



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**

CÂMPUS DE BAURU - FACULDADE DE CIÊNCIAS

**FELIPE LIMA FARIA**

**ESTUDO TERMOANALÍTICO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDOS  
COM CROMO III**

**BAURU / SP**

**2017**

**FELIPE LIMA FARIA**

**ESTUDO TERMOANALÍTICO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDOS  
COM CROMO III**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

Orientador: Prof. Adj. Gilbert Bannach

**BAURU / SP**

**2017**

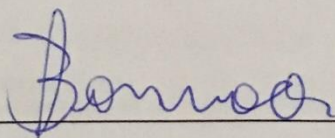
**FELIPE LIMA FARIA**

**ESTUDO TERMOANALÍTICO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDOS  
COM CROMO III**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, como parte dos requisitos para obtenção do título de Licenciado em Química.

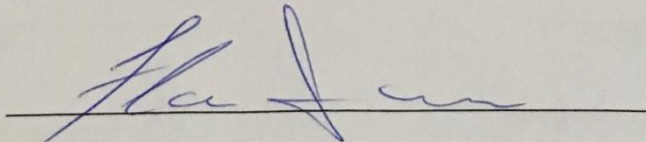
Bauru, 13 de fevereiro de 2017

**BANCA EXAMINADORA**



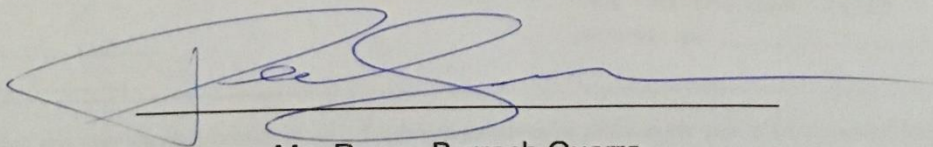
Prof. Adj. Gilbert Bannach

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Câmpus Bauru



Prof. Dr. Flávio Junior Caires

Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – Câmpus Bauru



Me. Renan Barrach Guerra

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP

Faria, Felipe L.

Estudo termoanalítico de resíduos de couro curtidos com cromo  
III. Felipe Lima Faria, 2017. 44p.

Orientador: Prof. Adj. Gilbert Bannach.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação)- Universidade  
Estadual Paulista, Licenciatura em Química. Faculdade de  
Ciências, Bauru, 2017.

1. Couro 2. Cromo III 3. Análise Térmica.

Dedico o presente trabalho à minha família pelo apoio e crédito confiados a mim e por sempre me apoiarem acreditando em meu potencial.

## AGRADECIMENTOS

À minha família, por ter me levado pela mão até aqui, me acolhendo, ajudando, confiando e contribuindo de maneira imensa para a formação da pessoa que eu me orgulho de ser hoje.

Agradeço ao Professor Dr. Massao Ionashiro do IQ/UNESP – Araraquara pela utilização dos equipamentos no início deste projeto, ao Professor Dr. Flávio Caires por ter me ajudado no começo do projeto e pelo tempo destinado as minhas dúvidas, aos meus colegas de classe que me acompanharam nessa jornada, me proporcionando risadas, história e memórias que eu levarei comigo por minha vida toda, a Marina Oneto e sua família por sempre ter se disposto a me ajudar de qualquer forma possível, mesmo só me fazendo companhia. Agradeço aos meus amigos do laboratório Renan Guerra (Peder), Diogo Gálico, Laura, Rafael, Bruno (Barreto), Marquinhos além daqueles que estiveram ao meu lado durante a graduação, aos professores Daniel Rinaldo, Alexandre Legendre pelo apoio e dúvidas, agradeço também aos amigos que fiz na Unesp de Bauru, a professora Dayse e ao técnico Marcio pela utilização do equipamento de difração de raio X.

Agradeço principalmente ao meu orientador, Prof. Adj. Gilbert Bannach, que me empurrou para frente durante todo esse projeto que já dura mais de um ano. Por ter confiado na minha capacidade de tentar resolver um problema e na minha responsabilidade para com o laboratório e seus equipamentos.

Aos funcionários da Unesp que sempre me receberam com um sorriso, mesmo no domingo à noite. Aos professores e coordenador do curso, sem os quais eu não teria obtido o conhecimento necessário para que o meu projeto pudesse ser realizado.

Obrigado.

“Vem, vamos embora  
Que esperar não é saber  
Quem sabe faz a hora  
Não espera acontecer.”

**Geraldo Vandré – Pra Não Dizer Que Não Falei Das Flores**

## RESUMO

O curtimento de peças de couro utilizando sais de cromo traz ao produto tanto resistência mecânica quanto biológica, porém geram resíduos tais como aparas ou sobras de produtos acabados que atualmente não possuem um descarte eficiente, sendo necessário a incineração desses produtos. O presente trabalho tem como objetivo remover o cromo presente no couro afim de tornar o descarte do material mais fácil.

