.	56
Figura 25: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da BN.	57

Figura 26: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do couro <i>wet-blue</i>	58
Figura 27: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do compósito expandido com toluenosulfohidrazina.	59
Figura 28: Curva DMA Borracha natural.	59
Figura 29: Curva DMA Resíduo de Couro.	60
Figura 30: Curva DMA compósito expandido.	60
Figura 31: Quantidade de pó de rebaixadeira gerado a cada tonelada de couro <i>wet-blue</i>	63
Figura 32: Gastos anuais no Brasil para o gerenciamento do pó de rebaixadeira.	64

ÍNDICE DE TABELA

Tabela 1: Classificação das espumas quanto à natureza da célula, densidade e aplicações.....	19
Tabela 2: Propriedade do Agente Expansor.	20
Tabela 3: Limites especificados para cromo total	23
Tabela 4: Proporção de resíduo de couro nas amostras.	26
Tabela 5: Proporção, em phr, dos ativadores de vulcanização utilizados na mistura de BN-CCB com resíduo de couro.	27
Tabela 6: Proporção, em phr, dos aceleradores de vulcanização utilizados na mistura de BN-CCB com resíduo de couro.	27
Tabela 7: Parâmetros técnicos para leitura em EAA.	35
Tabela 8: Percentual de expansão da BN expandida e dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 phr de couro.....	36
Tabela 9: Densidade aparente da BN expandida e dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 phr de couro.	38
Tabela 10: Concentração de ânions no extrato lixiviado dos compósitos expandidos.	62
Tabela 11: Concentração de ânions no extrato solubilizado dos compósitos expandidos.	62

APRESENTAÇÃO

Este projeto teve como objetivo a obtenção de um compósito expandido a partir da mistura resíduo industrial de couro com borracha natural e agente expensor, utilizando o método de prensagem a quente, em diferentes proporções de couro. Os compósitos foram desenvolvidos em laboratório e caracterizados utilizando as técnicas de análises térmicas (DSC, TG, DMA), microscopias nos estudos morfológicos e de interfaces entre os constituintes (MEV), lixiviação e solubilização. Os resultados obtidos foram comparados em função das propriedades dos compósitos com as do couro *wet-blue* e da borracha natural.

INTRODUÇÃO

A indústria do setor coureiro é uma das mais importantes para economia brasileira, sendo obtidos 8,810 milhões de peças no 1º trimestre de 2011, resultados que significaram variações positivas de 4,7% com relação ao 4º trimestre e de 3,6% com relação ao 1º trimestre, ambos do ano de 2010, interrompendo a seqüência de queda da aquisição de couro no primeiro trimestre de cada ano observada desde 2008. Em relação ao cenário internacional, a indústria de curtume brasileira é destaque, participando com 18% da produção mundial de couro [1,2,3].

Existem, atualmente cerca de 500 curtumes no Brasil e em 2010 foram processadas 27,3 milhões de peças de couro, apurando-se 1,7 bilhões de dólares [4].

O couro é obtido após o tratamento físico e químico da pele, cujo objetivo é obter um material estável e imputrescível, que só é possível devido à adição de substâncias curtentes, como sais de cromo e taninos vegetais. [5,6,7,8].

O processo de transformação da pele gera vários tipos de resíduos, tanto líquidos quanto sólidos. Para minimizar estes impactos, diversos centros de pesquisas realizam estudos. Os resultados obtidos até o momento são extremamente satisfatórios, de modo que já é possível neutralizar os agentes nocivos e assim reutilizar o resíduo líquido no processo de curtimento, desta forma constata-se que este resíduo gerado na atualidade não é fonte de grande preocupação ambiental, pois já é fruto de um desenvolvimento sustentável do setor coureiro [9,10,11,12,13].

Os resíduos sólidos são gerados, na fase de acabamento que visa ajustar a espessura do couro de forma mais homogênea. Este ajuste é feito pelo desbaste do couro utilizando um equipamento chamado rebaixadeira, sendo que nesta etapa, devido ao processo de desbaste, é gerada grande quantidade de resíduo sólido, denominado pó de rebaixadeira.

O pó de rebaixadeira é atualmente uma grande fonte de preocupação, pois de acordo com a Companhia de Tecnologia e Saneamento Ambiental, CETESB [14] são gerados aproximadamente 225 kg de pó de rebaixadeira por tonelada de couro *wet-blue*, sendo que 3% desta quantidade correspondem ao teor de cromo III (Cr^{3+}). Assim, ao ser descartado em lugares inadequados e juntamente com fatores ambientais, tais como calor, umidade, pH, agentes oxidantes junto com tempo prolongado de exposição, pode ocorrer a oxidação do Cr^{3+} para cromo hexavalente (Cr^{6+}), que é um metal que apresenta

baixa biodegradabilidade e uma vez absorvido pelas plantas ou animais é difícil de ser excretado e assim, se acumulando nos seres vivos [15].

O Cr^{6+} possui forte capacidade de penetração na pele, desta forma, torna-se altamente nocivo, por ser mutagênico e carcinogênico [16]. Segundo a CERCLA – *The Comprehensive Environmental Response, Compensation, and Liability* (1997), o cromo hexavalente é classificado como a 16ª substância mais perigosa.

Cerca de 50% da pele inicial abandona o curtume como resíduo sólido, caso este fosse destinado a aterros controlados conforme recomenda a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12305/2010. Para cada tonelada a ser descartada, haveria um gasto de R\$ 60,00. Assim, ao repassar este valor para a quantidade total de resíduos gerados, encontra-se o valor corresponde a 4% da receita arrecadada com a venda do produto. Para o ano de 2011 este valor corresponderia a 68 milhões de dólares. Além disso, demanda-se uma área equivalente a 76,8 mil m^2 para o armazenamento final do mesmo [17].

Uma das alternativas encontradas para solução destes problemas é a reciclagem dos resíduos, que consiste no reaproveitamento do resíduo como matéria prima para produção de um novo material, possibilitando a obtenção de ganhos econômicos e redução de gastos adicionais para a deposição dos mesmos em aterros controlados [18].

Pensando nisso é que alguns grupos de pesquisa vêm se dedicando a encontrar tecnologias alternativas que diminuam os impactos ambientais e promovam o desenvolvimento sustentável dos curtumes [19,20]. Entre as principais pesquisas que visam tratar resíduos de cromo destaca-se a incorporação do cromo a cerâmica, no qual os resíduos de cromo são incinerados para recuperar energia e em seguida incorporados a cerâmica, para produção de telhas ou materiais refratários. [21,22].

Assim, este projeto propõe a fabricação de um novo material que se trata de um compósito expandido, que poderá ser um substituinte de espumas já utilizadas comercialmente no setor da construção, embalagem, recreação, esporte, indústria automotiva e calçadista visto que a estimativa de consumo deste material para o século XXI é de 10,4 milhões de toneladas. [23].

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Couro

O couro é um material formado pela transformação física, química e estrutural da pele do animal. A pele é constituída principalmente por proteínas, que são polímeros resultantes da condensação de ácidos α -aminoácidos, onde uma única molécula apresenta um grande número de unidades de aminoácidos que se ligam por meio das ligações peptídicas [24].

A pele é composta por três camadas: a epiderme, a derme e a hipoderme. A epiderme é a camada mais externa da pele e é constituída por células ricas em queratina. A hipoderme é a camada mais profunda, constituída por tecido adiposo e carne. A derme é a camada intermediária, composta por uma complexa rede de fibras naturais de colágeno. Ela é a parte utilizada para fabricação do couro, na qual as propriedades biomecânicas das fibras de colágeno são estabilizadas mediante a fixação de agentes curtentes [25].

A transformação da pele em couro é feita através da realização do processo denominado curtimento, que por sua vez é dividido em três etapas principais: a ribeira, o curtimento e o acabamento [26].

A ribeira é a etapa da limpeza e preparação da pele, inicia-se pelo processo denominado píquel, que tem por objetivo eliminar os pelos e o sistema epidérmico, podendo ser executado através de raspagem mecânica, ou através da degradação química com agentes redutores, como sulfeto de sódio e aminas [27]. Em seguida, adiciona-se cal (hidróxido de cálcio), que promove o inchamento das peles através da absorção de água, dessa forma, as peles ficam nas condições adequadas para as operações de descarne, cujo objetivo é remover os restos de carne, gordura e sangue presentes na pele.

Após o descarne a pele é encaminhada ao processo de curtimento, onde adquire estabilidade e passa a ser chamada de couro. Esta estabilidade consiste na resistência à putrefação, ação de microorganismos e enzimas, além de modificar a estabilidade da pele frente à água quente.

Durante o curtimento as peles são tratadas com substâncias curtentes, que podem ser de origem vegetal como o tanino ou mineral como o cromo, obtido a partir do sulfato de cromo.

O método de curtimento com o cromo é o mais empregado devido ao fácil processamento, fácil acesso e excelentes propriedades, como suavidade, flexibilidade, força e principalmente estabilidade hidrotérmica [11]. Neste método, a pele passa primeiramente pelo banho de cromo que a torna molhada e com tom azulado, recebendo assim a designação de *wet blue*.

A função do cromo no couro *wet blue*, é de atuar como ponte, interligando os grupos protéicos do couro, proporcionando assim maior estabilidade química e mecânica ao produto final [28]. Na Figura 1 é apresentada a estrutura molecular do couro *wet-blue*.

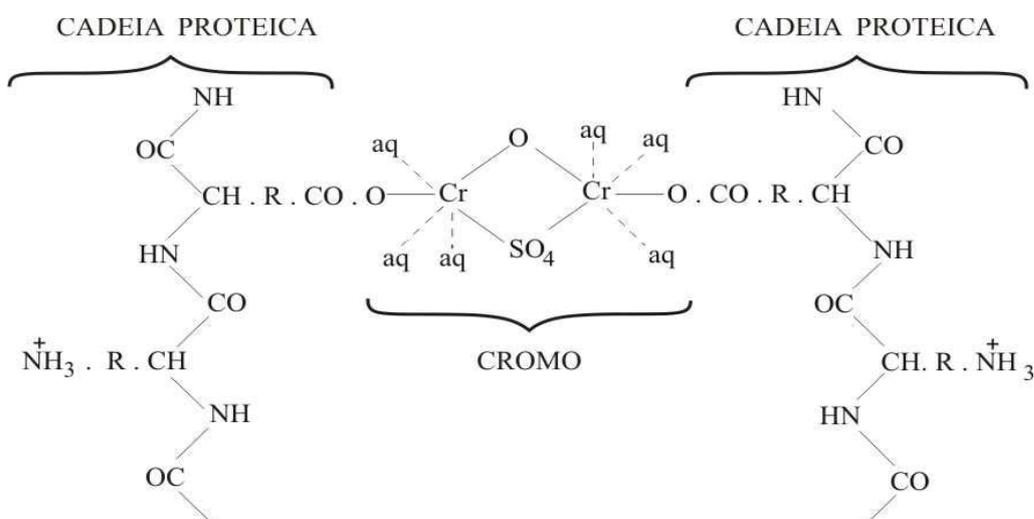


Figura 1: Estrutura molecular do couro *wet-blue*.

Na última etapa de processamento, visando obter as formas desejadas o couro é submetido ao processo denominado rebaixamento utilizando uma máquina chamada rebaixadeira. Conseqüentemente nesta etapa gera-se o resíduo de couro denominado pó de rebaixadeira.

1.2 Látex

O látex é definido como um fluído leitoso, composto por um soro suspenso em uma solução líquida, que possui uma complexa estrutura molecular. Este produto pode ser obtido de diversas árvores, o que apresenta propriedade de interesse comercial é o extraído da seringueira *Hevea brasilienses*, originária da Amazônia.

O látex é um polímero que consiste principalmente pelo monômero *cis*-1,4-isopreno (C₅H₈). Sua composição consiste em: borracha natural, entre 33 e 35%, proteínas, entre 1 e 1,5%, resinas, entre 1 e 1,25%, açúcar 1%, e água em aproximadamente 60% [29].

Após coletado, o látex é homogeneizado por meio da adição de ácido acético, acarretando em sua coagulação, processo que visa separar a borracha natural dos demais constituintes. [30].

Em relação à produção de borracha natural, o continente asiático, em particular os países Tailândia, Indonésia e Malásia, é responsável por mais de 90% da produção mundial. Em contraste com esta rica produção, o Brasil, apesar das condições favoráveis só produz aproximadamente 1% de produção mundial, quantidade insuficiente até mesmo para o seu consumo interno, sendo o estado de São Paulo seu maior produtor [31].

1.3 Borracha Natural

A borracha natural é um dos principais constituintes do látex. Historicamente já era conhecida pelos índios que habitavam a América antes da chegada de Colombo, despertando interesse dos europeus que a levaram para a Europa e passaram a utilizá-la.

A borracha natural é um polímero da classe dos elastômeros. Possui cadeia polimérica linear composta por cis 1-4-poli-isopreno, de elevada massa molar, possuindo instaurações nas ligações dos carbonos 2 e 3 da unidade isopolimérica [32]. Na Figura 2 é apresentada a estrutura molecular da BN.

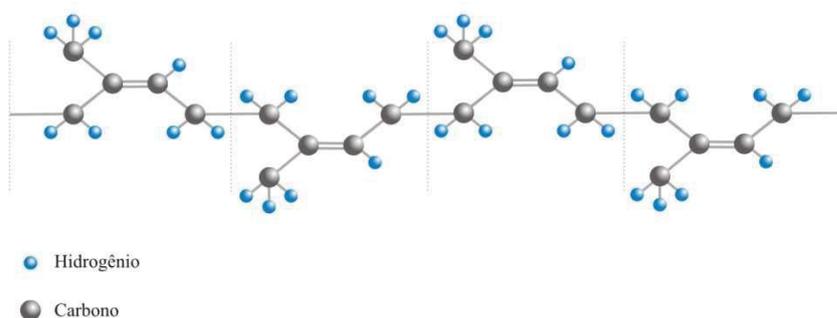


Figura 2: Estrutura química do Poli (cis-1,4-isopreno) ^[33].

Entre suas principais características deve-se ressaltar: elasticidade, plasticidade, resistência ao desgaste, propriedades isolantes de eletricidade e impermeabilidade para gases e líquidos, sendo utilizada na fabricação de artefatos tais como, pneus, mangueiras, preservativos, entre outros [34, 19].

1.4 Vulcanização

A borracha natural, quando submetida a altas temperaturas, perde suas propriedades tornando-se um material pegajoso. Este problema foi solucionado por

Charles Goodyear, por volta de 1800, que acidentalmente, pela adição de enxofre à mistura de borracha, descobriu o processo em que a BN ao reagir com o enxofre produz uma rede de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas, conferindo maior resistência à tração, elasticidade, resistência ao calor e flexibilidade [35, 36].

O processo ocorre devido à adição de agentes vulcanizantes, os mais conhecidos são o enxofre e os peróxidos, sendo o enxofre o mais difundido na indústria da borracha, porque é o que oferece melhores propriedades ao material [37].

Essa organização estrutural permite manter ou incrementar as propriedades elásticas e reduzir o comportamento plástico do material. O elastômero se torna insolúvel e mais resistente fisicamente num intervalo maior de temperatura do que o estado não vulcanizado [38, 39].

Durante o processo de vulcanização, além do enxofre são adicionados agentes aceleradores e ativadores, que visam aperfeiçoar o processo [40, 41]. Os ativadores mais utilizados são os óxidos metálicos, como o óxido de zinco, e o ácido graxo, como ácido esteárico [42]. Já os aceleradores são substâncias químicas que aumentam a velocidade de reação durante a vulcanização, permitindo assim o emprego de temperaturas mais baixas e redução da quantidade de enxofre empregada. São exemplos de aceleradores o dissulfeto de tetrametilurano (TMTD), morfolinotio benzotiazol (MBS), mercaptobenzotiazol (MBT). Na Figura 3 é apresentada a rota de vulcanização com enxofre.

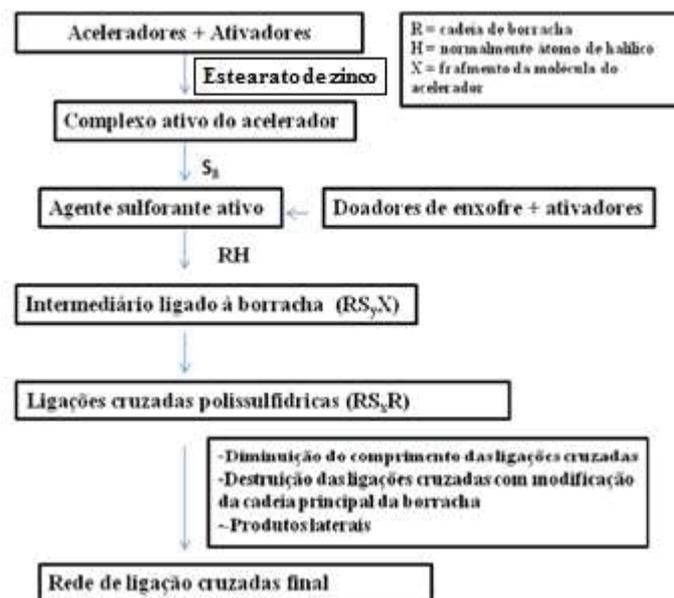


Figura 3: Processo simplificado da vulcanização com enxofre [26].

Primeiro é formado um complexo ativo do acelerador, através de uma interação entre o acelerador e o ativador, na presença de zinco. Este complexo reage com o enxofre molecular para a abertura do anel S₈, apresentado na Figura 4, para formar um agente sulfurante ativo.

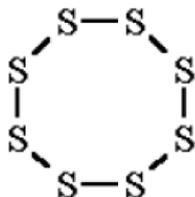


Figura 4: Anel S₈^[27].

Este agente sulfurante ativo reage com os sítios insaturados, em particular com os carbonos alílicos, na cadeia da borracha, para formar os precursores das ligações cruzadas, que são os grupos pendentes de ligações polissulfídricas presos à cadeia de borracha. Esses precursores das ligações cruzadas reagem, subseqüentemente com sítios adicionais e insaturados na cadeia, resultando nas ligações polissulfídricas que interligam as cadeias poliméricas, acarretando no aumento das propriedades do material, como por exemplo, aumento da resistência a tração, elasticidade, resistência ao calor e flexibilidade [43].

1.5 Espumas

O desenvolvimento das espumas rígidas se deu em 1930 obtidas a partir do poliuretano. Mais tarde em 1950 começou o desenvolvimento comercial das espumas flexíveis e em 1960 os poliuretanos foram utilizados na forma expandida para isolamento térmico, desde então houve grandes inovações na tecnologia das espumas e até hoje seu mercado está em grande crescimento [44].

Os polímeros expandidos ou espumas são definidos como materiais constituídos por uma fase sólida de uma matriz polimérica e por uma fase gasosa derivada de um agente expensor, chamando-os também de plásticos expandidos ou plásticos celulares [45].

Elas podem ser produzidas com uma grande faixa de densidade que varia de 1,6 Kg/m³ a 960 Kg/m³. As propriedades mecânicas são geralmente proporcionais à densidade e é a aplicação da espuma que determina a faixa de densidade que o material expandido deve ser produzido [46].

As espumas são classificadas de acordo com a sua estrutura celular, comportamento mecânico, natureza química e densidade [47]. As espumas de células abertas são obtidas por processamento de expansão livre, formando células individuais interconectadas de modo que a fase sólida e a fase fluída são contínuas, apresentando bom percentual para absorver líquidos, boa permeabilidade a gases e vapores e absorção acústica.