A caracterização e estudo termoanalítico do couro curtido com cromo são discutidas no presente trabalho. A caracterização da amostra foi realizada empregando a técnica de difração de raio X pelo método do pó e estudo térmico foi realizado através da Termogravimetria (TG) e Análise Térmica Diferencial (DTA) simultânea. Os métodos termoanalíticos foram utilizados para verificar a decomposição térmica, estabilidade térmica e a remoção do cromo após o tratamento com o ácido etilenodiamino tetraacético (EDTA) através do resíduo final formado.

As amostras de couro foram cortadas em quadrados com  $0,5 \text{ cm}^2$  e para tratamento foi utilizado a solução de EDTA com o auxílio de um forno micro-ondas convencional para acelerar a formação do complexo Cr-EDTA sendo evidenciado pela formação de uma solução com coloração roxa.

Palavras chave: Couro, Cromo III, Análise térmica.

## **ABSTRACT**

The tanning of leather pieces using chromium salts brings the product mechanical and biological resistance, but residues are generated such as chips or leftovers of finished products that currently do not have an efficient disposal, being necessary the incineration of these products. The present work aims to remove the chromium present in the leather in order to make its disposal easier.

The characterization and thermoanalytical study of the chromium tanned leather are discussed in the present work. The characterization of the sample was performed using the X-ray diffraction technique by the powder method and the thermal study was carried out through Thermogravimetry (TG) and Differential Thermal Analysis (DTA) at the same time. The thermoanalytical methods were used to verify the thermal decomposition, thermal stability and the removal of the chromium after the treatment with ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) through the final residue formed.

The leather samples were cut into squares of 0.5 cm<sup>2</sup> for EDTA solution treatment, which was used with the aid of a conventional microwave oven to accelerate the formation of the Cr-EDTA complex being evidenced by the formation of a purple stained solution.

**Keywords:** Leather, Chromium III, Thermal analysis.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Divisão da pele.....	17
Figura 2: Etapas do processo de curtimento.....	18
Figura 3: Rede estrutural do couro após o processo de curtimento.....	24
Figura 4: Ligação entre o alumínio com a pele.....	25
Figura 5: Composição da solução de EDTA em função do pH.....	31
Figura 6: DRX do $\text{Cr}_2\text{O}_3$ padrão com a amostra.....	34
Figura 7: Curva TG/DTG - DTA do couro sem tratamento ( $m = 8,920\text{mg}$ ).....	35
Figura 8: Curva TG/DTG - DTA do primeiro tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 12,60 \text{ mg}$ ).....	37
Figura 9: Curva TG/DTG - DTA do segundo tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 12,15 \text{ mg}$ ).....	37
Figura 10: Curva TG/DTG - DTA do terceiro tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 13,46 \text{ mg}$ ).....	38
Figura 11: Curva TG/DTG - DTA do quarto tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 11,05 \text{ mg}$ ).....	38
Figura 12: Curva TG/DTG - DTA do quinto tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 14,10 \text{ mg}$ ).....	39
Figura 13: Curva TG/DTG - DTA do sexto tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 12,66 \text{ mg}$ ).....	39
Figura 14: Curva TG/DTG - DTA do sétimo tratamento do couro com a solução de EDTA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{pH} \sim 6,3$ ( $m = 12,09 \text{ mg}$ ).....	40

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tipos de curtentes.....	21
Tabela 2: Outros tipos de curtentes e suas características.....	26
Tabela 3: Lista de reagentes cotados na Sigma Aldrich Brasil .....	27
Tabela 4: Sequência de tratamentos utilizando a solução de EDTA 0,1 mol L <sup>-1</sup> pH ~ 6,3 e o tempo de tratamento no micro-ondas.....	32
Tabela 5: Dados das curvas TG-DTA das amostras do couro desconsiderando a etapa de desidratação.....	36
Tabela 6. Temperatura dos eventos térmicos (°C), perdas de massa e temperatura de pico observadas em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  = Óxido de Cromo III

$\text{Na}_2\text{S}$  = Sulfeto de Sódio

$\text{Cr(II)}$  = Cromo bivalente

$\text{Cr(III)}$  = Cromo trivalente

$\text{Cr(VI)}$  = Cromo hexavalente

$\text{Cr(OH)}_3$  = Hidróxido de cromo (III)

$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  = Sulfato de cromo (III) monohidratado

$\text{CrCl}_3$  = Cloreto de cromo (III)

$\text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  = Nitrato de cromo (III) nonahidratado

$\text{CrF}_3$  = Fluoreto de cromo (III)

$\text{NH}_4^+$  = Íon amônio

$\text{NH}_4\text{OH}$  = Hidróxido de amônio

$\text{mg Kg}^{-1}$  = Miligrama por quilograma

$\mu\text{g L}^{-1}$  = Micrograma por litro

$\mu\text{L}$  = Microlitro

$\text{mol L}^{-1}$  = Mol por litro

g = Grama

mg = miligrama

$\text{cm}^2$  = Centímetros quadrados

mL = Mililitro

$\text{mL min}^{-1}$  = Mililitro por minuto

$^\circ\text{C}$  = Graus celsius

$^\circ\text{C min}^{-1}$  = Grau por minuto

ICTAC = *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*

TG = Termogravimetria

DTA = Análise Térmica Diferencial

DSC = Calorimetria Exploratória Diferencial

DRX = Difração de Raios – X

EDTA = Ácido etilenodiamino tetraacético

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
1.1 COURO .....	15
1.2 ESTRUTURA DA PELE .....	15
1.3 PROCESSOS DE CURTIMENTO.....	18
1.4 ETAPAS DO PROCESSO DE CURTIMENTO.....	19
<b>1.4.1 Conservação e armazenamento.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.2 Ribeira.....</b>	<b>19</b>
<b>1.4.3 Remolho.....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.4 Depilação, caleiro, descarne e divisão.....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.5 Desencalagem.....</b>	<b>20</b>
<b>1.4.6 Purga.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.7 Píquel.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.8 Curtimento.....</b>	<b>21</b>
<b>1.4.9 Rebaixamento.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4.10 Acabamento.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4.11 Acabamento molhado.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4.12 Secagem e Condicionamento.....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.13 Amaciamento.....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.14 Lixamento e desempolamento.....</b>	<b>23</b>
<b>1.4.15 Acabamento Final.....</b>	<b>23</b>
1.5 TIPOS DE CURTIMENTO.....	24
1.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CROMO.....	26
1.7 REAPROVEITAMENTO DO CROMO.....	27
1.8 CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA.....	27

<b>1.8.1 Termogravimetria (TG)</b> .....	<b>28</b>
<b>1.8.2 Análise térmica diferencial (DTA)</b> .....	<b>28</b>
1.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ .....	28
<b>2. OBJETIVOS DO PROJETO</b> .....	<b>30</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>31</b>
3.1 SOLUÇÕES UTILIZADAS .....	31
3.2 PREPARO DA AMOSTRA.....	31
3.3 TRATAMENTO .....	32
3.4 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	32
<b>3.4.1 Termogravimetria – análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)</b> .....	<b>32</b>
<b>3.4.2 Difractometria de raios X</b> .....	<b>33</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE COURO.....	34
4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COURO TRATADA .....	35
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	<b>41</b>
<b>6. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>42</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 COURO

Conforme a lei nº11.221, de 19 de dezembro de 2005, fica definido que o couro é um material oriundo exclusivamente da pele animal, curtida por qualquer processo, constituído essencialmente de derme [1].

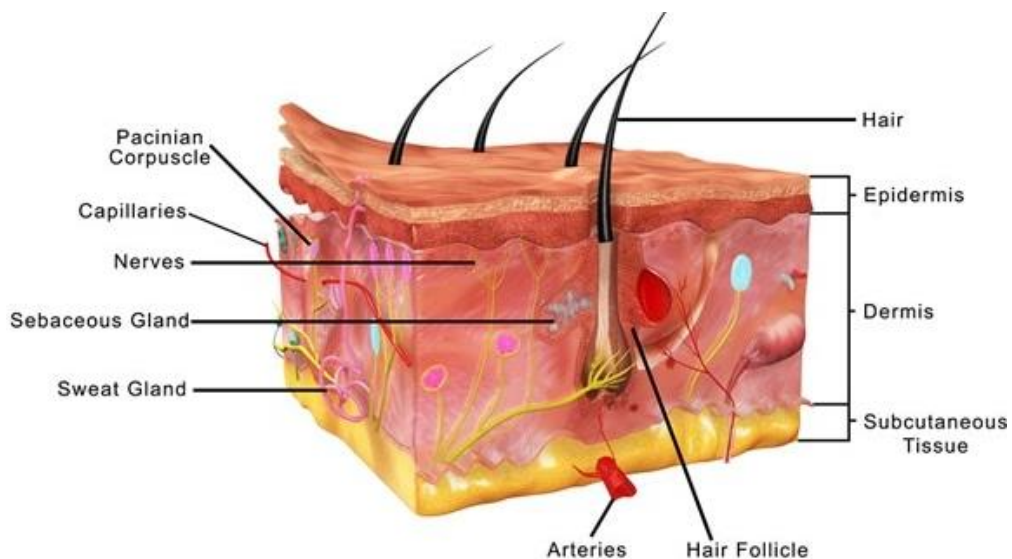
O curtimento proporciona estabilidade a matriz da pele permitindo que a pele animal resista a putrefação que sofreria em seu estado normal, tornando possível seu uso em diversos artigos tais como: bolsas, calçados, vestuário, cintos e afins [2, 3].