Já as espumas de célula fechada são obtidas por processos que mantêm pressão durante a formação da célula, onde cada célula individual é envolvida por uma parede de polímeros, resultando em uma estrutura mais rígida e com baixa condutividade térmica [43], conforme pode ser observado na Figura 5.

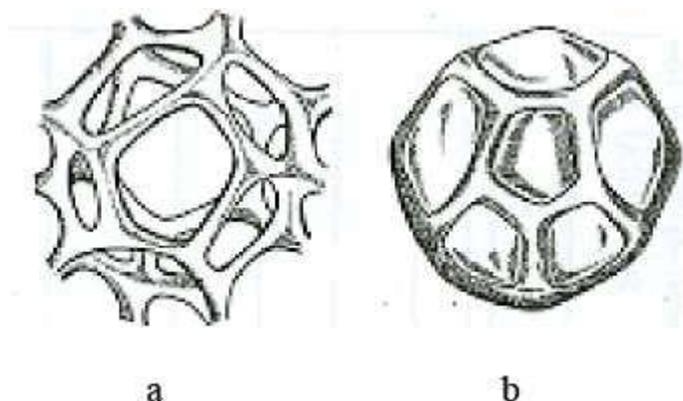


Figura 5: Visão esquemática da estrutura de uma espuma polimérica de uma célula aberta (a) e de uma espuma polimérica de célula fechada (b).

Outra classificação de uma espuma é de acordo com sua aplicação, como espuma para isolamento (leve, com densidade na faixa de 30 kg/m^3 , utilizadas na construção civil), espumas para enchimento (macia e resiliente, utilizadas em colchões e travesseiros, e também para proteção de embalagens de peças frágeis) e espumas estruturais (espumas mais resistentes por terem uma superfície mais endurecida) [48].

Uma classificação também utilizada para espumas é aquela que leva em consideração a quantidade de gás que está disperso na matriz polimérica, classificando-as em baixa densidade, média densidade e alta densidade. As espumas de baixa densidade apresentam densidades inferiores a 100 kg/m^3 , as espumas de média densidade de 100 a 600 Kg/m^3 e as espumas de alta densidade apresentam densidade superior a 600 Kg/m^3 [49].

Os diferentes critérios de classificação de espuma são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação das espumas quanto à natureza da célula, densidade e aplicações.

Critério de Classificação	Classificação 1	Classificação 2	Classificação 3
Quanto à natureza das células formadas.	Célula Fechada	Célula Aberta	_____
Quanto à temperatura de transição vítrea, composição química, cristalinidade e grau de reticulação.	Flexíveis	Rígidas	Semi-Rígidas ou Semi-Flexíveis
Quanto à aplicação da espuma.	Espuma para isolamento	Espuma para enchimento	Espuma estrutural

1.5.1 Mecanismo de formação de poros

O mecanismo de formação de poros é dividido em três etapas: formação de bolhas, crescimento da bolha e estabilização da bolha [50]. A primeira etapa consiste na formação de bolha de gás devido à volatilização do agente expensor.

O crescimento das bolhas na espuma ocorre pela difusão do gás e é controlado pelo sincronismo entre a geração de gás e o percentual de deformação da mistura. No início da expansão, o volume do gás é pequeno e as bolhas são esféricas. Com o aumento do volume das bolhas, ocorre uma interação entre elas, levando a diminuição da espessura da parede.

O tamanho da bolha depende da temperatura, da pressão interna do gás e da tensão superficial. A estabilização da bolha ocorre com a diminuição da temperatura, reduzindo a difusão do gás e impossibilitando o crescimento da bolha.

1.5.2 Agentes Expansores

Agentes expansores são compostos que quando submetidos a determinadas temperaturas e ou pressão, reagem tendo como produto da reação a liberação de gases. São classificados como agentes expansores físicos ou químicos [44]. Os expansores físicos podem ser aplicados diretamente no polímero, não interferindo nas propriedades físicas ou químicas e permitem um controle mais preciso do processo, podem ser dióxido de carbono, nitrogênio, hélio, butano e hidrogênio [44]; enquanto que os agentes expansores químicos se decompõem durante o processamento, gerando produtos gasosos e expandem o polímero, podem ser orgânicos ou inorgânicos e permitem um melhor controle da geração de gás selecionando o tempo e a temperatura adequada.

Os agentes orgânicos conferem poros mais uniformes e temperatura de decomposição entre 195 e 216°C. Como exemplo os composto de azo e derivados de nitro amina, hidrazinas, ácidos carboxílicos e sulfônicos.

Já os agentes inorgânicos formam poros com estrutura não uniforme e temperatura de decomposição entre 100 e 130°C. Exemplo: carbonato de amônia e bicarbonato de sódio.

1.5.3 Agentes Expansores Químicos

Os agentes químicos de expansão, podem ser incorporados aos polímeros por meio de uma mistura simples, que posteriormente sob ação de uma temperatura elevada se decompõe, produzindo gás que expande o polímero [51]. Na Tabela 2 são apresentados os valores teóricos da temperatura de decomposição, volume de gás gerado e tipo de gás, dando ênfase no agente de expansão Toluenosulfohidrazina, que foi utilizado na confecção deste trabalho.

Tabela 2: Propriedade do Agente Expansor.

Agente de Expansão	Temperatura de processamento	Volume de gás gerado cm³/g	Tipo de gás
Toluenosulfohidrazina	105-110	115	N ₂ , H ₂ O.

A escolha do agente de expansão depende da temperatura do processamento, do volume de gás requerido, da velocidade de decomposição e o tipo de processo de decomposição (exotérmico ou endotérmico) [50].

Os agentes de expansão exotérmicos são aqueles que produzem energia durante o processo. Esta energia serve de suporte para a decomposição do material, aumentando a eficiência do sistema e contribuindo para a geração de maior quantidade de gás em comparação com os endotérmicos e são usados em sistemas que requerem maior produção de gás e pressão. São exemplos de agentes de expansão exotérmicos o azodicarbonamida e toluenosulfohidrazina.

Os agentes de expansão endotérmicos requerem energia para se decompor. O bicarbonato de sódio é um exemplo deste agente, este produz espumas com células menores e com boas propriedades físicas [52].

Em alguns casos é comum a mistura entre os dois tipos de agentes expansores químicos, na qual o agente exotérmico confere maior volume de gás e pressão, o que é

favorável para a produção de espumas de baixa densidade, enquanto o agente expensor endotérmico produz uma estrutura mais homogênea [53].

1.6 Gerenciamento de Resíduos Sólidos

As atividades industriais geram resíduos sólidos de diferentes características e quantidades que precisam ser gerenciados adequadamente para não causar poluição ambiental e danos à saúde do homem [54].

A partir do despertar da necessidade de um desenvolvimento sustentável, que conduziu a regulamentação cada vez mais exigente. Uma importante regulamentação dos resíduos, recentemente instituída foi a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12305/2010 que “Define o gerenciamento de resíduos sólidos como um conjunto de ações exercidas, direta ou indiretamente, nas etapas de coleta, transporte, transbordo e destinação final ambientalmente adequada dos rejeitos” [55].

Além disso, entre seus principais objetivos tem-se a não geração, redução, reutilização e tratamento de resíduos sólidos.

1.6.1 Definição de Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos são definidos, segundo a Associação Brasileira de Normas Técnicas (NBR 10004/2004) [56], como sendo: todo resíduo nos estados sólido e semi-sólido que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam, para isso, soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos sólidos industriais são os materiais em estado sólido ou semi-sólido que resultam da atividade industrial, apresentando características e composição muito variadas por serem originários nas mais diferentes atividades, podendo ser inerte ou altamente tóxico, e ainda ser composto por cinzas, lodos, óleos, resíduos alcalinos ou ácidos, plástico, papel, madeira, fibras, borracha, metal, escórias, vidros, cerâmicas, entre outros [57].

1.6.2 Classificação segundo NBR 10004/2004

A classificação segundo a NBR 10004/2004 envolve a identificação do processo ou atividade que deu origem aos resíduos, seus constituintes, características e a comparação desses constituintes com listagens (anexos) e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente são conhecidos. De acordo com essa Norma os resíduos são classificados em [56]:

a) Resíduos Classe I – Perigosos: Aqueles que apresentam riscos a saúde pública e ao meio ambiente ou uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade, patogenicidade ou ainda constem nos anexos A ou B da NBR 10004/2004.

b) Resíduos Classe II – Não perigosos: Os códigos para alguns resíduos dessa classe encontram-se no anexo H da NBR 10004/2004.

- Resíduos Classe II A – Não inertes: Aqueles que podem ter propriedades, tais como: biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água e que não se enquadram nas classificações de resíduos classe I - Perigosos ou de resíduos classe II B –Inertes.

- Resíduos Classe II B – Inertes: Quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa, segundo a NBR 10007/2004, e submetidos a um contato dinâmico e estático com água deionizada, a temperatura ambiente, conforme NBR 10006/2004, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, excetuando-se aspecto, cor, turbidez, dureza e sabor, conforme anexo G da NBR 10004/2004.

Para uma correta aplicação da NBR 10004/2004, é necessário conhecer as seguintes normas complementares:

NBR 10005/2004 - Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos: fixa os requisitos exigíveis para a obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos visando diferenciar os resíduos classificados pela NBR 10004/2004 como classe I - perigosos e classe II - não perigosos [58].

NBR 10006/2004 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos: fixa os requisitos exigíveis para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, visando diferenciar os resíduos classificados na NBR 10004/2004 como classe II A- não inertes e classe II B – inertes, não se aplicando aos resíduos no estado líquido.

NBR 10007/2004 - Amostragem de resíduos sólidos: fixa os requisitos exigíveis para amostragem de resíduos sólidos, ou seja, o conjunto de operações que conduzem a

obtenção de uma pequena porção realmente representativa da composição média do todo [59].

1.6.3 Resíduos Sólidos Gerados em Curtumes

Cerca de 50% da pele inicial abandona o curtume como resíduo sólido, observa-se desta forma o forte impacto econômico e ambiental, devendo adaptar as condições dos curtumes em relação a esses resíduos gerados. Deve-se investir em pesquisas que viabilizem alternativas para agregar valor econômico aos materiais que hoje são resíduos além de minimizar as cargas poluidoras geradas pelo processamento das indústrias de curtumes [54].

Sabe-se que os resíduos gerados nos curtumes são classificados como perigosos devido à presença do cromo. Sendo assim foi estabelecido um teor de cromo total para uma amostra representativa do resíduo sólido no extrato. Conforme mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Limites especificados para cromo total

Legislação	Meio	Limite
NBR 1004	Sólido lixiviado e solo	5 mg/L
U.S EPA*	Água para consumo humano	5 µg/L
	Água para ambiente aquático	100 µg/L
Republica Federativa da Alemanha	Solo	100 mg/kg
	Água (despejo industrial)	2 mg/L

*U.S EPA: United State Environmental Protection Agency

1.6.4 Toxicologia do Cromo

O cromo sob condições de oxidação na forma de ânions Cr (VI) é altamente solúvel e apresenta grande mobilidade.

Apresenta-se como cromato a um pH acima de 8, o íon cromato é muito solúvel, sendo altamente tóxico e cancerígeno, enquanto o cromo (III) é um nutriente para o solo em baixa concentração. A redução do Cr (VI) a Cr (III) faz-se necessária a fim de limitar a concentração e mobilidade do cromo dissolvido, pois neste estado ele é mais insolúvel e menos tóxico [60].

Objetivando-se favorecer ao máximo a transformação, recuperação ou ainda a imobilização dos constituintes tóxicos dos resíduos sólidos, algumas medidas podem ser adotadas para minimizar a poluição, sendo estas:

Disposição em aterros controlados: o solo apresenta capacidade de degradação e ou inativação de poluentes, sendo uma alternativa para a deposição de resíduos industriais de potencial poluidor como é o caso dos curtumes que apresentam elevados teores de cromo. É de grande importância a disposição em aterros monitorados e controlados por entidades do meio ambiente [60].

Incineração: os resíduos sólidos podem ser queimados desde que seja combustível, com o objetivo de reduzir o volume e pesos iniciais e/ou destruir as substâncias e materiais indesejáveis. Esta combustão é feita de forma extremamente controlada, em usinas incineradoras, cujos produtos basicamente são o dióxido de carbono e o vapor de água, além de gases e vapores em menor quantidade, bem como cinzas e escórias [57].

Solidificação: este processo tem sido utilizado como solução alternativa para a disposição de resíduos industriais perigosos contendo metais pesados e resíduos radioativos. Esta técnica corresponde à estabilização de resíduos por solidificação em cimento, água e argilas, de modo que quando solidificado tem-se um bloco rígido que será disposto em aterro industrial minimizando o perigo de contaminação do solo, lixiviação e volatilização [61].

Remediação: usada para recuperar áreas contaminadas pela disposição inadequada de resíduos em um determinado aquífero, no qual são instaladas uma série de tubulações e um sistema de bombeamento que coleta e trata as águas. O tratamento é caro e nem sempre é eficiente, pois o contaminante já se encontra retido ou adsorvido em minerais soltando vagarosamente [62,63].

2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste item serão apresentados os materiais e o método de preparação utilizado na obtenção do compósito e as técnicas de caracterização.

2.1 Borracha Crepe Claro

A borracha natural utilizada na produção dos compósitos foi a do tipo crepe claro brasileiro (BN-CCB), por ser a de melhor qualidade e pureza dentre demais. A mesma foi fornecida pela empresa DLP, situada no município de Poloni-SP. Na Figura 6 é apresentado um fragmento de BN-CCB utilizada no desenvolvimento deste projeto.



Figura 6: Borracha Crepe Claro Brasileira.

2.2 Preparação do Resíduo de Couro

O resíduo de couro foi fornecido pelo curtume TOURO situado no município de Presidente Prudente – SP. Após ser coletado no curtume, foi triturado e simultaneamente peneirado em uma peneira de 30 *mash* em um moinho de facas da marca MARCONI modelo MA880 pertencente ao laboratório de *ensaios físicos* da *escola de curtimento de couro e artefatos*, uma das unidades do SENAI situada na cidade de Presidente Prudente- SP. Após a trituração obteve-se um pó fino, como pode ser visto na Figura 7.



Figura 7: Resíduo de couro.

2.3 Método de Preparação do compósito

Neste trabalho os compósitos expandidos foram desenvolvidos utilizando borracha natural tipo crepe claro brasileiro, resíduo de couro, agentes de vulcanização e agente de expansão (toluenosulfohidrazina). A quantidade de materiais adicionados na mistura foi feita por meio do cálculo em phr (*part hundred rubber*), onde a quantidade

de massa adicionada, dos demais materiais, é feita baseada na quantidade de BN presente na mistura.

Para realizar o estudo da interferência do couro na expansão, variou-se a quantidade de couro adicionada. Desta forma foram preparadas amostras, sem couro, com 20, 40 e 60 phr de couro.

Tendo como base o compósito desenvolvido pelo grupo de pesquisa coordenado pelo Prof. Dr. Aldo Eloizo Job, averiguou-se que, dentre as proporções de produção, o compósito que possuía 60 phrs de resíduo de couro em sua conformação foi o que melhor apresentou as propriedades visadas, devido a este fato optou-se em efetuar a produção do compósito expandido utilizando esta proporção como concentração máxima e decaindo a concentração de couro em 20 phr para analisar a influência do mesmo na expansão do compósito.

2.3.1 Primeira etapa: Mistura dos materiais constituintes.

A mistura dos materiais constituintes foi feita em um cilindro misturador aberto da marca Makintec - modelo 379 m, que possui dois rolos girantes com diâmetros iguais e velocidades tangencias diferentes, essa diferença promove a incorporação dos constituintes na matriz polimérica devido ao cisalhamento causado.

Primeiramente foi realizada a cilindragem da BN-CCB com o resíduo de couro, cuja concentração de cada amostra variou conforme a Tabela 4. Até que se obtivesse a plena dispersão do resíduo na BN.

Tabela 4: Proporção de resíduo de couro nas amostras.

Amostra	Proporção de resíduo de couro (phr)
1	0
2	20
3	40
4	60

Em seguida foram incorporados os ativadores de vulcanização, sendo estes apresentados na Tabela 5, juntamente com suas respectivas proporções.

Tabela 5: Proporção, em phr, dos ativadores de vulcanização utilizados na mistura de BN-CCB com resíduo de couro.

Material	Proporção (phr)
BN	100
Ácido Esteárico	2
Óxido de Zinco	4
ZMB2*	2

*metil benzilimidazolato de zinco

Após a incorporação dos ativadores, a mistura ficou em um processo de descanso por 15 horas, para permitir a absorção das cargas na borracha, no intuito de obter uma boa interação química entre os materiais, além de eliminar gases retidos no processo de incorporação [33].

Passado o tempo de descanso, a manta foi novamente cilindrada para que se incorporasse o enxofre e os aceleradores de vulcanização, conforme estão apresentados na Tabela 6, juntamente com sua proporção.

Tabela 6: Proporção, em phr, dos aceleradores de vulcanização utilizados na mistura de BN-CCB com resíduo de couro.

Material	Proporção (phr)
Enxofre	2
MBTS*	1,2
TMTD**	0,2

*2,2'-Ditiobisbenzotiazol; **Tetramethylthiuram

Por fim a mistura foi novamente cilindrada para que se incorporasse o agente expensor toluenosulfohidrazina, na proporção de 10 phr, sendo está à concentração recomendada nos estudos [23]. Além dele foi adicionado, 4phrs do agente nucleante carbonato de cálcio, visando obter o sinergismo entre este e o agente de expansão e desta forma, otimizar a expansão do material e 0,5 phr de óxido de zinco para que o mesmo atuasse como catalisador na decomposição do agente expensor.

Ao fim do processo foram obtidas quatro mantas distintas, diferenciando-se entre si pela concentração de couro.

2.3.2 Segunda Etapa: Prensagem do material.

A segunda etapa consiste na vulcanização e expansão das mantas obtidas na primeira etapa.

Para isso, utilizou-se uma forma com 7 cm³, conforme a Figura 8.



Figura 8: Forma utilizada para a expansão das amostras.

Assim, pesou-se a mesma quantidade de cada amostra a ser submetida ao processo de vulcanização e expansão [64].

Em seguida cada amostra foi confinada na forma e aquecida durante o tempo de 5 minutos na temperatura de 150°C, para que ocorresse a vulcanização e expansão do material.

Optou-se pela utilização dessa metodologia, pois assim seria possível estimar qual o percentual de expansão e a influência da quantidade de couro adicionada no processo de expansão.

2.4 Análise da Densidade aparente e do Volume

A determinação da densidade aparente foi realizada no intuito de se averiguar, a relação entre os poros formados e o volume final das amostras. O percentual de expansão foi calculado pela diferença entre o volume final e o inicial, dividido pelo volume inicial e a densidade aparente foi determinada pela razão entre a massa e o volume da amostra, de acordo com as equações 1 e 2.

$$V_{exp} = \left(\frac{V_f - V_i}{V_i} \right) \quad (\text{equação 1})$$

$$d = \frac{m}{v} \quad (\text{equação 2})$$

2.5 Análises Morfológicas

2.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para avaliar mais detalhadamente a interação entre os constituintes realizou-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura. Para isto utiliza-se um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor

do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual se é habituado.

As análises de MEV foram realizadas na EMBRAPA, com a utilização do equipamento *Digital Scanning Microscope*, modelo DSM 960-ZEISS.

2.5.2 Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

A técnica de energia dispersiva de raio-X (EDX) foi realizada com o objetivo de se identificar os elementos químicos que não reagiram no processo de vulcanização do compósito, podendo - se assim avaliar se a formulação é a mais indicada para o processo de produção do material.