### 1.2 ESTRUTURA DA PELE

A estrutura primária da pele consiste em cadeias de aminoácidos de glicina e prolina que estão unidos, essas cadeias dão espaço a uma estrutura secundária que possui a forma de uma hélice e interage com outras cadeias através de ligações transversais. Essa série de ligações, interações entre as cadeias de aminoácidos dão origem a filamentos e fibras de colágeno que é basicamente essencial da pele [4-6]. A proteína mais importante da pele, o colágeno é responsável por 94% do conteúdo protéico [7].

A pele do animal pode ser dividida em três partes: epiderme, derme e hipoderme [4].

**Figura 1** mostra a divisão da pele.

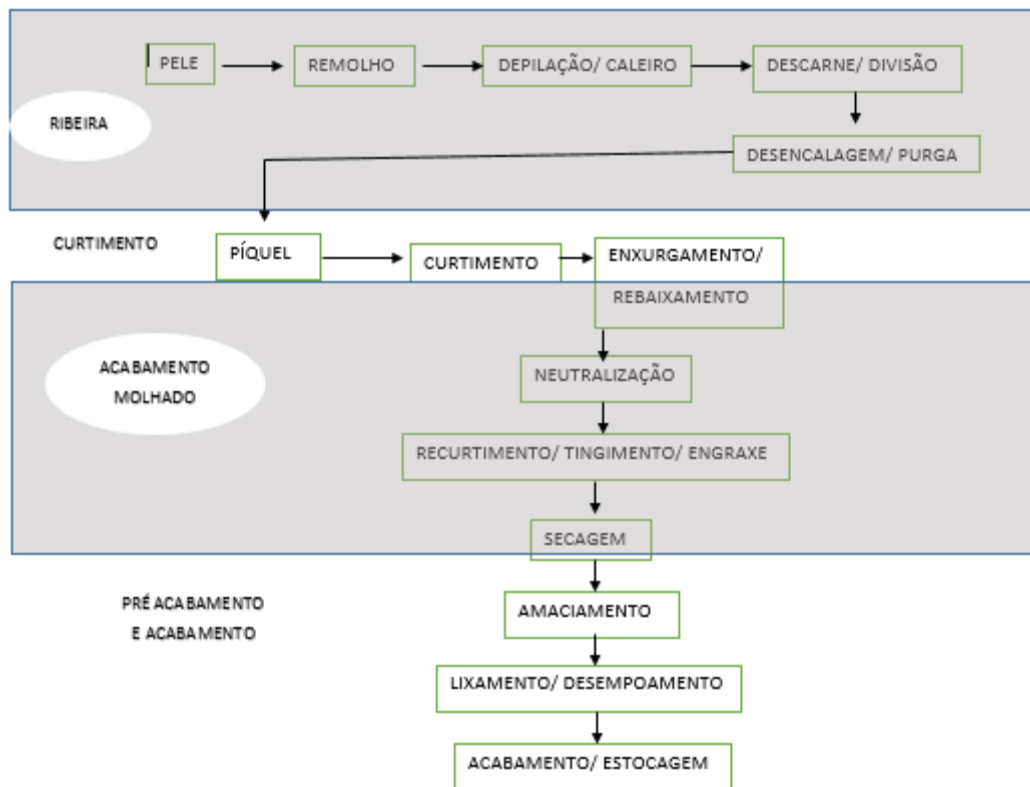


**Figura 1.** Divisão da pele [8].

### 1.3 PROCESSO DE CURTIMENTO

O curtimento transforma a pele animal em couro [9]. Existe várias etapas para se obter o couro, sendo a primeira o modo de criação do animal, marcas de carrapatos, arames farpados, bernes e ferro quente, rebaixam os produtos finais e ainda podem aumentar o volume de produtos químicos utilizados no processo de curtimento [10].

Há quatro etapas principais no processamento do couro: processos de ribeira, curtimento, recurtimento e o de acabamento [9-12]. A **Figura 2** mostra as respectivas etapas do processo de curtimento.