Sabe-se que ao realizar a técnica de microscopia eletrônica de varredura, quando o feixe de elétrons incide sobre o compósito, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Esta energia é captada por um detector que por sua vez mede a energia do mesmo. Como os elétrons de um átomo possuem energias distintas, podem-se determinar os elementos químicos presentes na região de análise e o elemento observado [55].

2.6 Análises Térmicas

2.6.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial consiste na medida da diferença de energia entre uma amostra e a referência, ambas são aquecidas pelo mesmo sistema de fornecimento de energia a uma taxa constante.

A temperatura é medida por termopares conectados aos suportes metálicos das cápsulas das amostras e do material de referência, ambos contidos no mesmo forno.

As análises foram feitas em um equipamento da marca NETZCH modelo 209, todas as medidas foram realizadas com razão de aquecimento de 10°C/min no intervalo de -100 a 500°C, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25 mL/min. A quantidade de massa utilizada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

2.6.2 Análise Termogravimétrica (TG)

Na análise termogravimétrica é registrada a massa da amostra em função do aumento da temperatura ao longo do tempo, em uma atmosfera controlada [65].

Esta técnica permite conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, entre outros [66].

O resultado obtido é expresso por meio de um gráfico de massa ou porcentagem de massa em função do tempo e é chamado de termograma ou curva de decomposição térmica.

Realizou-se a técnica de análise termogravimétrica a fim de analisar a decomposição térmica do material. As análises foram realizadas em um equipamento da marca NETZSCH modelo 242C, com faixa de temperatura de ambiente até 900 °C, com razão de aquecimento de 10 °C/min. em atmosfera de nitrogênio e fluxo de 20 mL/min. A quantidade de massa usada para a realização das medidas foi de aproximadamente 5 mg.

2.6.3 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

A análise dinâmico mecânico é um método termo-analítico desenvolvido para se avaliar as características do comportamento mecânico de um material quando este é submetido às forças dinâmicas (frequência-carga oscilante) a um programa controlado de temperatura. As propriedades visco-elásticas, comportamento de endurecimento e amolecimento de polímeros, transições vítreas, transições de segunda ordem em geral e caracterização de ligações cruzadas em cadeias poliméricas podem ser diferenciadas por este método termo-analítico [65].

Esta técnica tem sido usada amplamente na caracterização de polímeros através da detecção de processos de relaxação, tanto microscópico quanto molecular. A análise dinâmico mecânico fornece informações sobre o módulo elástico (E'), do modo de dissipação viscosa (E'') e do amortecimento mecânico ($\tan \delta = E''/E'$) de um material, quando sujeito a uma sollicitação dinâmica [66].

A técnica de DMA foi realizada para analisar as propriedades mecânicas dos materiais em diferentes temperaturas. As análises foram feitas em um equipamento da

marca *NETZSCH* modelo 242C. As medidas foram realizadas em um intervalo de temperatura de -100°C a 150°C, utilizando força dinâmica de 5 N, força estática de 1,5 N, razão de aquecimento de 5°C/min., frequência de 5 Hz. Os corpos de prova foram cortados com dimensões de aproximadamente 2,0 x 2,0 x 10 mm.

2.7 Ensaio de Lixiviação

O procedimento utilizado na obtenção do extrato lixiviado para os resíduos de couro seguiu a NBR 10005/2004.

A lixiviação tem como objetivo a determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio na dissolução no extrator.

2.7.1 Materiais utilizados

- Agitador rotatório de frascos, conforme a Figura 9;

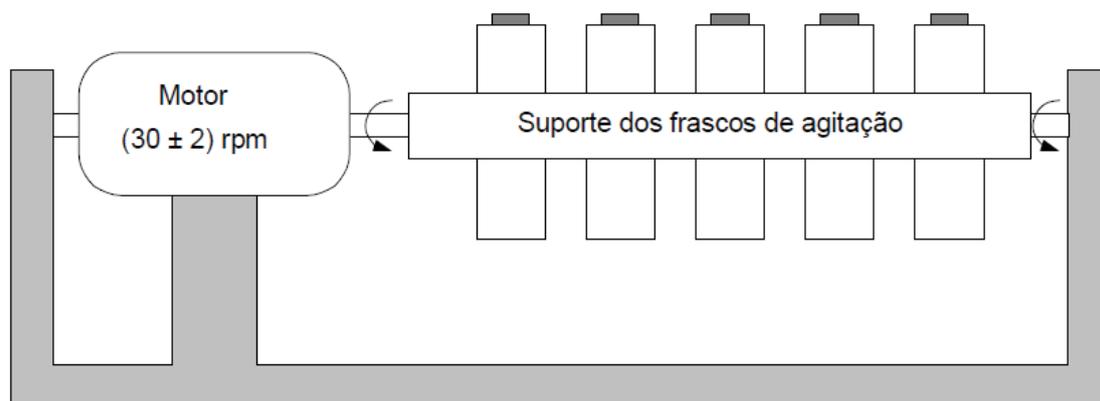


Figura 9: Agitador rotatório de frasco.

- Medidor de pH com subdivisões de 0,01 unidade de escala de leitura;
- Aparelho de filtração pressurizada ou a vácuo, com filtro de fibra de vidro isento de resina e com porosidade de 0,6 µm a 0,8 µm;
- Peneira com abertura de 9,5 mm;
- Balança com resolução de ± 0,01 g.

2.7.2 Reagentes

- Água destilada, deionizada e isenta de orgânicos para lixiviação de voláteis e não-voláteis. Esta água deve ser obtida por processo de ultrapurificação, ou equivalente, garantindo a isenção de interferentes analíticos.

- Ácido clorídrico (HCl) p.a, 1,0 N.

- Ácido nítrico (HNO₃) p.a, 1,0 N.

- Hidróxido de sódio (NaOH) p.a, 1,0 N.

-Ácido acético glacial (HOAc) p.a

- Soluções de extração:

a) solução de extração nº 1: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água preparada conforme 4.2.1 e adicionar 64,3 mL de NaOH 1,0 N. Completar o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser $4,93 \pm 0,05$.

b) solução de extração nº 2: adicionar 5,7 mL de ácido acético glacial a água preparada conforme 4.2.1 e completar para o volume de 1 L. O pH desta solução deve ser $2,88 \pm 0,05$.

2.7.3 Procedimento

a) Avaliação preliminar da amostra para verificar se a mesma é sólida ou líquida e se há necessidade de reduzir o tamanho das partículas.

Primeiramente a amostra sólida com uma alíquota de 100g foi reduzida até o tamanho de 9,5 mm de diâmetro.

b) Determinação da solução de extração

Proceder da seguinte maneira:

- pesar uma pequena quantidade do resíduo e reduzir o tamanho das partículas ≤ 9 mm de diâmetro e transferir 5,0 g para um béquer;

- adicionar 96,5 mL de água deionizada, cobrir com vidro de relógio e agitar vigorosamente por 5 min. com agitador magnético;

- medir o pH. Se o pH for $\leq 5,0$, utilizar a solução de extração nº 1;

- se o pH for $> 5,0$, adicionar 3,5 mL de HCl 1 N, homogeneizar a solução, cobrir com vidro de relógio, aquecer a 50°C durante 10 min.;

- esfriar a solução e medir o pH. Se o pH for $\leq 5,0$, utilizar a solução de extração nº 1 e se for $> 5,0$ a solução de extração nº 2.

Como o pH das amostras foi $< 5,0$ foi utilizada a solução de extração nº1.

c) Procedimentos de lixiviação para resíduos contendo teor de sólidos igual a 100%

Pesar ($100 \pm 0,1$) g de amostra preparada conforme 5.1.1 ou uma quantidade maior de acordo com os parâmetros a serem analisados. Transferir a amostra para o frasco de lixiviação. Utilizar uma quantidade de solução de extração, nº 1 igual a 20 vezes a massa utilizada.

Fechar o frasco, utilizando fita de PTFE para evitar vazamento. Manter o frasco sob agitação durante (18 ± 2) h à temperatura de até 25°C com uma rotação de (30 ± 2) rpm no agitador rotatório.

Após este período, filtrar a amostra utilizando-se aparelhagem para filtração, os filtros devem ser lavados com solução de HNO_3 1,0 N. O filtrado obtido é denominado extrato lixiviado. Após obtenção do extrato lixiviado, deve ser determinado o pH.

Retirar alíquotas e preservá-las de acordo com os parâmetros a analisar, conforme estabelecido no AWWA - APHA - WPCI - Standard methods for the examination of water and wastewater ou USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solid waste; Physical/Chemical methods.

2.8 Ensaio de Solubilização

O procedimento da extração do solubilizado seguiu a NBR 10006/2004 visando diferenciar os resíduos classificados na ABNT NBR 10004 como classe II A - não inertes – e classe II B – inertes.

2.8.1 Materiais Utilizados

- Agitador que possa evitar a estratificação da amostra por ocasião da agitação; submeter todas as partículas da amostra ao contato com a água e garantir a agitação homogênea durante o seu período de funcionamento;

- Aparelho de filtração que permita a separação de todas as partículas de diâmetro igual ou superior a $0,45 \mu\text{m}$;

- Estufa de circulação de ar forçado e exaustão ou estufa a vácuo;

- Medidor de pH;

- Balança com resolução de $\pm 0,01$ g.

2.8.2 Reagentes

- Água destilada e/ou deionizada, isenta de orgânicos;
- Frasco de 1 500 mL;
- Membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade;
- Filme de PVC;
- Peneira com abertura de 9,5 mm.

2.8.3 Procedimento

Colocar uma amostra representativa de 250 g (base seca) do resíduo, com 9,5 mm de diâmetro em frasco de 1500 mL. Adicionar 1 000 mL de água deionizada e isenta de orgânicos e agitar a amostra em baixa velocidade, por 5 min. Cobrir o frasco com filme de PVC e deixar em repouso por 7 dias, em temperatura até 25°C.

Filtrar a solução com aparelho de filtração guarnecido com membrana filtrante com 0,45 µm de porosidade. Definir o filtrado obtido como sendo o extrato solubilizado. Retirar alíquotas e preservá-las de acordo com os parâmetros a analisar, conforme estabelecido no *Standard methods for the examination of water and wastewater* ou *USEPA - SW 846 - Test methods for evaluating solidwaste; Physical/Chemical methods*.

2.9 Espectroscopia de Absorção Atômica

A espectroscopia de absorção atômica foi proposta no início de 1955 por Walsh, como uma técnica de análise química, principalmente para a determinação dos metais. Outros trabalhos no início da década de 50 proporcionaram um crescimento nesta técnica. Nos dias atuais, dezenas de diferentes elementos podem ser determinadas em amostras de origem vegetal, animal e mineral [67].

A espectroscopia de absorção atômica se baseia na quantidade de radiação absorvida pelos átomos neutros no estado fundamental do elemento de interesse, os quais são produzidos no nebulizador-queimador. Esta absorção é proporcional à população de átomos no estado fundamental, sendo estes proporcionais à concentração da solução distribuída na chama [67].

A técnica de espectrometria de absorção atômica teve sua origem nos testes de chama, em experimentos qualitativos na identificação de alguns íons metálicos. Com o

desenvolvimento desta técnica, ela vem sendo usada atualmente na identificação e qualificação de íons metálicos em diversos tipos de amostras. Frequentemente os metais estão presentes em amostras cuja estrutura pode ser sólida ou em complexados com substâncias orgânicas. Desta forma, torna-se necessário a solubilização da amostra para que o metal fique em solução e seja identificado pelo equipamento.

Na execução da análise a amostra solubilizada é aspirada na forma de pequenas gotas para uma chama. Na chama ocorre uma seqüência de reações iniciando com a evaporação do solvente. O material da amostra que estava dissolvido passa para forma de átomos, os quais absorvem a energia fornecida por uma lâmpada de cátodo oco do analito. A quantidade de energia absorvida é diretamente proporcional à concentração do analito em questão [68].

Tabela 7: Parâmetros técnicos para leitura em EAA.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Largura da banda espectral (nm)	Método
Ag – Prata	328,1	0,5	Chama Acetileno
Al – Alumínio	309,3	0,5	Chama Acet./Ox. Nitroso
As – Arsênio	193,7	0,3	Chama Acet./Ox. Nitroso
Ba – Bário	553,6	0,5	Chama Acet./ Ox. Nitroso
Cd– Cádmio	228,8	0,5	Chama Acetileno
Cr – Cromo	357,9	0,2	Óxido Nitroso
Cu – Cobre	324,8	0,5	Chama Acetileno
Fe – Ferro	248,3	0,2	Chama Acetileno
Hg – Mercúrio	253,7	0,5	Vapor a frio
Mn – Manganês	279,5	0,2	Chama Acetileno
Na – Sódio	330,3	0,5	Chama Acetileno
Pb– Chumbo	247,4	1,0	Chama Acetileno
Se – Selênio	196,0	1,0	Forno de grafite/Ox. Nitroso
Zn – Zinco	213,9	1,0	Acetileno

As amostras de lixiviado e solubilizado foram submetidas à determinação dos teores de contaminantes listados segundo os anexos F e G da NBR 10004/2004, por meio de Espectrômetro de Absorção Atômica (EAA) Varian - SPECTRAA-240FS e Cromatógrafo de íons, Metrohm – 850 Professional IC, do laboratório da COMCAP, da Universidade Estadual de Maringá, com parâmetros técnicos de calibração segundo a Tabela 7.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise da Densidade Aparente e do Volume

A determinação da densidade aparente foi realizada no intuito de se averiguar, a relação entre os poros formados e o volume final das amostras. O percentual de expansão foi calculado de acordo com as equações 1 e 2.

A Tabela 8 apresenta o percentual de expansão dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 0, 20, 40 e 60 phr de couro, respectivamente.

Como pode ser observado na Tabela 8, o percentual de expansão apresentado pelos compósitos diminui com o aumento da quantidade de couro na amostra.

Tabela 8: Percentual de expansão da BN expandida e dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 phr de couro.

Compósito	Percentual de Expansão
BN Expandida	43,1%
20 phr	20,3%
40 phr	15,5%
60 phr	3,0%

Na Figura 10 é apresentada a relação de volume versus concentração de couro.

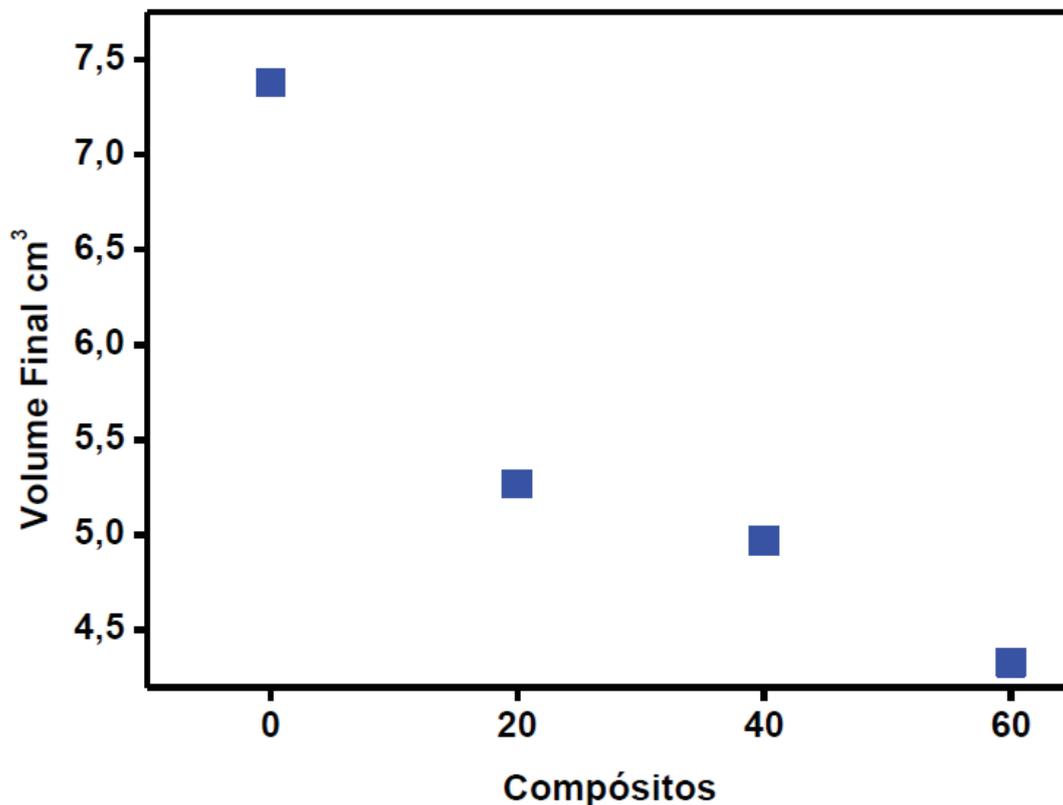


Figura 10: Relação entre o volume final *versus* borracha natural expandida e os compósitos expandidos produzidos nas proporções 20, 40 e 60 phr de couro.

Sabe-se que a variação do volume é resultado do processo de expansão, que consiste na liberação de gás, devido à decomposição do agente expensor. O gás gerado se difunde na matriz sólida do compósito, dando origem aos poros. Desta forma, é possível constatar que a presença do couro prejudica a formação dos poros, pois possivelmente a pressão gerada pelo gás produzido pelo agente de expansão não é suficiente para conseguir deslocar a massa de couro e BN, restringindo assim a expansão do material.

Comparando-se os valores apresentados na Tabela 8, nota-se que a amostra expandida de BN (sem resíduo de couro), apresenta o maior volume final resultando no maior percentual de expansão 43%, enquanto que o compósito com 60 phr de couro apresenta o menor volume final e conseqüentemente possui baixo percentual de expansão, cujo valor é próximo a 3%. Desta forma, é possível dizer que o processo de expansão ocorre na matriz polimérica, ou seja, na borracha natural e à medida que a porcentagem de couro aumenta, dificulta o processo de expansão, pois ocorre uma interação por interfase do couro com a borracha.

Na Tabela 9 é apresentada a densidade aparente da borracha expandida e dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 phr de couro, respectivamente. E na Figura 11 a relação de densidade versus concentração de couro, respectivamente.

Tabela 9: Densidade aparente da BN expandida e dos compósitos expandidos produzidos nas proporções de 20, 40 e 60 phr de couro.

Compósito	Densidade (g/cm ³)
BN Expandida	0,371
20 phr	0,536
40 phr	0,629
60 phr	0,782

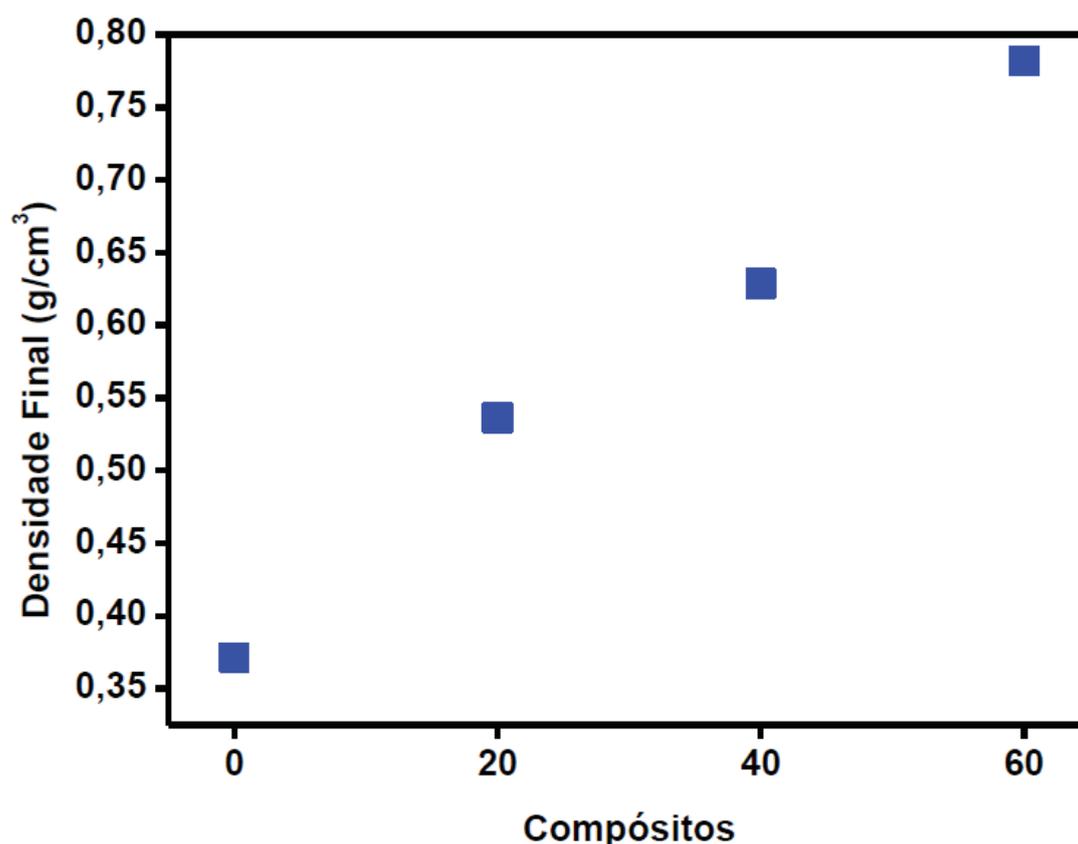


Figura 11: Relação entre a densidade *versus* borracha natural expandida e os compósitos expandidos produzidos nas proporções 20, 40 e 60 phr de couro.

Analisando a Tabela 9 e a Figura 11 observa-se que a densidade dos compósitos aumenta à medida que se eleva a concentração de couro na mistura. Sabendo que a

densidade é a razão entre a massa e o volume, sendo que a massa confinada é a mesma para todas as amostras e mesmo após o processo de expansão sua variação é mínima, pode-se dizer que apenas a variação do volume irá exercer influência na densidade apresentada.

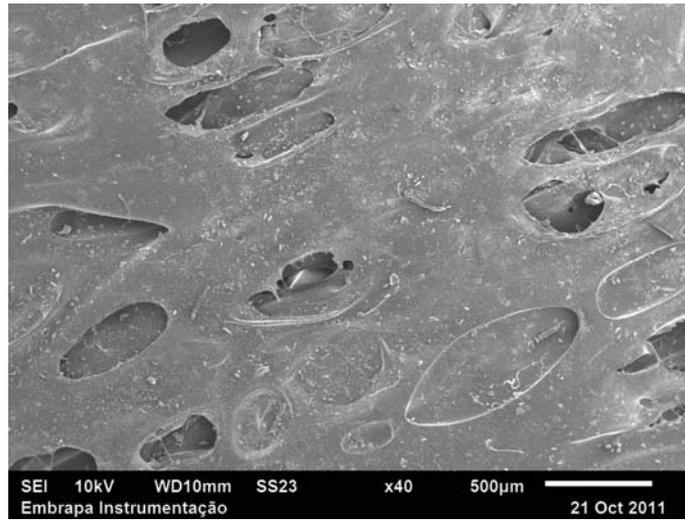
Conforme constatado, a variação do volume é decorrente do processo de expansão, que por sua vez sofre influência do percentual de couro. Sendo assim, quanto maior o percentual de couro, menor será a expansão e conseqüentemente menor o volume final. Logo, a densidade sendo inversamente proporcional ao volume, quanto menor for o volume, maior será o valor da mesma.

Foi observado nos compósitos que sofreram maior expansão, que estes apresentavam característica de maciez, como por exemplo, a borracha natural expandida que foi a mais macia, seguida pelos compósitos em ordem crescente de concentração de couro. O compósito com 60 phr foi o mais duro devido à baixa quantidade de poros formados e volume reduzido. Desta forma é possível relacionar a densidade com a maciez dos compósitos, pois quanto menos denso mais macio será o compósito.

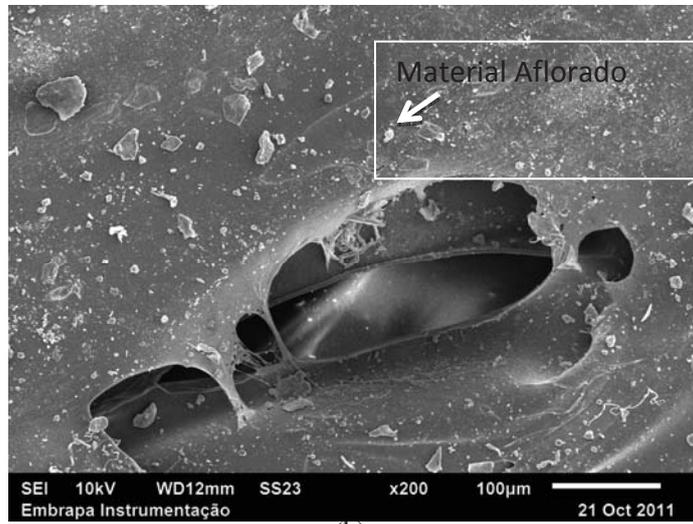
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Este item apresenta as imagens obtidas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com ampliação de 40, 200 e 5000 X. Esta técnica foi realizada com o intuito de analisar a morfologia dos compósitos e dessa forma avaliar como ocorre a interação física entre os materiais constituintes e os poros formados.

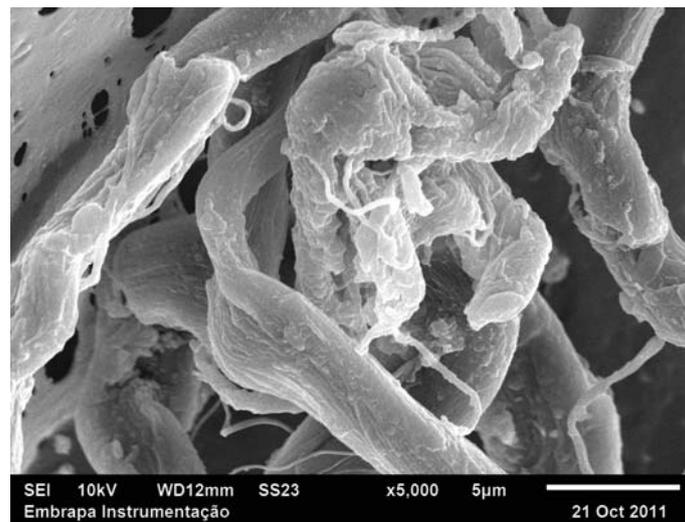
Nas Figuras 12 a 15 são apresentadas as ampliações de 40, 200 e 5000X da superfície da borracha natural expandida e dos compósitos com, 20, 40 e 60 phr de couro.



(a)

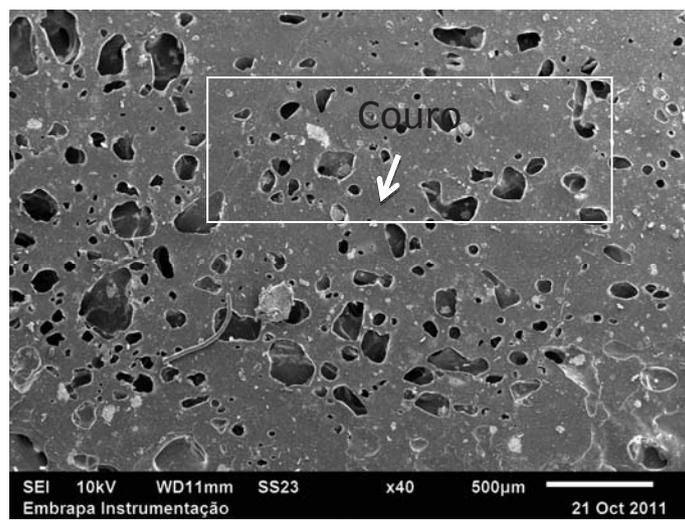


(b)

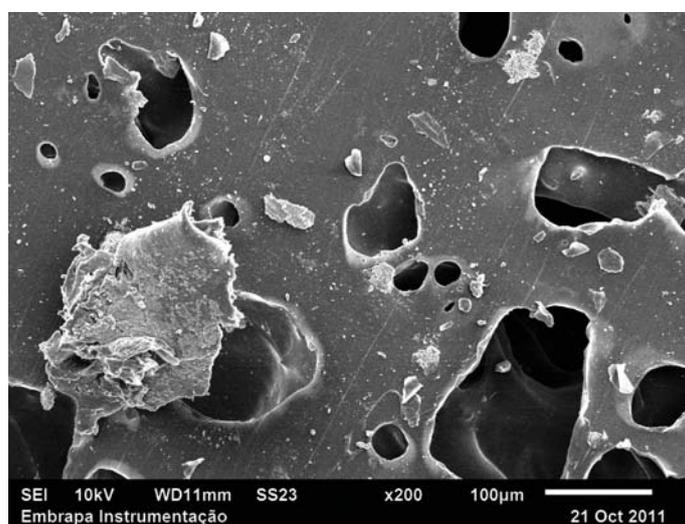


(c)

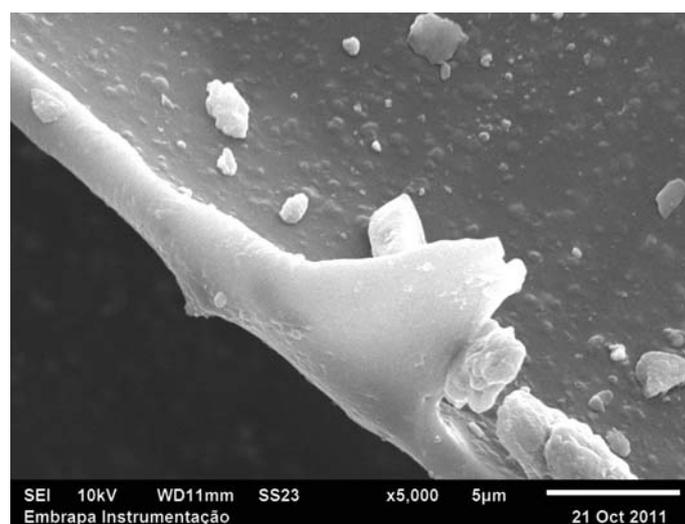
Figura 12: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície da borracha natural expandida.



(a)

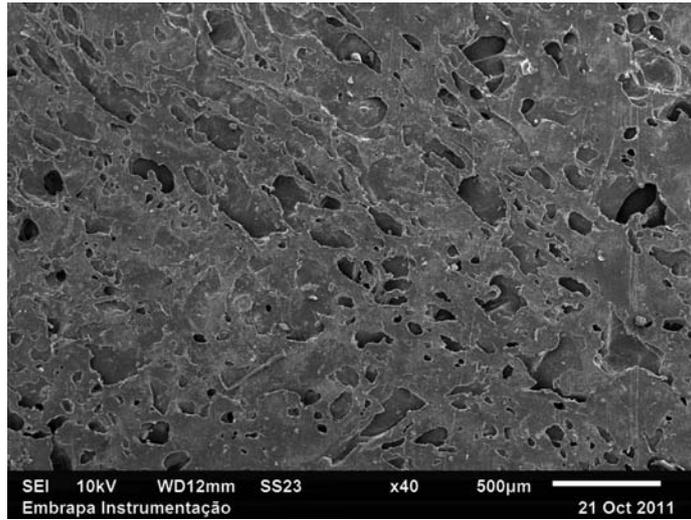


(b)

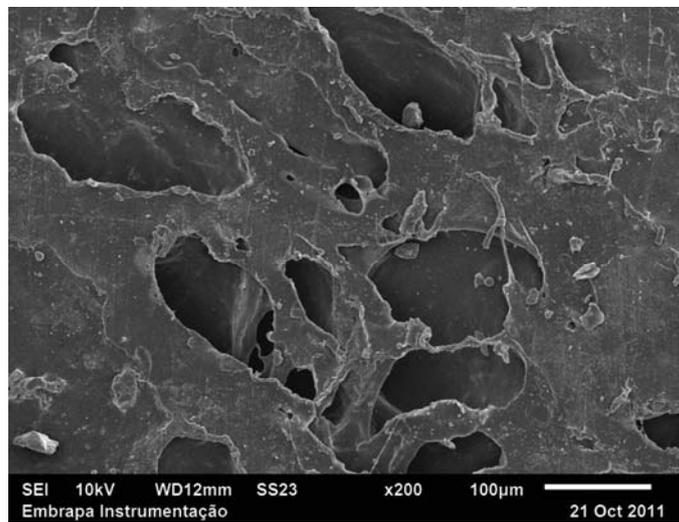


(c)

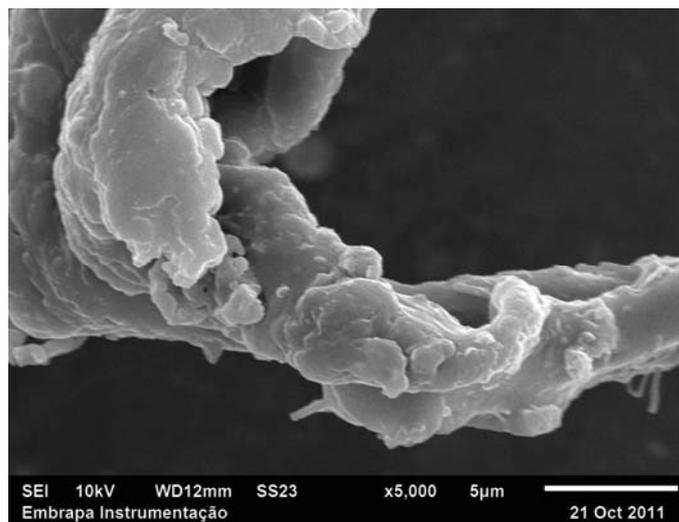
Figura 13: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 20 phr de couro.



(a)

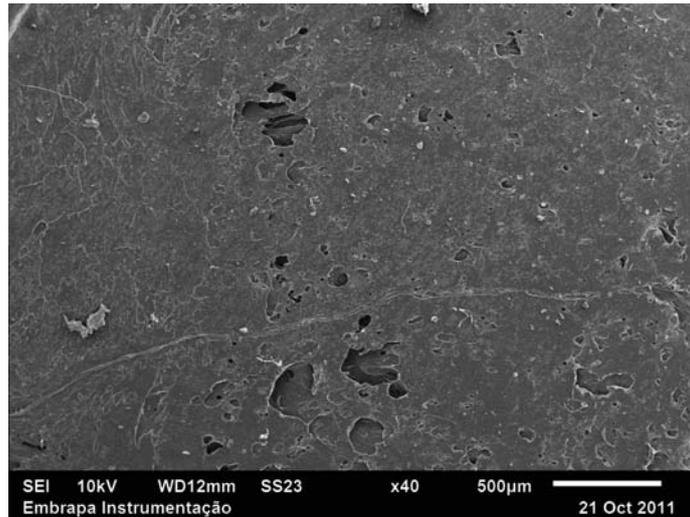


(b)

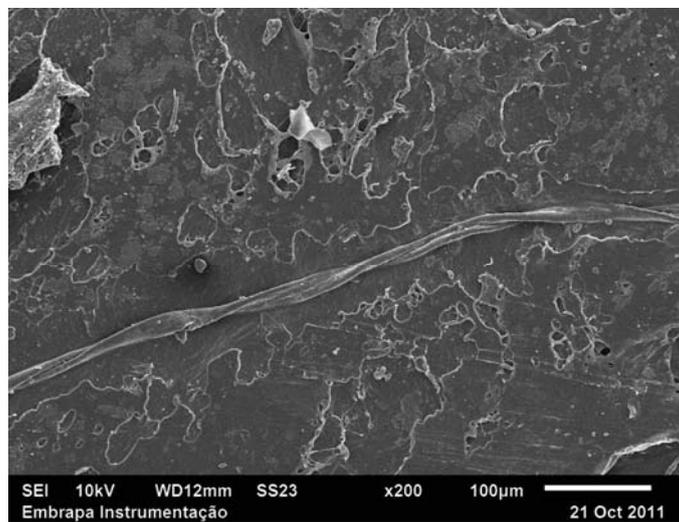


(c)

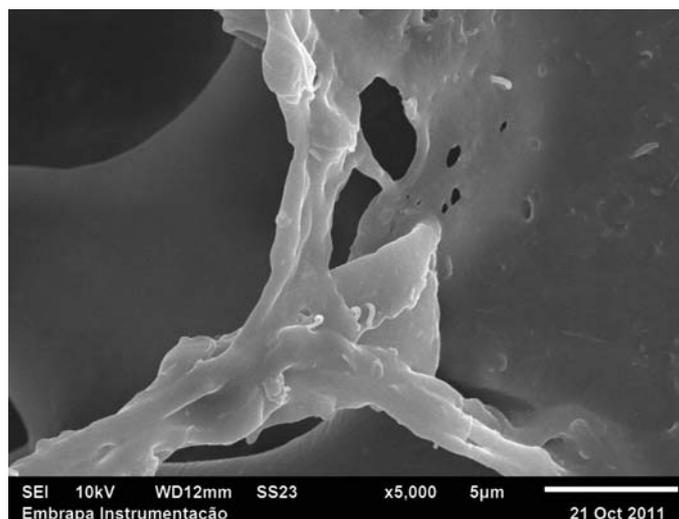
Figura 14: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 40 phr de couro



(a)



(b)



(c)

Figura 15: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da superfície do compósito com 60 phr de couro.

Analisando as Figuras 12 a 15, verifica-se que independente da proporção de couro, todos os compósitos apresentaram coloração escura, explicado pelo processo de aquecimento que o material foi submetido, que gerou o escurecimento da borracha natural presente na mistura. Além disso, observa-se uma boa interação entre a matriz polimérica (borracha natural) e a carga (resíduo de couro), devido ao encapsulamento da borracha natural sobre as partículas de couro, que resulta na predominância da borracha natural na amostra, entretanto, a predominância da borracha depende da proporção de couro em que o compósito é produzido.

Na Figura 13 são observados alguns pontos em que não há o recobrimento das partículas de couro pela borracha natural, ocasionando a exposição das mesmas. O mesmo ocorre nas Figuras 14 e 15, porém com um número maior de partículas exposta visto que a proporção de couro é mais alta. A exposição das partículas de couro pode ser justificada por não ocorrer uma interação química e sim física entre os componentes utilizados na fabricação do compósito.

Conforme discutido anteriormente, a interação entre a borracha e o couro, influencia na formação de poros, pois a expansão ocorre apenas na borracha natural e quanto maior a predominância dela no compósito maior será a expansão sofrida pelo mesmo. À medida que o percentual de couro aumenta, aumenta-se a interação física entre a borracha e ele, acarretando em uma maior resistência oferecida para a formação dos poros. Isto pode ser observado nas Figuras 12 a 15, onde é visível a variação da quantidade de poros formados.