**Figura 2.** Etapas do processo de curtimento [adaptado de 7].

## 1.4 ETAPAS DO PROCESSO DE CURTIMENTO

### 1.4.1 Conservação e armazenamento

A qualidade do couro não depende apenas do processo de curtição, mas vem de cuidados que começaram na criação do animal, como controle de parasitas, e formas adequadas de se fazer a identificação, condução, confinamento e transporte. Quando o abate é feito, as peles começam um processo de decomposição por ação de microorganismos [4, 7, 13].

Dependendo do tempo e da temperatura entre o abate e o processamento, as peles podem aguardar sem nenhum pré tratamento. São chamadas de peles “verdes” e seu peso varia de 35-40 kg [13].

Em caso de necessidade de estoque e transporte por um tempo maior do que 12 horas e em temperaturas altas, as peles devem passar por tratamentos para desacelerar sua decomposição. Estes podem ser feitos tanto através da aplicação de bactericidas quanto por cura, onde se empilham as peles, intercalando camadas de sal entre elas. Também pode ser feita uma imersão em salmoura antes do empilhamento. O processo desidrata as peles, podendo representar perda maior de que 50% do peso original. Segundo Pacheco [13], as peles podem ser armazenadas por meses até o seu processamento [7, 13].

### 1.4.2 Ribeira

O processo de ribeira consiste em uma macro-etapa que tem por finalidade eliminar partes e substâncias das peles que não constituirão os produtos finais, o couro, e preparar também a matriz de fibras colagênicas, para promover adequadamente a reação entre os produtos químicos das etapas seguintes, o curtimento e o acabamento. Em geral, a ribeira compreende as etapas desde o pré-remolho até a lavagem após a descalcinação e purga ou até o píquel, realizado antes do curtimento [13].

Caso as peles sejam conservadas por salga, o primeiro processo é o pré-remolho, que consiste em restabelecer parcialmente a umidade das peles, proporcionando sejam pré-descarnadas. [7].

### 1.4.3 Remolho

O remolho é a primeira etapa do processo de ribeira. Tem como finalidades principais reintroduzir a água que a pele apresentava antes da salga e eliminar impurezas que possam ter se aderido aos pelos [4, 7, 13].

A água é de suma importância nesse processo, já que funciona como veículo dos diferentes produtos químicos utilizados em todo o processo de curtição [4, 7].

A fim de reduzir o tempo do processo podem ser utilizados produtos auxiliares, como tensoativos, enzimas e produtos alcalinos. Com a remoção do sal no pré remolho, o crescimento bacteriano volta a aparecer, sendo assim é fundamental que sejam usados bactericidas para impedir que a peça se decomponha [4, 7].

### 1.4.4 Depilação, caleiro, descarne e divisão

Na etapa de depilação e caleiro ocorre a remoção de pelos e sistema dérmicos, utilizando mais comumente o Sulfeto de Sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). No processo ocorre a hidrólise das ligações dissulfeto da queratina e a reação química entre os agentes depilantes e os subprodutos oriundos da hidrólise [4, 14]. No caleiro, adiciona-se hidróxido de cálcio, que favorece a absorção da água, promovendo inchamento das peles, favorecendo sua limpeza e abertura.

A etapa de descarne consiste em um processo mecânico, utilizado para eliminar a parte inferior das peles, a hipoderme, que não é interessante para o curtimento [7].

Na divisão a pele é cortada transversalmente, separando a camada flor (camada superior) da raspa (camada inferior). A flor é retirada de acordo com o produto que será produzido, e a raspa é tratada como um produto secundário [7].

### 1.4.5 Desencalagem

Desencalagem é o processo de retirada do cálcio inserido na pele durante o processo de caleiro. Elimina também total ou parcialmente a alcalinidade, dependendo da maciez desejada do produto final. É importante retirar completamente o cálcio da pele, pois este dificulta a penetração de curtentes, recurtentes e corantes. Os produtos mais utilizados na desencalagem são sulfato de amônio, o bissulfito de sódio, o ácido bórico ou ácidos orgânicos fracos, como o ácido acético [4,7,12,13].

### 1.4.6 Purga

A purga é feita junto com a desencalagem, sendo estes processos complementares. A operação visa a limpeza da estrutura fibrosa, eliminando queratina degradada [4, 7, 13] .

O procedimento é feito com enzimas providas do pâncreas de bovinos, ovinos e suínos, que agem sobre restos de epiderme, gorduras e material interfibrilar. Também pode ser feita com preparados enzimáticos retirado de culturas de fungos e bactérias [4, 7, 13].

### 1.4.7 Píquel

O píquel tem por função principal preparar as fibras de colágeno das peles para que a penetração dos agentes curtidores seja facilitada. A pele é desidratada e interrompe-se a atividade enzimática por meio de tratamento com cloreto de sódio e ácidos fórmico e sulfúrico [4, 7, 13].