Nas Figuras 12 a 15 é observado também que a morfologia dos poros varia em função do percentual de couro, pois conforme o percentual aumenta, os poros gerados apresentam formas irregulares.

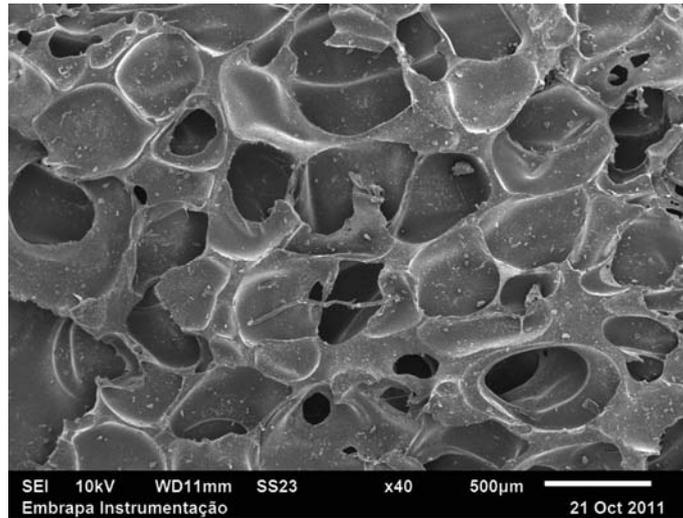
Em relação à Figura 12, que apresenta a imagem da borracha natural expandida, é possível notar que os poros formados apresentam formas e estrutura semelhantes, sendo justificado pela ausência de couro, o qual atua como limitante de expansão devido a sua característica fibrosa. Na Figura 13, que corresponde ao compósito expandido com 20 phr de couro, nota-se que os poros apresentam distribuição irregular quanto à forma e ao tamanho, sendo que esta irregularidade é acentuada conforme ocorre o aumento da concentração de couro presente no compósito, que pode ser visualizado nas Figuras 14 e 15, referentes aos compósitos expandidos com 40 e 60 phr de couro respectivamente.

Nas Figuras 12 a 15 também se pode notar o afloramento de materiais que pode ter ocorrido devido dois motivos:

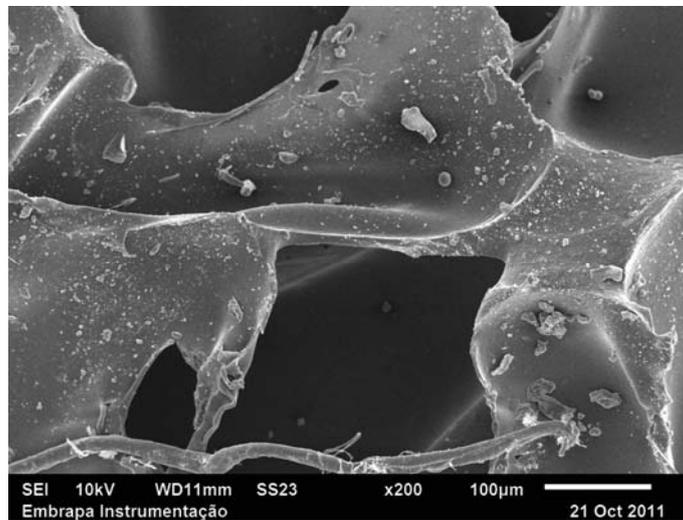
Primeiro motivo: o aumento nas concentrações de enxofre e acelerador gera altas densidades de ligações cruzadas e, portanto, alto módulo de elasticidade, rigidez, dureza, etc. Contudo a saturação de concentrações de enxofre e aceleradores gera o afloramento de enxofre no material [69].

Segundo motivo: a presença do couro na mistura inibe a ação dos agentes de vulcanização impedindo a plena vulcanização da BN, ocasionando a migração do mesmo para a superfície do material [70].

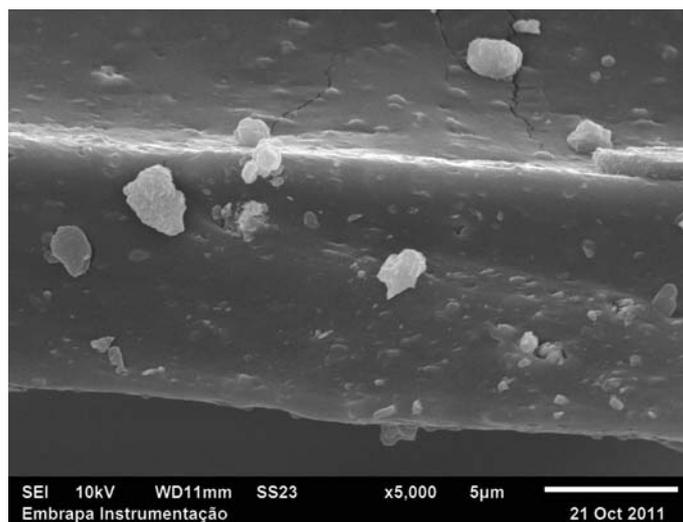
Nas Figuras 16 a 19, são apresentadas as ampliações de 40, 200 e 5000X da seção transversal destes mesmos compósitos.



(a)

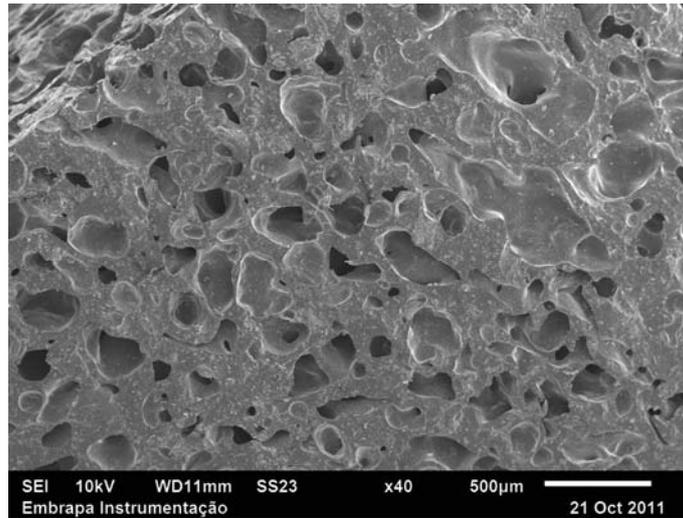


(b)

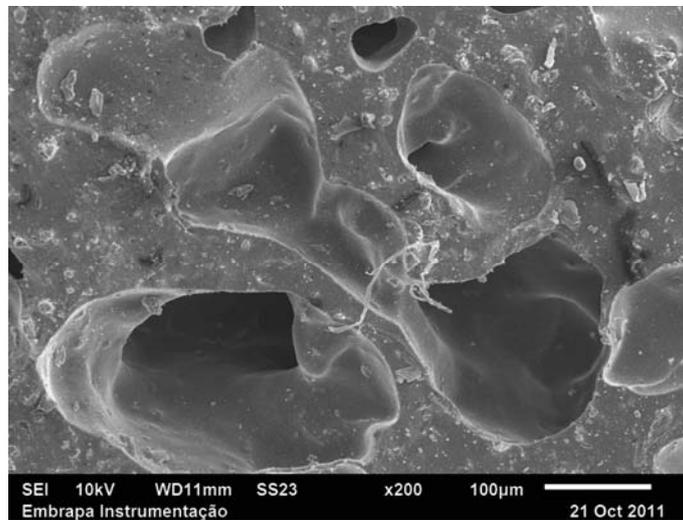


(c)

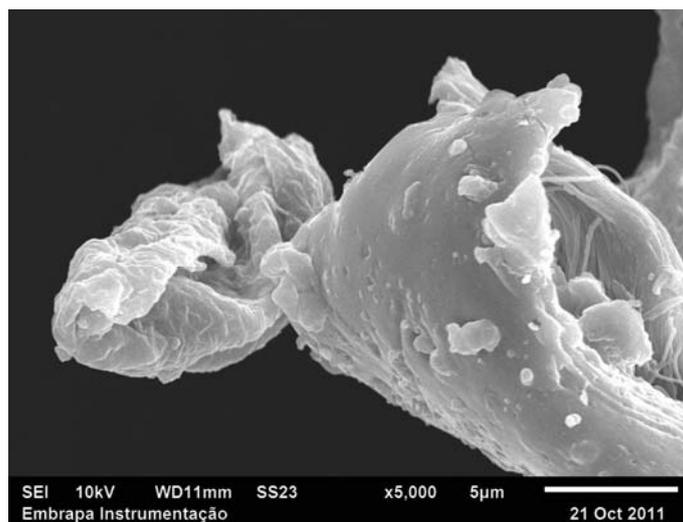
Figura 16: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal da borracha natural expandida sem couro.



(a)

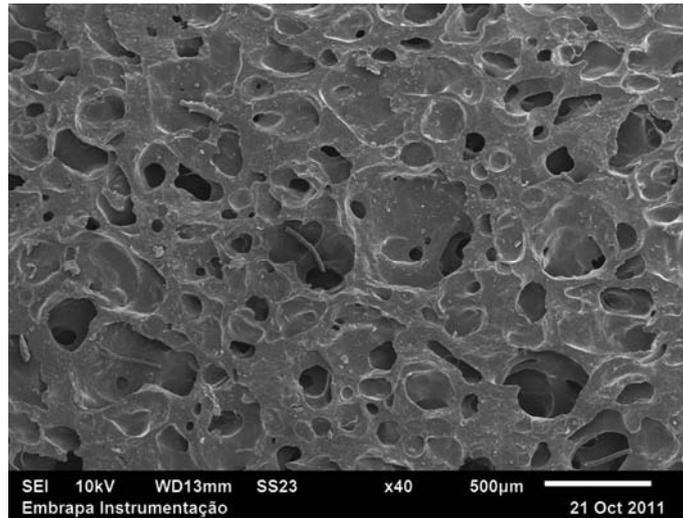


(b)

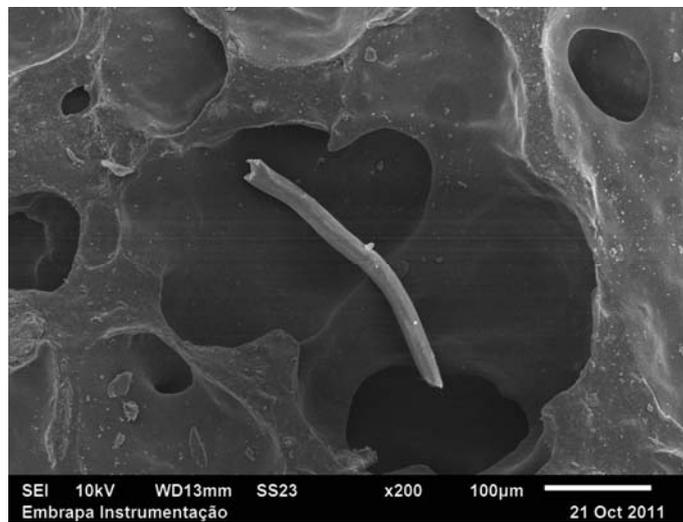


(c)

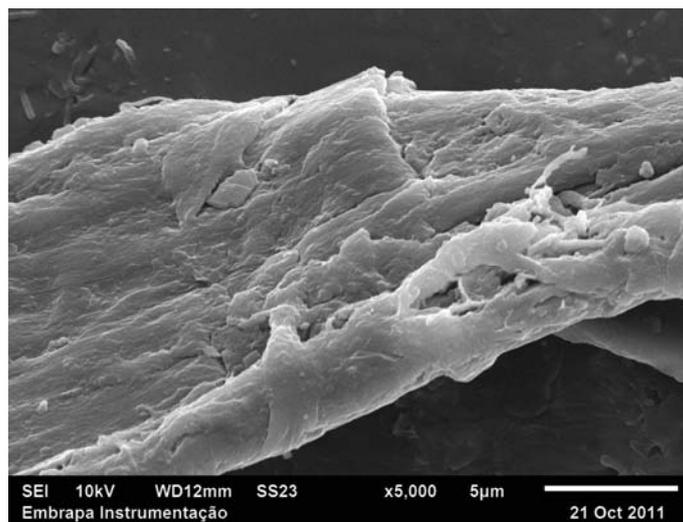
Figura 17: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 20 phr de couro.



(a)

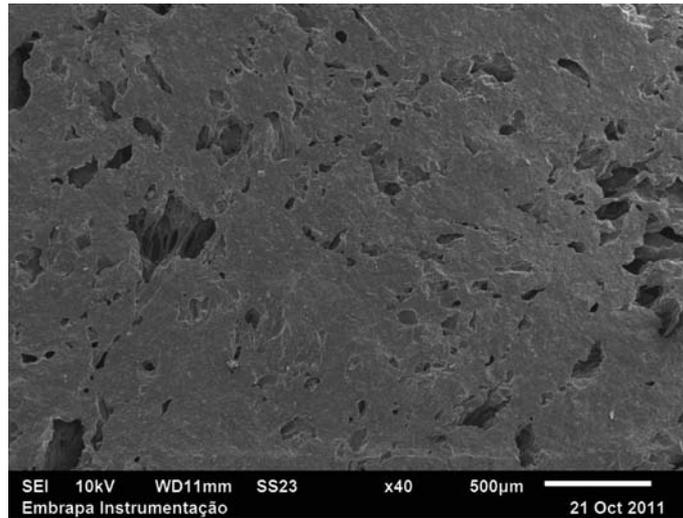


(b)

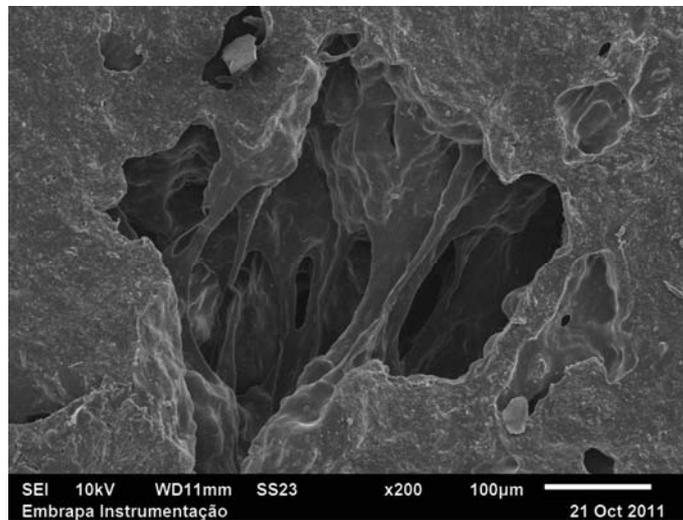


(c)

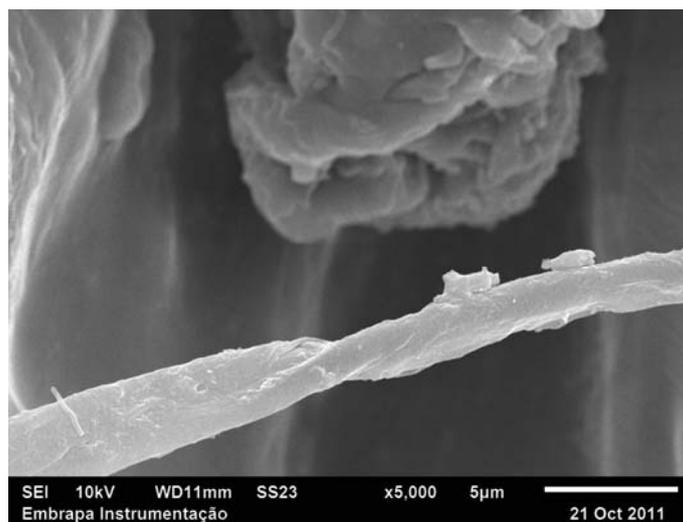
Figura 18: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 40 phr de couro.



(a)



(b)



(c)

Figura 19: Microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 40, 200 e 5000X da secção transversal do compósito com 60 phr de couro.

Nas Figuras 16 a 19, referentes às imagens obtidas para as seções transversais, é observado que estas apresentam maior quantidade de poros em relação à superfície, pois a expansão ocorre do interior em direção à parte externa do material, de acordo com o sistema de confinamento utilizado na fabricação dos compósitos.

Ao comparar as imagens é verificado que o aumento da concentração de couro nos compósitos resulta na diminuição do tamanho, quantidade e irregularidade dos poros, conforme citado anteriormente e comprovando assim, que o aumento do percentual de couro restringe a expansão. Para que o processo de expansão não seja comprometido torna-se interessante estabelecer uma determinada concentração de couro na qual se tenha uma quantidade satisfatória de poros implicando em melhores propriedades no material. Caso esta concentração seja muito elevada, podem ocorrer perdas dessas propriedades.

Nas Figuras 17 a 19, que se tratam dos compósitos expandidos com 20, 40 e 60 phr de couro, é possível observar com mais detalhes a influência do couro na mistura, pois se verifica que as fibras constituintes do couro delimitam os poros ao mesmo tempo em que impõe uma resistência na formação dos mesmos. A estrutura das fibras pode ser analisada com detalhe na imagem com aumento de 5000 X, na qual é visto que a característica fibrosa do couro é decorrente das fibras de menor diâmetro entrelaçadas e estabilizadas via processo de curtimento com cromo formando *cross-links*, gerando assim o material de alta resistência mecânica.

Verifica-se a presença de material aflorado, nas Figuras 16 a 19, que é resultado do processo de vulcanização da borracha natural, causado ou pela saturação da concentração de enxofre e aceleradores, ou pela inibição imposta pelo couro no processo de vulcanização [69,70].

3.2.1 Energia Dispersiva de Raio-X (EDX)

Como mencionado, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, notou-se o afloramento de materiais nas superfícies dos compósitos produzidos, sendo estes possivelmente relacionados a algum dos agentes de vulcanização que não reagiram durante o processo, vindo a aflorar para a superfície do material ou ao agente de expansão que não se decompôs completamente.

A fim de identificar o elemento aflorado, realizou-se a técnica de energia dispersiva de raio-X (EDX) nos pontos aflorados. A Figura 20 apresenta a imagem do compósito expandido com 20 phr de couro e os espectros dos elementos aflorados.

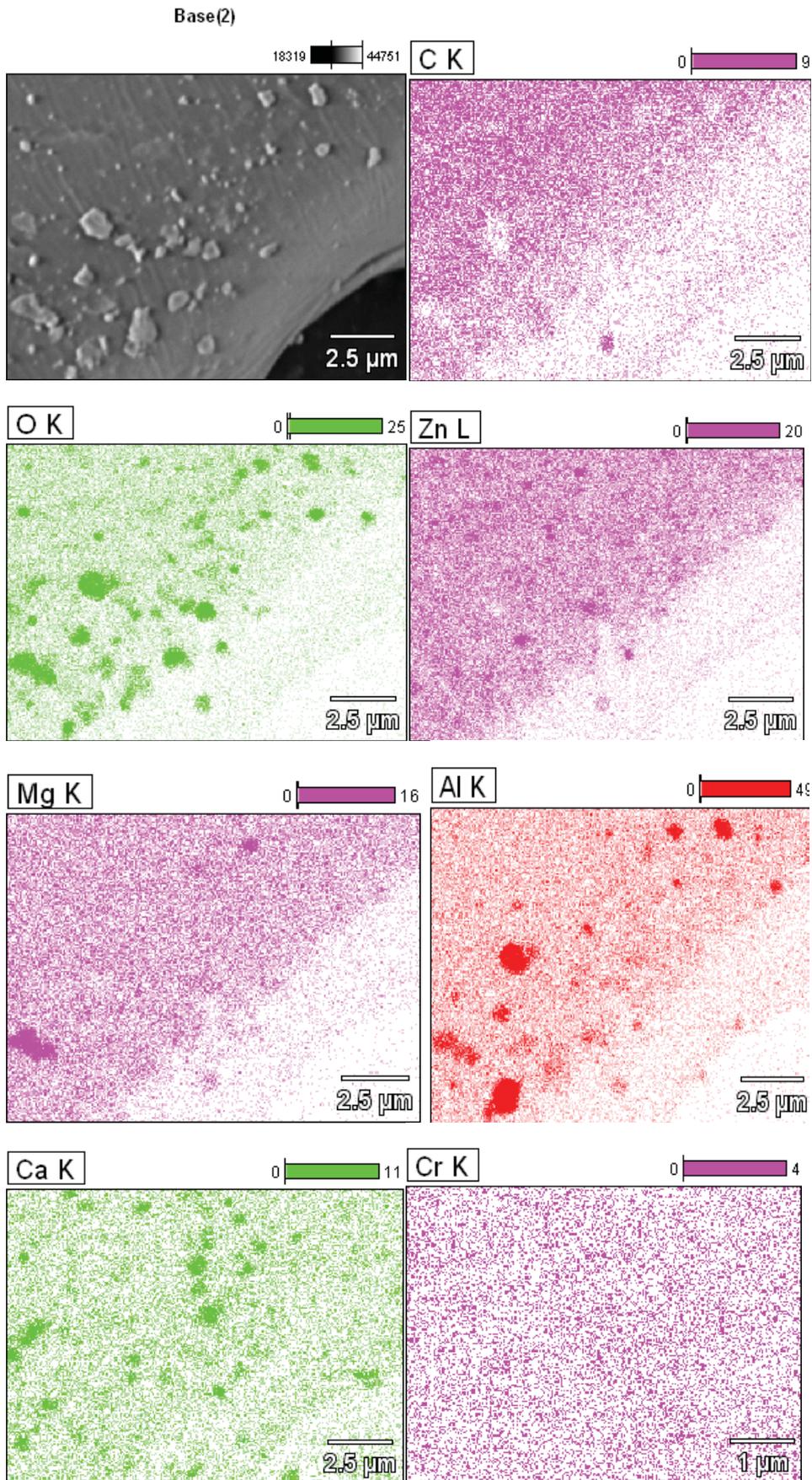


Figura 20: Espectro EDX dos pontos aflorados no compósito expandido com 20 phr, dos respectivos elementos: carbono, oxigênio, zinco, magnésio, alumínio, cálcio e cromo.

A interpretação da imagem na Figura 20 é feita por meio da distribuição dos pontos e da intensidade da cor, conforme os pontos se encontram mais juntos e a intensidade da cor aumenta, significa que aquela região corresponde ao ponto de afloramento, visto que ali a concentração do elemento estudado é maior. Desta forma, a análise da imagem na Figura 20 permite identificar os elementos aflorados, sendo estes: C, O, Zn, Mg, Al, Ca e Cr.

O elementos C, Al, Ca e Mg são materiais constituintes não borracha presentes no látex, sendo que mesmo após tratamento térmico ao qual o material foi submetido não se obteve a plena eliminação dos mesmos.

Já a presença do Cr está relacionada ao processo de curtimento, onde é feita a adição de Cr para aumento das propriedades mecânicas do couro.

A presença do Zn e do O, consiste no óxido de zinco utilizado na vulcanização da borracha natural, que não reagiram no processo de vulcanização.

3.2.2 Análise do Tamanho dos poros

A análise das Figuras 16 a 19, a partir do software Spring, permite verificar a distribuição do tamanho dos poros para as diferentes composições testadas.

Os resultados das análises das imagens dos compósitos através do software são apresentados na forma de gráfico de frequência *versus* faixa de tamanho das células na Figura 21.

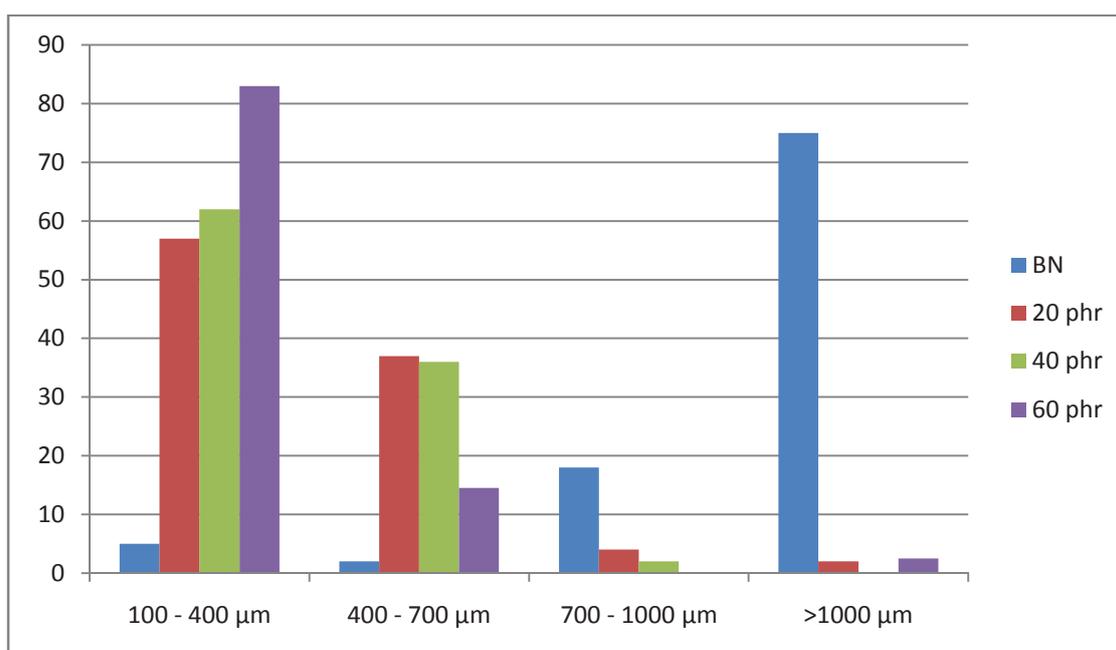


Figura 21: Gráfico de frequência *versus* faixa de tamanho das células, para a borracha expandida e os compósitos produzidos com 20, 40 e 60 phr de couro.

A frequência é definida como o número de células existentes no intervalo considerado, em relação ao número total de células existente na amostra analisada.

A amostra de borracha natural expandida em comparação com os demais compósitos é a que apresenta poros com maior tamanho, sendo estes superiores a 1000 μm correspondendo a 75% do número total de poros, como não há presença de couro na mistura, não existem nenhum tipo de resistência ao processo de expansão. Diferente do compósito com 60 phr de couro, que devido à interação física entre o couro e a borracha o processo de expansão é prejudicado, resultando em poros menores com tamanho entre 100 – 400 μm , correspondendo a 83% do número total de células,

Os compósitos com 20 e 40 phr tem distribuição dos poros mais variável, pois existem duas faixas representativas de tamanho na sua composição. No intervalo de 100 a 400 μm são encontrados 57% dos poros do compósito com 20 phr e 62% referente ao compósito com 40 phr. E no intervalo de 400 a 700 há 37% dos poros do compósito com 20 phr e 36% do compósito com 40 phr. Isso se deve ao fato de que a presença das fibras de couro define o limite dos poros resultando na variação do seu tamanho.

Assim, é possível comprovar, que quanto maior a concentração do couro, menores e mais irregulares serão os poros formados, pois a resistência oferecida pelo mesmo será maior.

3.3 Análises Térmicas

3.3.1 Análise Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada na borracha natural, no couro *wet-blue*, no agente expensor (toluenosulfonhidrazina) e no compósito expandido, na faixa de - 100° a 500° C.

A Figura 22 apresenta as curvas de DSC, da borracha natural e do couro *wet-blue*.

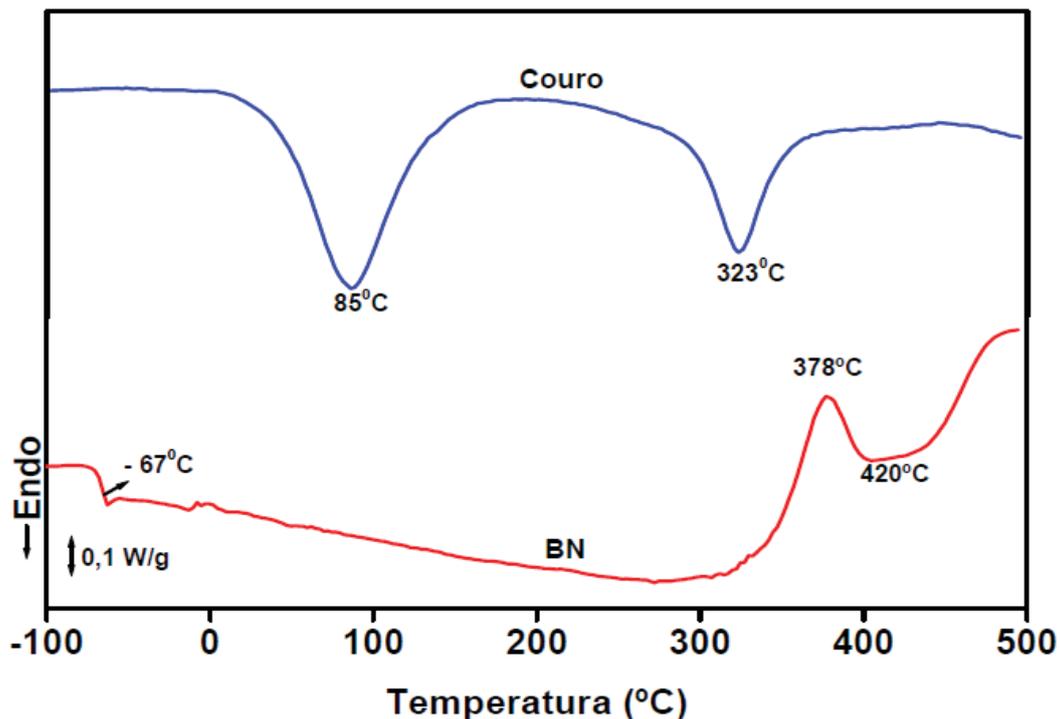


Figura 22: Curvas de DSC, do couro *wet-blue* e da borracha natural.

Ao analisar a curva de DSC do couro *wet-blue* observa-se um pico endotérmico a 85°C, que é referente à desidratação do colágeno, que causa a retração da estrutura do couro e gera a quebra das estruturas secundárias, formando moléculas de menor extensão. Esta variação está relacionada com a quantidade de *cross-links* formado no processo de curtimento e a quantidade de água ligada ao colágeno [59].

A 323°C é observado o segundo pico endotérmico, que ocorre devido a degradação das principais moléculas do colágeno, que pode ser associado ao principal estágio de degradação do couro.

Para a borracha natural, verifica-se na curva de DSC um desnível da linha de base por volta de -67 °C, característico da transição vítrea (T_g) da borracha natural, que é a propriedade do material caracterizado pela passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, sem ocorrência de uma mudança estrutural, o que ocasiona no material a perda de sua alta rigidez causada pelo congelamento e o ganho de suas propriedades elastoméricas [60].

Também é observado um pico exotérmico a 378 °C referente à degradação das cadeias poliméricas constituintes da borracha e um pico endotérmico a 420 °C relativo à degradação mais lenta das cadeias poliméricas de peso maior.

A Figura 23 expõe as curvas de DSC, do agente expensor toluenosulfhidrazina e do compósito expandido com toluenosulfhidrazina.

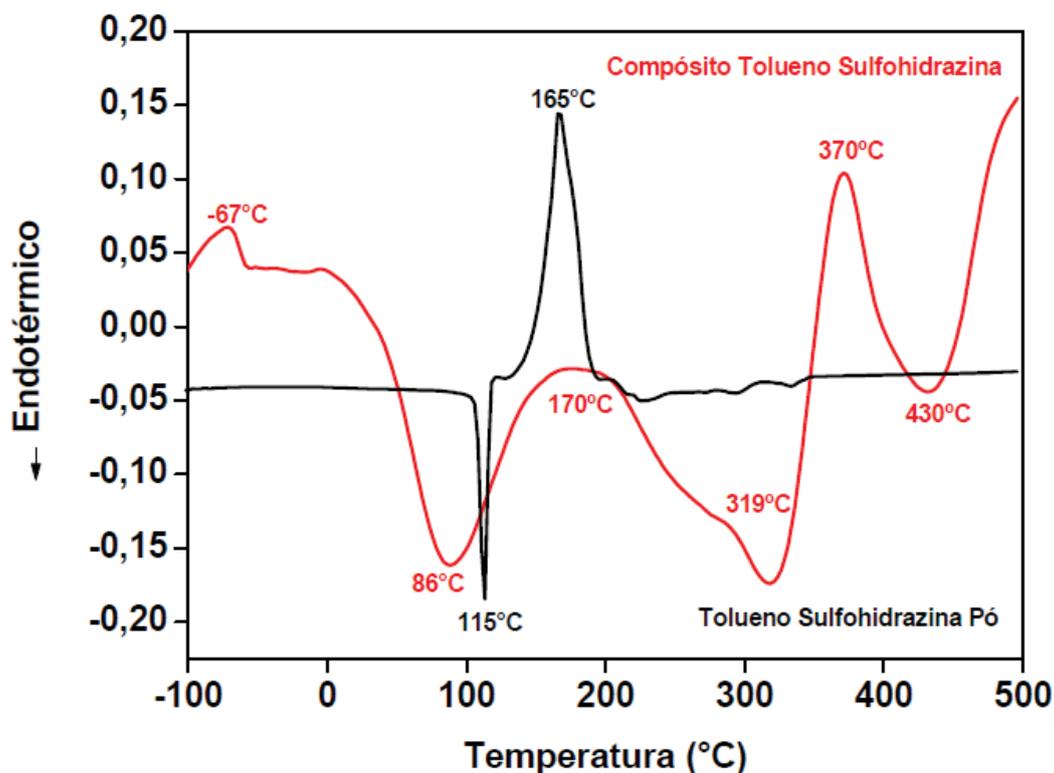


Figura 23: Curvas de DSC, do agente expensor toluenosulfhidrazina e do compósito expandido com toluenosulfhidrazina.

Ao analisar a curva de DSC do agente expensor toluenosulfhidrazina, observa-se dois picos de degradação, um endotérmico e outro exotérmico, que comprova que a degradação do compósito ocorre em dois estágios diferentes de energia.

O primeiro pico, endotérmico com máximo a 115°C, ocorre devido à degradação do tolueno, e o segundo pico exotérmico a 165°C e referente à degradação do N₂.

Ao comparar a curva de DSC do compósito com a curva dos seus materiais constituintes, observa-se que as transições são características do couro e da borracha natural, logo se conclui que o material não possui transições térmicas específicas, confirmando que se trata de um compósito.

3.3.2 Análises Termogravimétricas (TG)

Com o objetivo de realizar a análise quantitativa de perda de massa das amostras e do agente expensor foi realizada a técnica de termogravimetria.

Na Figura 24 são apresentadas as curvas de TG e DTG, para o agente expensor toluenosulfhidrazina. Como pode ser observado, ocorre o início do estágio de perda de

massa por volta de 130°C e término próximo a 170°C, com um pico de degradação a 158°C, relativo a 35%, característico da degradação do tolueno.

Verifica-se um segundo estágio de degradação com início próximo a 170°C e término a 220°C, com 45% de perda de massa, referente à quebra de ligação do N₂. Por último, um estágio com início a 220°C e término a 270°C, com perda 8% de massa, referente á quebra de ligação do SO₂.

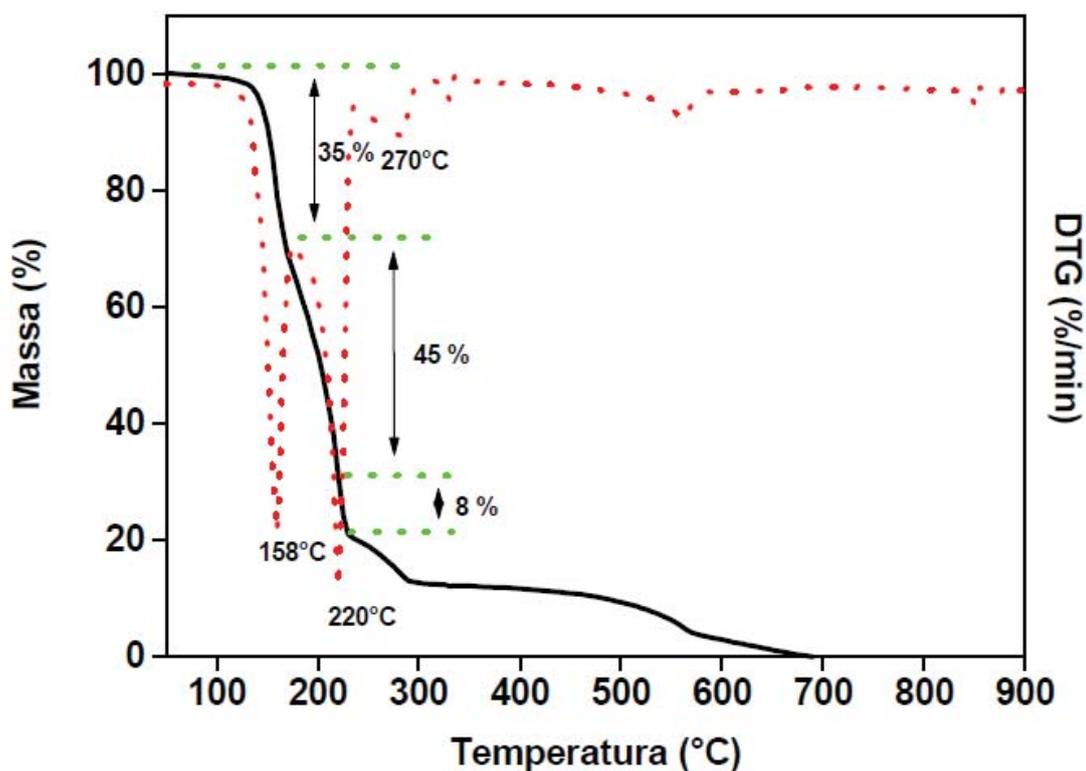


Figura 24: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do agente expansor Toluenosulfhidrazina.

Assim, pode-se dizer que o N₂ é o principal gás responsável pela expansão. Observa-se que por volta de 700 °C, todo material encontra-se degradado comprovando que não existe nenhum material residual.

Na Figura 25 e apresentada a curva da TG e DTG da borracha natural.