Para curtimento com cromo, o pH da pele é condicionado entre 2,5 e 2,8. Após esse processo, as peles podem ser armazenadas por até 6 meses, já que devido ao seu baixo pH e alta concentração salina, são protegidas contra bactérias [4, 7, 13].

### 1.4.8 Curtimento

No processo de curtimento ocorre a transformação das peles em material imputrescível e dotado de estabilidade química, térmica e mecânica [7].

O curtimento do couro pode ser feito tanto com produtos orgânicos como com produtos minerais. Dentro dos produtos minerais, o mais comum são os sais de cromo, que produzem o couro “*Wet Blue*” [7].

**Tabela 1.** Tipos de curtentes [7].

<b>Curtentes inorgânicos</b>	<b>Curtentes orgânicos</b>
sais de cromo	extratos vegetais (acácia, castanheiro, tara)
sais de alumínio	taninos sintéticos
sais de zircônio	aldeídos
compostos de silício	oxazolidinas
polifosfatos	óleos
sais de ferro	parafinas sulfocloradas
sais de titânio	resinas
sais de cobre	

No curtimento mineral o principal processo de curtimento, ainda é com os sais de cromo, devido ao processo ser relativamente curto para o curtimento e pela qualidade do material produzido. Normalmente utiliza-se o sulfato básico de cromo trivalente [13].

Devido ao impacto ambiental negativo ocasionado pelo uso do cromo no curtimento esforços são realizados para sua substituição [13].

Segundo Alcantara [12], no curtimento com cromo, as peles incorporam entre 2,5 e 3,0% e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . O couro obtido deste processo apresenta alta resistência hidrotérmica e elevada resistência mecânica.

#### **1.4.9 Rebaixamento**

O rebaixamento é uma operação mecânica pela qual o couro passa para que sua espessura corresponda a do artigo final. A operação tem como resultado um resíduo sólido, que no caso no couro “*Wet Blue*” é contaminado com cromo [7].

#### **1.4.10 Acabamento**

O acabamento pode ser subdividido em três etapas distintas: acabamento molhado, pré-acabamento e acabamento final. Tais etapas conferem propriedades físicas e mecânicas comum aos couros, como sua cor básica, resistência mecânica a tração, impermeabilidade, maciez, flexibilidade e elasticidade [4, 7, 13].

#### **1.4.11 Acabamento molhado**

Depois de curtido, o couro precisa passar por etapas de neutralização, recurtimento, tingimento e engraxe.

A neutralização é o processo que visa diminuir o caráter catiônico do couro curtido ao cromo, através da neutralização dos ácidos livres, da aproximação do pH ao ponto isoelétrico e da complexação dos sais de cromo [7].

O recurtimento vem para definir as principais características do artigo final, como enchimento, firmeza da flor, tingibilidade, aprimoramento das propriedades físicas, maciez, lixabilidade e facilidade de acabamento. Diferentes tipos de recurtentes conferem diferentes características finais e peça [4, 7, 13].

No tingimento, a cor do produto é definida. Busca-se precisão da matriz da cor, uniformidade tanto na peça quanto no lote, boa penetração do corante e solidez do tingimento [4, 7, 13].

O engraxe amacia o couro, incorporando óleos entre as fibras. Nessa etapa obtém-se um couro flexível e macio, com boa resistência mecânica [4, 7, 13].

#### **1.4.12 Secagem e Condicionamento**

A secagem é a redução do teor de água no couro, e reduz a umidade desde 60% até 15%. Como o processo deixa o couro desuniforme, as peças são submetidas a um condicionamento, que os uniformiza [7]. É nessa etapa que a reticulação entre o colágeno e o curtidor e a fixação dos óleos é completa [4, 7, 13].

#### **1.4.13 Amaciamento**

O amaciamento é utilizado para soltar os feixes de fibras internas, permitindo que estes percam seu estado de aglutinação, que é característico do processo de secagem [7].

#### **1.4.14 Lixamento e desempoamento**

O lixamento corrige defeitos na flor, melhorando o aspecto da peça de couro. Dependendo do grau de defeitos da peça, o lixamento pode ser leve ou profundo. Após feito o lixamento, o couro é submetido a uma máquina de desempoar para eliminar o pó gerado pelo processo [7].