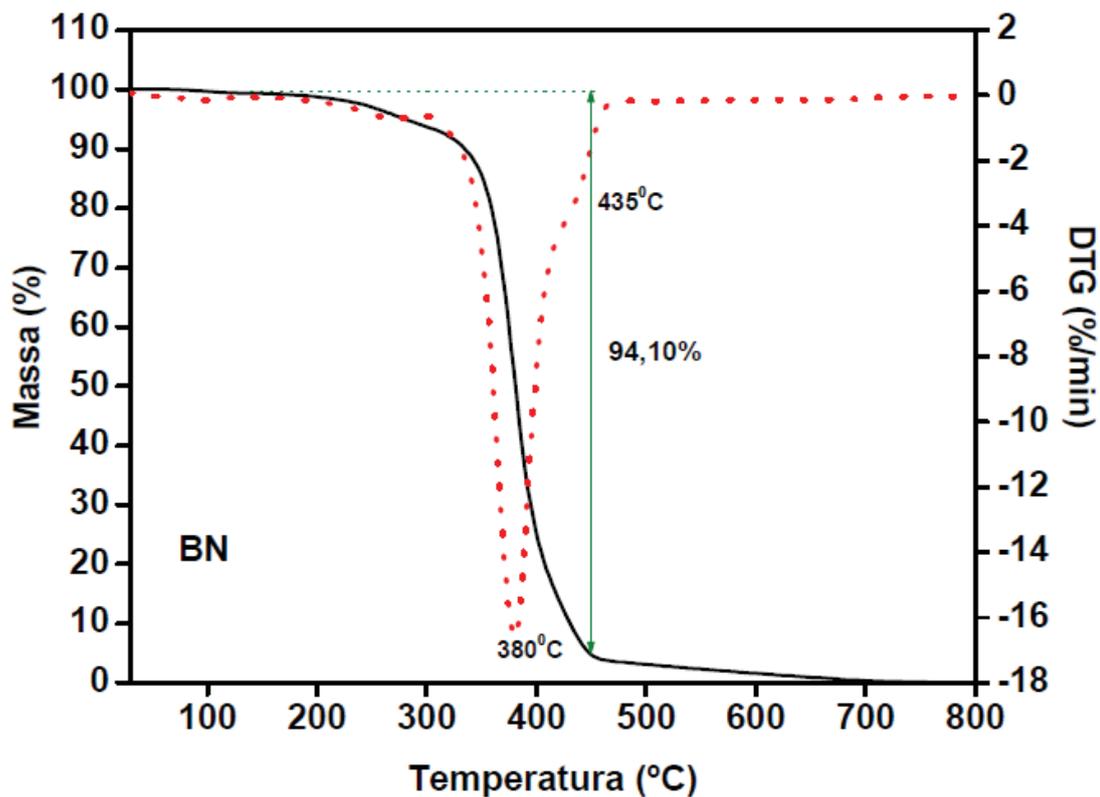


Figura 25:Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) da BN.

Como pode ser visualizada na Figura 25, a perda de massa para a borracha natural se inicia a 200 °C e termina em 435 °C, sendo esta perda atribuída à degradação de suas cadeias poliméricas. Entretanto, ao analisar a curva de DTG, observa-se a presença de um segundo estágio de perda de massa com máximo em 380°C, característico da degradação mais lenta das cadeias poliméricas de maior peso molecular.

Na Figura 26, e apresentada a curva de TG e DTG do couro *wet-blue*.

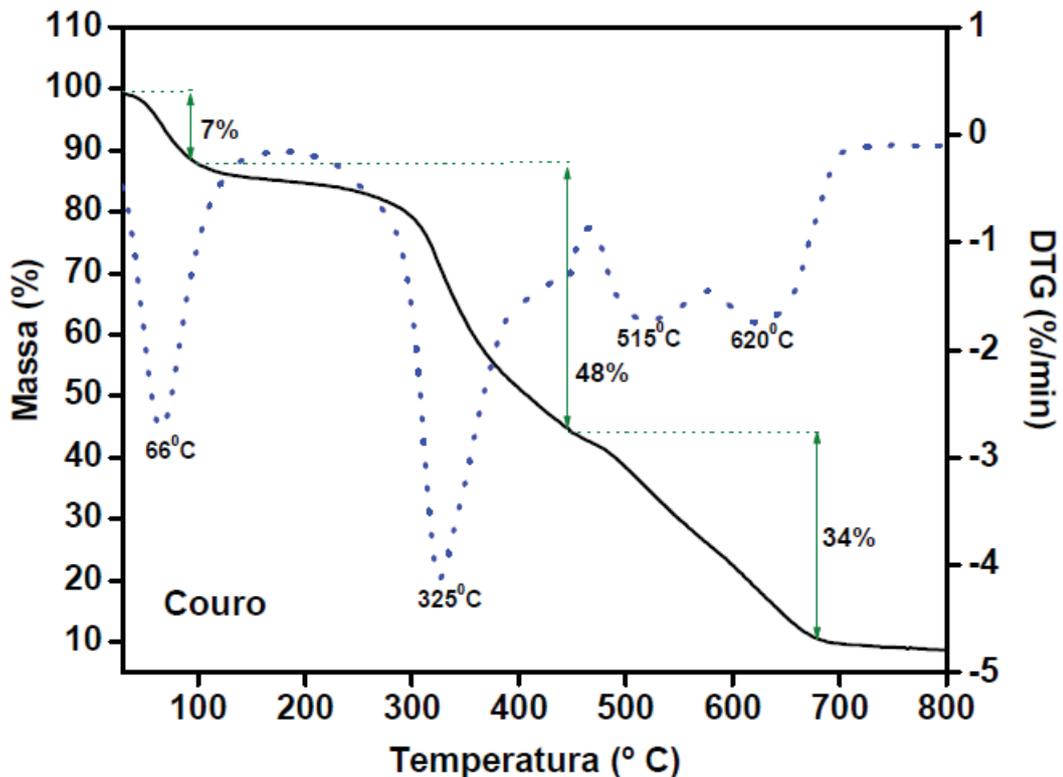


Figura 26: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do couro *wet-blue*.

Analisando a Figura 26, observa-se três estágios de degradação, o que leva a concluir que o couro é um material constituído por diferentes constituintes.

O primeiro estágio a 66°C corresponde a 7% de perda de massa, que ocorre devido à liberação de moléculas de água. O segundo a 325°C, com 48% de perda de massa, referente à degradação do colágeno, o principal constituinte do couro *wet-blue*.

Por último são observados dois estágios um a 515 °C e outro a 620°C, devido à degradação de resíduos de óleos e graxas utilizados no processo de curtimento, equivalente a 34 % de perda de massa.

Na Figura 27, é apresentada a curva de TG e DTG do compósito expandido com toluenosulfonidrazina. Observa-se que o compósito expandido com toluenosulfonidrazina possui comportamento semelhante aos seus materiais constituintes, borracha natural e couro *wet-blue*. E constata-se que não há presença de nenhum estágio referente à degradação do agente expensor, o que leva a concluir que todo material foi decomposto na etapa da expansão.

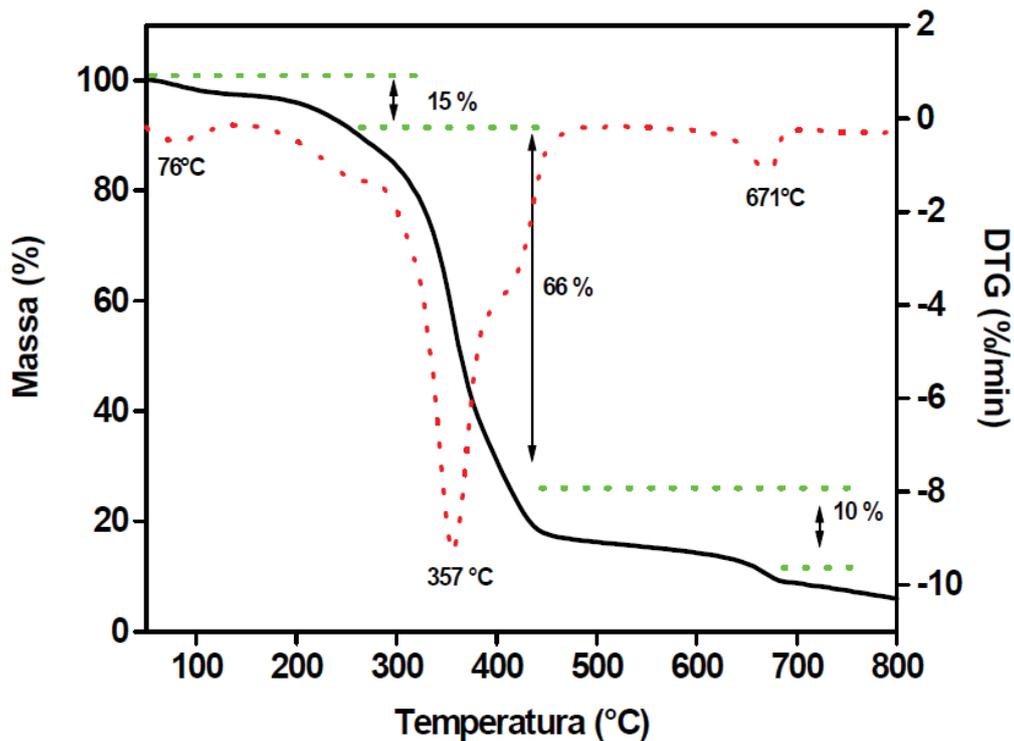


Figura 27: Curvas de TG (linha cheia) e DTG (linha pontilhada) do compósito expandido com toluenosulfohidrazina.

3.3.3 Análise Dinâmico Mecânico (DMA)

Nas Figuras 28, 29 e 30 são apresentados os resultados de DMA obtidos para BN, o couro e o compósito expandido produzido com 60 phr de couro respectivamente.

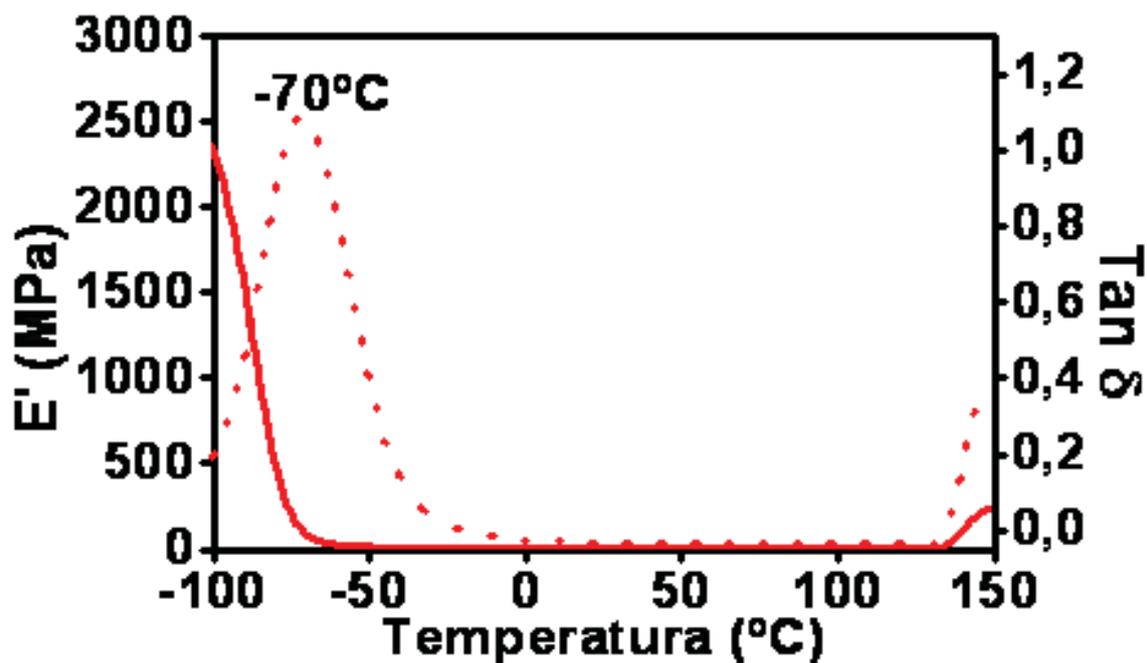


Figura 28: Curva DMA Borracha natural.

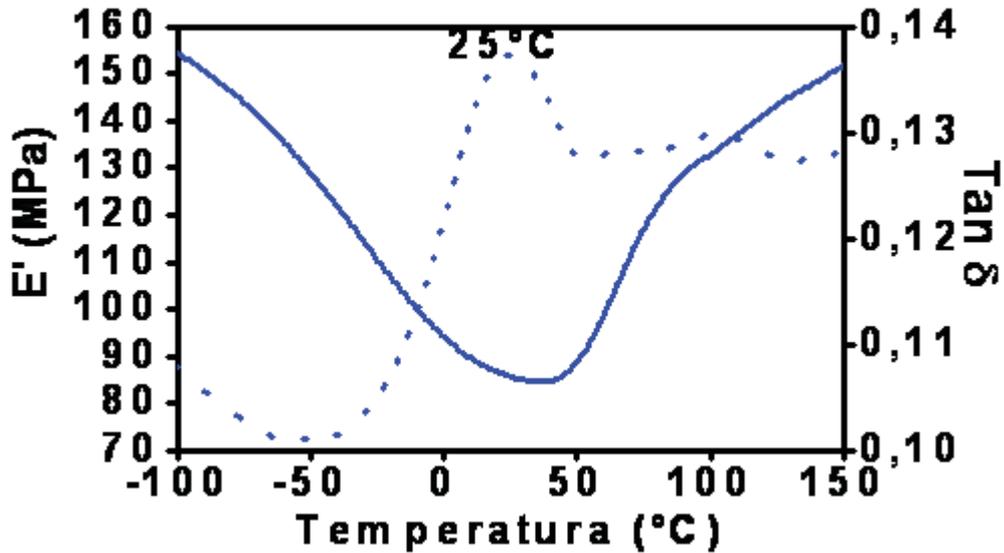


Figura 29: Curva DMA Resíduo de Couro.

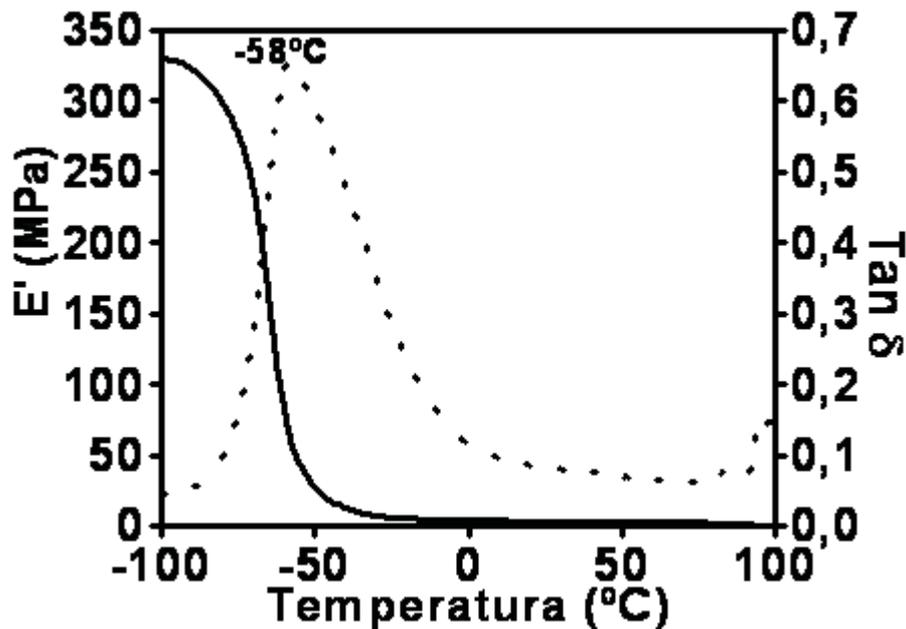


Figura 30: Curva DMA compósito expandido.

Em relação aos resultados obtidos via DMA, pode-se averiguar a partir da Figura 28 que borracha natural possui alto valor de E' para baixas temperaturas, comportamento já esperado, por se encontrar em estado vítreo, contudo nota-se que, ao readquirir propriedades elastoméricas, o valor de E' decai para próximo de zero. Analisando a curva de $\text{Tan } \delta$ da BN, observa-se um pico em -70°C , característico de sua transição vítrea, que é a passagem do estado vítreo para o estado viscoelástico, como descrito anteriormente.

Para o couro *wet-blue*, representado na Figura 29, nota-se que este possui valor de E' inferior ao da borracha natural em baixas temperaturas, contudo este valor apresenta pouca variação em relação à faixa de temperatura analisada, o que permite este material ser utilizado em várias aplicações em regiões de diferentes climas. Observando-se a curva de $\text{Tan } \delta$ do couro, pode-se notar um pico em 25°C , característico da desnaturação do material, este valor é coerente ao obtido pela técnica de DSC, pois se sabe que esta transição é diretamente relacionada à quantidade de água apresentada no material, podendo ocorrer uma ampla faixa de temperatura, sendo sua ocorrência mais comumente em torno de 70°C [71].

Analisando-se os resultados apresentados pelo compósito expandido representado na Figura 30, nota-se que este apresenta valor de E' intermediário quando comparado aos valores apresentados pelos seus materiais constituintes, resultado consistente o apresentado pela literatura para compósitos. Para curva de $\text{Tan } \delta$ do compósito, observa-se um pico em -58°C , característico da T_g da BN presente na mistura, valor que vem a corroborar com o obtido via DSC. Acredita-se que a diminuição o aumento de temperatura da T_g do compósito quando comparado a BN pura esteja relacionado à presença das partículas de couro no material, que por ser um material isolante, interfere na difusão do calor para dentro do material, acarretando em uma elevação da temperatura de ocorrência desta transição.

3.4 Lixiviação e Solubilização

A lixiviação e a solubilização correspondem às operações unitárias que tem por objetivo separar certas substâncias contidas nos materiais por meio de lavagem ou percolação com solventes, e determina ou avalia a estabilidade química dos resíduos, permitindo assim verificar o grau de imobilização de seus contaminantes.

As Tabelas 10 e 11 apresentam os teores de íons determinados nos extratos lixiviado e solubilizado, respectivamente, bem como os limites máximos permitidos nesses extratos pela NBR 10004/2004, que constam nos Anexos F e G da referida norma.

Tabela 10: Concentração de ânions no extrato lixiviado dos compósitos expandidos.

Parâmetros	Concentração mg.L ⁻¹			Limite máximo NBR 10004/2004 (Anexo F)
	TSH 20	TSH 40	TSH 60	
Arsênio	0,92	0,78	0,93	1,00
Bário	35,73	37,55	39,17	70,00
Cádmio	nd*	Nd	nd	0,5
Chumbo	0,14	0,12	0,15	1,0
Cromo	0,74	1,39	3,88	5,0
Mercúrio	nd	Nd	nd	0,10
Prata	0,03	0,02	0,02	5,00
Selênio	nd	Nd	nd	1,00

*n.d: valor não detectado pelo equipamento.

Como pode ser visto na Tabela 10 a concentração de todos os elementos dos compósitos expandidos com TSH nas proporções de 20 40 e 60 phr de couro se encontraram abaixo do limite do anexo F da NBR 10004/2004, classificando-os como resíduo classe II (não perigoso), sendo necessário o ensaio de solubilização, a fim de classificar na classe II A (não perigoso e não inerte) ou classe II B (não perigoso e inerte).

Tabela 11: Concentração de ânions no extrato solubilizado dos compósitos expandidos.

Parâmetros	Concentração mg.L ⁻¹			Limite máximo NBR 10004/2004 (Anexo G)
	TSH 20	TSH 40	TSH 60	
Alumínio	0,82	1,23	1,56	0,20
Arsênio	0,79	1,53	2,05	0,01
Bário	37,1	7,38	9,32	0,70
Cádmio	nd	Nd	nd	0,005
Chumbo	0,14	0,14	0,13	0,01
Cobre	nd	Nd	nd	2,00
Cromo	nd	Nd	nd	0,05
Ferro	0,01	0,01	0,02	0,30
Manganês	0,08	0,07	0,09	0,10
Mercúrio	nd	Nd	nd	0,001
Prata	0,02	0,015	0,03	0,05
Selênio	nd	Nd	nd	0,01
Sódio	40,79	83,50	78,22	200,00
Zinco	2,69	2,74	2,83	5,00

Para o compósito expandido verificou-se que as concentrações de alumínio, arsênio, bário e chumbo, ficaram acima dos valores estabelecidos pelo anexo G da

norma, devendo ser classificado também como resíduo classe II A (não perigoso e não inerte).