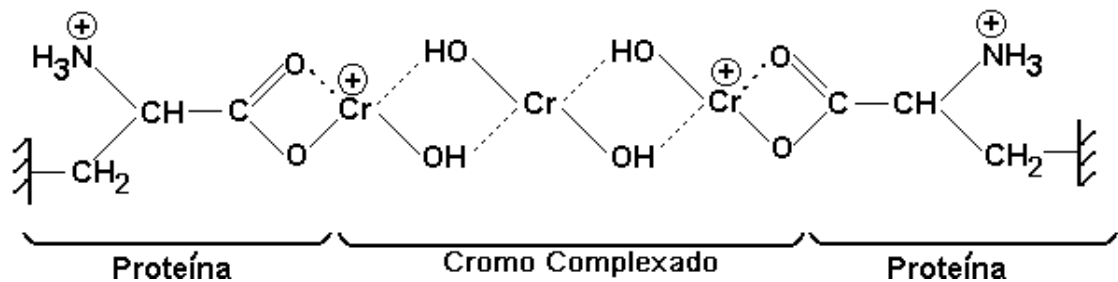
#### **1.4.15 Acabamento Final**

Acabamento final é o conjunto de processos que dá ao couro o aspecto definitivo. É constituído de aplicações de tinta de fundo e cobertura, prensagens intermediária e final [4, 7, 13].

Este pode melhorar o brilho, a textura, permeabilidade, resistência a fricção e solidez à luz da peça. Como o couro é um produto vivo, tende a ter certas deficiências naturais, e o acabamento final pode eliminá-las. Após a finalização de todas as etapas, o couro é recortado para o fim pretendido, medido e expedido [4, 7, 13].

## 1.5 TIPOS DE CURTIMENTO

Para o curtimento da pele há dois processos utilizados os curtimentos vegetal e o mineral. No curtimento vegetal utiliza-se taninos, extrato de plantas que possuem afinidade pelo colágeno, transformando a pele sujeita ao apodrecimento em couro não putrescível [7, 10]. O curtimento mineral mais conhecido é o à base de cromo, utilizando-se sulfato de cromo com 33% de basicidade [10], ocorrendo reticulação das cadeias de colágeno devido aos sais cromo [2]. No processo ocorre a formação do complexo entre o Cr(III) e a cadeia lateral dos ácidos glutâmico e aspártico do colágeno [2], o cromo age como ponte, fazendo com que ocorra a junção dos grupos proteicos do couro, promove maior estabilidade química e mecânica ao produto final [15], como mostra a **Figura 3**.



**Figura 3.** Rede estrutural do couro após o processo de curtimento [15].

A origem do sal deste processo é muito importante, pois o cromo deve estar totalmente na forma de Cr (III) (cromo trivalente). Pois nesta forma o cromo reage melhor com as fibras colagênicas e o couro não oferece riscos cancerígenos. Salienta-se que todo metal pesado é cumulativo e prejudicial para o meio ambiente [10].

Durante a etapa de rebaixamento, acabamento final ou até mesmo na produção dos produtos com o couro “*Wet Blue*” ocorre a geração de resíduos sólidos de couro que não podem ser descartados em qualquer ambiente, devendo então procurar meios para a recuperação do cromo contido na pele.

Existem outras rotas de curtentes tais como tentar substituir o cromo por outros metais menos tóxicos, como o titânio, o alumínio, o zircônio ou o ferro, porém uma rota tem-se mostrado promissora e consiste na troca do cromo por um curtente orgânico estabilizado por uma pequena quantidade de alumínio e ou zircônio ou por taninos condensados ou hidrolisáveis que são agentes reticulantes orgânicos polifuncionais [7].

O curtimento utilizando alumínio como curtente único dá ao couro coloração branca, opaca e aspecto macio, com baixa resistência à lavagem e temperaturas de retração que variam



**Tabela 2.** Outros tipos de curtentes e suas características [17].

<b>Curtimento</b>	<b>Estabilidade da ligação com o colágeno</b>	<b>Flexibilidade da ligação</b>	<b>Estabilidade Térmica</b>
Al (III)	Baixa	Baixa	Muito Baixa
Zr (IV)	Moderada	Baixa	Baixa
Cr (III)	Alta	Baixa	Alta
Vegetal	Moderada	Alta	Baixa
Taninos hidrolisáveis + Al (III)	Moderada	Baixa	Baixa
Taninos hidrolisáveis + Cr (III)	Moderada	Baixa	Alta
Taninos condensados + formaldeído e oxazolidina	Moderada	Baixa	Alta
Aldeídos	Alta	Alta	Baixa

## 1.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE O CROMO

O metal cromo possui coloração acinzentada é muito resistente a corrosão, ele pode ocorrer diferentes estados de oxidação, contudo os mais comuns são os estados (II), (III) e (VI), chamados respectivamente de bi, tri e hexavalente. Os estados tri e hexavalente são mais estáveis e ocorrem na composição de alguns óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos e sais básicos. O cromo possui ampla utilidade tais como em industriais tais como, tratamento de couro (curtume), fabricação de tintas e pigmentos, preservante de madeira e galvanoplastia [18].