Esses resultados mostram o grau de toxicidade desses resíduos, comprovando que o mesmo deixou de ser classificado como um resíduo perigoso para um classe II A, diminuindo assim sua periculosidade.

É interessante notar que o cromo o elemento que principal caracteriza a toxicidade deste resíduo, encontra-se com limites abaixo do especificado pela norma, e isso pode ser explicado pela imobilização do mesmo, devido às ligações de *cross-links*, formada no curtimento do couro e a vulcanização que o compósito sofreu.

3.5 Análise da viabilidade de reciclar o resíduo de couro

As Figuras 31 e 32 apresentam fluxogramas que levam em consideração os aspectos econômicos e ambientais envolvidos na disposição final do pó de rebaixadeira.

Na Figura 31 é possível visualizar a quantidade de resíduo de pó de rebaixadeira que gerado a cada tonelada de couro *wet-blue* bem como os gastos envolvidos com a destinação final e o teor de Cr^{3+} presente.

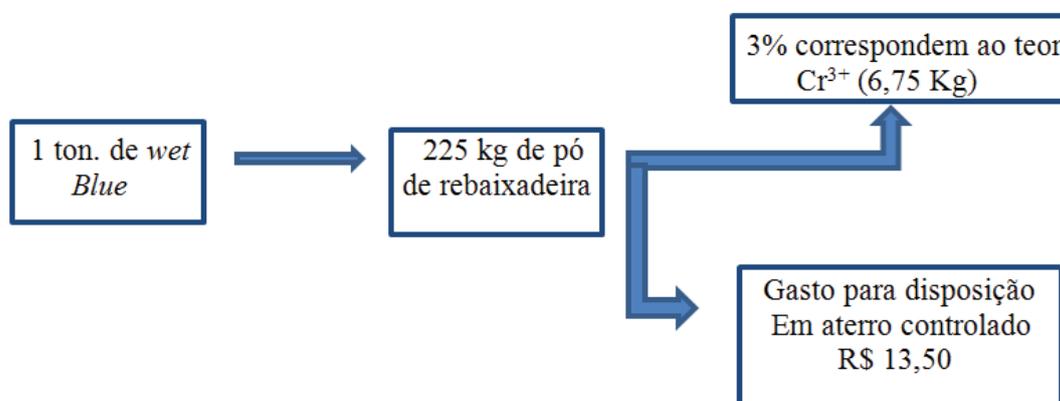


Figura 31: Quantidade de pó de rebaixadeira gerado a cada tonelada de couro wet-blue.

Na Figura 32 são apresentados os gastos anuais no Brasil para a disposição do pó de rebaixadeira e a área demandada para o armazenamento [72].

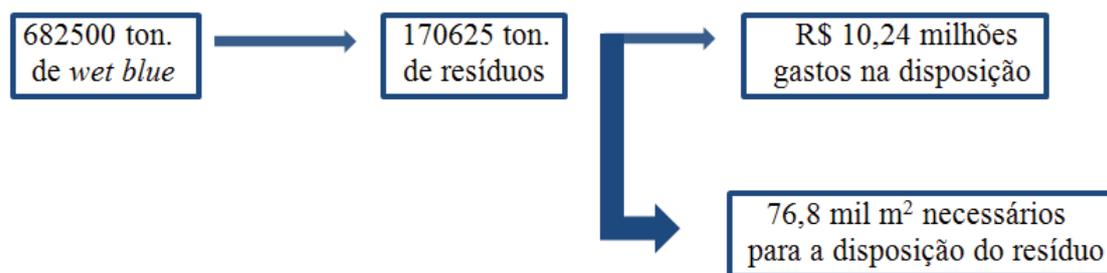


Figura 32: Gastos anuais no Brasil para o gerenciamento do pó de rebaixadeira.

Os fluxogramas acima têm o objetivo de representar a atual situação da disposição final dos resíduos de pó de rebaixadeira gerado nos curtumes. É possível notar que anualmente são gastos R\$ 10,24 milhões, para descartá-los em aterro controlado e demanda-se uma área equivalente a 76,8 mil m² para o armazenamento. Tomando por relevância tais pontos nota-se que de acordo com a política do gerenciamento dos resíduos sólidos tem-se a necessidade de colocar em prática a reciclagem.

Com os resultados obtidos no ensaio de lixiviação e solubilização, que classifica o compósito expandido como classe II A, é possível fazer uma aplicação deste material sem que o mesmo cause algum perigo à saúde da população ou ao meio ambiente, uma vez que as concentrações dos elementos tóxicos estão dentro dos limites permitidos pela legislação.

Assim, se desperta interesse pela reciclagem dos resíduos de couro para a produção do compósito expandido, que pode ser usado como palmilhas de calçados, pisos eletrostático e para o isolamento de calor.

Com a reciclagem, agrega-se valor ao resíduo que será utilizado na produção do compósito o qual apresenta boas propriedades para uma aplicação industrial, fazendo com que este seja usado comercialmente.

4 CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que é possível a fabricação do compósito expandido, sendo que o processo de expansão está relacionado com a influência do resíduo de couro na amostra, pois quanto maior o percentual de couro menor a quantidade de poros formados.

Pela técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV), conclui-se que o processo de expansão esta associado à borracha natural e à medida que o percentual de couro aumenta, aumenta-se a interação física entre ele e a borracha natural, acarretando na maior resistência para a formação dos poros. Assim para que o processo de expansão não seja comprometido e as características de espuma não sejam perdidas torna-se interessante estabelecer uma concentração ótima de resíduo de couro. Desta forma é possível afirmar que os compósitos expandidos com 20 e 40 phr de couro, foram os que apresentaram as melhores características.

Através das análises térmicas foi possível confirmar que as amostras tratam-se de compósitos, pois mantiveram as mesmas características apresentadas pelos seus principais constituintes além disso verificou-se que o material apresenta boa estabilidade térmica, o que leva a concluir que ele possui potencial de mercado, podendo substituir os materiais já utilizados.

Segundo os ensaios de lixiviação e solubilização foi possível classificar o compósito expandido com classe II A, não perigoso e não inerte, diminuindo assim a periculosidade do resíduo de couro, que devido à presença de cromo é classificado como perigoso. Desta forma torna-se viável a reciclagem deste resíduo, diminuindo a demanda por novas áreas para sua disposição e os gastos para a correta destinação final.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] IBGE, Diretoria de Pesquisas, Coordenação de Agropecuária, Pesquisa Trimestral do Couro, 2011. Disponível em: <http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/indicadores/agropecuaria/producao_agropecuaria/abate-leite-couro-ovos_201101comentarios.pdf>.
- [2] Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI) (2008a). Relatório de acompanhamento setorial: indústria do couro. Série Cadernos da Indústria ABDI. Brasília, 2011.
- [3] COOPER, M.; GUTTERRES, M., MARCÍLIO, N.; Environmental developments and researches in Brazilian leather sector; Journey of Society of Leather Technologies and Chemistry. v 95. p 243-249.2011.
- [4] BRAZILIAN LEATHER – Análise de exportações- disponível em :<<http://www.brazilianleather.com.br/>>.
- [5] KOZEN, C.C., Panorama da cadeia produtiva do couro bovino no Brasil e em Santa Catarina, 2007.
- [6] Empresa Vitapelli. Novembro de 2009. Disponível em <www.vitapelli.com.br>.
- [7] GUTTERRES, M. Distribuição, deposição e interação química de substâncias desengraça no couro. In. Congresso FLAQTIC, Salvador, p. 108-119, Anais, 2001.
- [8] MENDOZA-ROCA, J.A., GALIANA-ALEIXANDRE, M.V., LORA-GARCIA, J., BES-PIA A.; Separation and Purification Technology; Department of Chemical and Nuclear Engineering, Universidad Politecnica of Valencia 2009;
- [9] PEREIRA, E. L.S., Utilização de Biofiltro Aerado Submerso no Tratamento de Efluentes de Curtume Submetido a Processo de Pretratamentos Físico-químico e Anaeróbico. Dissertação (Mestrado em Concentração de Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais); Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ilha Solteira, 2008.
- [10] AQUIM, P. M., Gestão em Curtumes: Uso Integrado e Eficiente da água, Laboratório de estudos em couro e meio ambiente (LACOURO), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre 2009.
- [11] MULLER, C. F. G., Avaliação de Tecnologia Avançada para tratamento de efluentes de curtumes. Dissertação (Mestrado em Ambiente e desenvolvimento) – Programa de Pós-graduação em Ambiente e Desenvolvimento Mestrado: em Ambiente e Desenvolvimento, Centro Universitário Univates, Lajeado 2009.

-
- [12] GUTTERRES M, Desenvolvimento Sustentavel em Curtumes, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegra, 2003
- [13] AQUIM, P. M., GUTTERRES, M., TESSARO, I., Analise dos efluentes gerados nos processos de ribeira e curtimento da industria do couro, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [14] PACHECO, J. W. F.; Curtumes (serie p + L); Sao Paulo, 2005, *Disponível em* <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>.
- [15] FUCK, W. F., Influencia do teor de cromo e do tipo de oleo na formacao do cromo hexavalente no couro; Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2008.
- [16] OLIVEIRA, L.C.A., GUERREIRO, M.C., GONCALVES, M., OLIVEIRA, D.Q.L., COSTA L.C.M.; Preparation of activated carbon from leather waste: A new material containing small particle of chromium oxide; Universidade Federal de Lavras 2008.
- [17] ANDRADE J.J.O. ; Mattje M.; Incorporation of chromium-tanned leather residue in mortars; Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials; v 165. p 73-86. 2012.
- [18] BIDDLE, David. Recycling for Profit: The New Green Business Frontier. Harvard Business Review. Nov- dec, 1993 (ta certa)
- [19] RAVICHANDRAN, K., NATCHIMUTHU, N, Natural Rubber – Leather Composites, Anna University, India., 2005.
- [20] SHABANI, I, ARANI A.J., DAKHEL, H.R., IRANMEHR, G., Using of Leather Fibers as and Additive in Elastomeric Compounds: Its Effect on Curing Behavior and Physico-Mechanical Properties, University of Technology, Tehran. Iran, 2008
- [21] FERNANDES, H.R., FERREIRA, J.M.F., Recycling of chromium-rich leather ashes in porcelain tiles production; University of Aveiro, Portugal, 2007;
- [22] BASEGIO, T. , HAAS, C., POKORNY, A., BERNARDES, A.M., BERGMANN, C.P.; Production of materials with alumina and ashes from incineration of chromium tanned leather shavings: Environmental and technical aspects, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, RS , 2006.
- [23] WANG, B.; PENG Z.; NHANG Y; ZHANG Y; Rheological properties and foam processibility of procured EPMD. Journal of Applied Polymer Science, V 101, pg 2887-3394, 2006;
- [24] HOINACKI, E, MOREIRA, MV e KIEFER, C. G., Manual básico de processamento do Couro. Porto Alegre; SENAT, RS, 1994.
- [25] BARROS, M.A.S.D.; ARROYO, P. A.; AGUIAR E. F. S.; SEGARRA, V.; O processamento de peles; Departamento de engenharia química; UEM, Maringá PR- Brasil – Escola Química.

-
- [26] RIBEIRO K. C.R.; “Hidrolise de Residuo de couro curtido ao cromo”. Dissertação de Mestrado; Universidade Federal do Rio Grande do Sul; Porto Alegre 2003.
- [27] HOINACKI, E.; MOREIRA, M. V.; KIEFER, C. G. Manual básico de processamentodo Couro. Porto Alegre: SENAI/RS, 1994. 402 p.
- [28] DALLAGO, R. M.; SMANIOTTO, A.; OLIVEIRA, L. C. A.Solid waste from tanneries as adsorbent for the removal of dyes in aqueous medium.Química Nova, v. 28, n. 3, p. 433-437, May/June, 2005.
- [29] JOB, A. E. Avaliação da Qualidade do Látex e da Borracha Seca de Seringueira e Preparação de Blenda Condutora com Polianilina. Relatório de Pós-Doutorado. FAPESP – Proc. 97/14460-9, 2000.
- [30] COLLANTES, H. D. C. Desenvolvimento do processo de fabricação de tubos hospitalares por RVNRL: otimização e protótipo de extrusão a baixas temperaturas. 1999. 172f. Tese (Doutorado em ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, USP, São Paulo, 1999.
- [31] LIEBEREI, R. South American leaf blight of the rubber tree (*Hevea spp.*): New steps in plant domestication using physiological features and molecular markers.*Annals of Botany*, v. 100, p. 1125-1142, July 2007.
- [32] CORNISH, K. Similarities and differences in rubber biochemistry among plant species.*Phytochemistry*, Oxford, England, v.57, n.7, p.1123-1134, 2001.
- [33] AIVES, A.L. Utilização de resíduo industrial de couro e borracha natural no desenvolvimento de compósitos poliméricos com propriedades de engenharia. Tese de Doutorado. Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais - POSMAT/UNESP. 2009.
- [34] TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. *Rubber Chemistry Technology*, Akron, Japan, v.64, n.3, p.325-385, 1991.
- [35] TANAKA, Y. Recent advances in structural characterization of elastomers. *Rubber Chemistry Technology*, Akron, Japan, v.64, n.3, p.325-385, 1991.
- [36] PASSADOR F. R., PESSAN L. A.; BlendasPVC/NBR por processamento reativo I: desenvolvimento do processo de vulcanização dinâmica em situ; Departamento de Engenharia de Materiais UFSCar, 2007;
- [37] MORTON, M. - *Rubber Technology*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [38] BROWMICK,A.K.; M.M E BENAREY, A.A.; Rubber products manufacturing technology. Marcel Dekker Inc, New York, 1007.
- [39] AKIBA, M; HASHIM, A.S; Vulcanization and crosslinking in elastomers.*Program Polymer Science*, 1997, 22, 475p.

-
- [40] STERN, H. J. – “*History*”, in: *Rubber Technology and Manufacture*, cap.1, C. M. Blow (ed), Newnes-Butterworths, London (1975).
- [41] SHREVE, R. N. & BRINK JR., J. A. – “*Indústrias da borracha*”, in: *Indústria de Processos Químicos*, cap.36, Horácio Macedo, Editora Guanabara (1977).
- [42] RODRIGUES E. B.; Estudo da estabilidade das propriedades mecânicas e químicas de compostos de borracha vulcanizados com enxofre após envelhecimento térmico e oxidativo; Escola Politécnica da Universidade de São Paulo-Engenharia Metalúrgica e de Materiais – São Paulo – 2010;
- [43] GLOSH P., KATARES S., PATKAR P., CARUTHUS J. M., VENKATASUBRAMANIAN V. WALKER K. A.; Sulfur Vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations from reaction mechanism rational kinetic model. *Rubber Chem. Technol*, 2003:76, 592p.
- [44] VELAR, W.D.; *Química e Tecnologia dos Poliuretanos 2ed.* Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 1999.
- [45] ZHANG Z. A.; Study of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) Foams, dissertação de mestrado, Universidade Laval, Quebec 2001.
- [46] RABELLO S. M.; Efeito Reticulante na morfologia e propriedades físico-mecânicas de espumas poliméricas obtidas com EVA e EPDM; Universidade Federal de Campina Grande – PB, 2010.
- [47] KEMPNER, D.; FRISCH, C. “Introduction in Handbook of polymeric foams and foam technology” New York: Hanser Publishers 1991 cap 1, 1-4p.
- [48] RABELLO, M; Aditivação de polímeros. São Paulo. Artiber Publisher 200.
- [49] Michaeli W.; Grei H.; Kaufmann, H.; Vossebunger, F.; *Tecnologia dos Plásticos*; São Paulo: Edgard Blücher, 1995.
- [50] MASSAROTO M; Obtenção e caracterização de compósitos celulares À base de resíduo de SBR, proveniente da indústria calçadista; Universidade de Caxias do Sul; Caxias do Sul, 2007;
- [51] ALMEIDA, M.G.; Incorporação de polietileno pós-consumo em espumas de poliuretano de baixa densidade; Universidade de Caxias do Sul; Caxias do Sul, 2006.
- [52] SAMPAIO, M.C. R.R.; Influência das condições de processamento na estrutura e comportamento mecânico de espumas estruturais injetadas com agente expensor químico; Universidade do Minho, 2004.
- [53] EAVES DAVID; *Polymer Foams*; Rapra Technology.
- [54] ABREU, M. a.; Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos. Tese Doutorado. USP – SP, 2006.

-
- [55] FRANCO, J.M; Produção de blocos de concreto para pavimentação (BCP) utilizando resíduos de galvanoplastia. Maringa, 2011.
- [56] NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro, ABNT, 2004a.
- [57] SPRINGER, h.; LUCCHESI, F. A.; Estágio atual do tratamento de efluentes industriais líquidos e do aproveitamento de resíduos em curtumes no Rios Grande do Sul. Revista Engenharia química. São Paulo.
- [58] NBR 10005: procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004b.
- [59] NBR 10006: procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Rio de Janeiro, ABNT, 2004c.
- [60] BLOWES, D. Tracking hexavalent Cr in groundwater. Science, v. 295, p. 2024-2025, mar 2002.
- [61] PINTO, C. A.; Estudo da estabilização por solidificação de resíduos contendo metais pesados. Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Departamento de Engenharia química. Universidade Estadual de São Paulo. SP 2005.
- [62] REHMAN, A.; SHAKOORI, H. R.; Heavy metal resistance chlorella ssp, isolated from tannery effluents, and their role in remediation of hexavalent chromium in industrial waste water. Bulletin Environmental Contamination Toxicology, v66, p 542-547, 2001.
- [63] SAWADA, A.; MORI, R; TANAKA, S; FUKUSHIMA M; TATSUMI, K; REMOVAL OF Cr (VI) from contaminated soil by eletrokinetic remediation waste management, v24, p 483-490, 2004.
- [64] Zhou J.; Song J.; Parker R.; Microwave assisted moulding using expandable extruded pellets from wheat flours and starch. Carbohydrate Polymers UK. 2007;
- [65] RODRIGUES, G.V; MARCHETTO, O. *Análises Térmicas*. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica.
- [66] AGOSTINI, D. L. S. Caracterização dos constituintes do látex e da borracha natural que estimulam a angiogênese. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós – Graduação em Ciência de Materiais, Faculdade de Ciência e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.
- [67] CIENFUEGOS, F; VAITSMAN, D. *Análise Instrumental* Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2000.
- [68] PICCOLI, R; MEXIAS, A; FIGUEIRA, R. Características das principais técnicas analíticas aplicadas à caracterização de materiais. 17° CBECIMat- Congresso

Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, Brasil, 2006.

- [69] COSTA, H.M. ET AL. Aspectos históricos da vulcanização. *Polímeros, ciência e tecnologia*. vol 13,nº2. p 125-129. 2003
- [70] RAVICHANDRAN, K; NATCHIMUTHU, N; Vulcanization characteristics and mechanical properties of naturalrubber-scrap rubber compositions filled with leather particles. *PolymerInternational*. p-553-559. Mar 2005
- [71] GONÇALVES, E; Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo. Dissertação (Mestrado em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Gestão Tecnológica: Mestrado em Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2007.
- [72] Panorâma atual da cadeia produtiva de couro. Junho 2012. *Disponível em:* <http://www.abdi.com.br/Paginas/noticia_detalhe.aspx?i=2552>.