O cromo (III) é menos tóxico que cromo (VI), já que em seu estado de oxidação (III) é um elemento crucial para a nutrição humana, indispensável no metabolismo do glicogênio. A ausência ocasiona intolerância à glicose, causando o aparecimento de diversos distúrbios, sendo eles: ansiedade, fadiga e problemas de crescimento. Seu excesso nos humanos ocasiona dermatites, úlcera, problemas renais e de fígado. Já o cromo (VI) é tóxico, carcinogênico e mutagênico para animais e humanos, quando em contato com o solo apresenta maior mobilidade que cromo (III), devido a formação de precipitados na forma de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou a formação de quelatos com moléculas orgânicas, possuindo assim menor mobilidade no solo [19-23].

No solo e em águas subterrâneas no estado de São Paulo os valores orientados para a substância cromo são: referência de qualidade até  $40 \text{ mg kg}^{-1}$ , de prevenção até  $75 \text{ mg kg}^{-1}$  e

pode ocorrer a intervenção quando em áreas agrícolas superarem  $150 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em áreas residenciais o limite é de até  $300 \text{ mg kg}^{-1}$  e industrial até  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ . Em águas subterrâneas ocorre a intervenção quando estiver acima de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$  [13, 24].

### 1.7. REAPROVEITAMENTO DO CROMO

O cromo como reagente químico tem um alto valor agregado, e pode ser reaproveitado quando extraído, como pode ser observado na **Tabela 3**.

**Tabela 3.** Lista de reagentes cotados na Sigma Aldrich Brasil.

Nome	Fórmula	Pureza	Quantidade	Valor
Sulfato de cromo (III)	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	99,999%	10g	R\$ 1166,00
Cloreto de cromo (III)	$\text{CrCl}_3$	99,99%	5g	R\$ 1015,00
Óxido de cromo (III)	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	99,9 %	5g	R\$ 263,00
Nitrato de cromo (III)	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99,99%	5g	R\$ 506,00
*Fluoreto de cromo (III)	$\text{CrF}_3$	99,99%	2g	R\$ 788,00

(Fonte: <http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>, acessado em 13/02/2017; \* $\text{CrF}_3$  acessado em: 18/07/2014, produto descontinuado).

### 1.8. CONSIDERAÇÕES SOBRE ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica é definida, segundo a *International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry* (ICTAC) [25], como o estudo da relação entre uma propriedade da amostra e a temperatura em que a amostra é aquecida ou resfriada, de forma controlada.

Dentre as técnicas difundidas e utilizadas são: Termogravimetria (TG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O conjunto destas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; água livre e água coordenada, pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas e etc [26].

### 1.8.1 Termogravimetria (TG)

Termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programação controlada, os desníveis em relação ao eixo das ordenadas correspondem às variações de massa pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas [26].

### 1.8.2 Análise térmica diferencial (DTA)

A análise térmica diferencial (DTA) é uma técnica térmica de medição contínua das temperaturas da amostra e de um material de referência termicamente inerte, à medida que ambos vão sendo aquecidos ou resfriados em um forno. Estas medições de temperatura são diferenciais, pois se registra a diferença entre a temperatura da referência  $T_r$ , e a da amostra  $T_a$ , ou seja ( $T_r - T_a = \Delta T$ ), em função da temperatura ou do tempo, dado que o aquecimento ou resfriamento são sempre feitos em ritmo linear ( $dT/dt = Cte$ ) [26].

## 1.9 CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFRAÇÃO DE RAIOS X PELO MÉTODO DO PÓ

Descoberta em 1912 por von Laue, a difração de raios X tem sido uma fonte importante de informação tanto para a indústria quanto para a ciência. A técnica proporciona um meio prático e vantajoso para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método DRX que se utiliza de uma amostra policristalina é único. Só ele fornece informações qualitativas e quantitativas sobre compostos presentes em uma amostra sólida.

A metodologia funciona, pois, o padrão de difração de raios X é único para cada substância cristalina. Logo, pode-se notar uma concordância clara entre os padrões produzidos por uma amostra conhecida e outra desconhecida. Assim, permite a atribuição da identidade química da amostra. [27]

Quando se emite um feixe de raios X sobre uma superfície de um cristal em um ângulo  $\theta$ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos na superfície. Quando os raios X são espalhados pelo ambiente ordenado de um cristal, ocorre a interferência entre os raios espalhados porque as distâncias entre os centros espalhadores são da mesma ordem de grandeza que o comprimento de onda da radiação, tendo a difração como resultado [28].

Portanto, a equação que rege a difração de raios X é a Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $N$  o número inteiro de ondas ou ordem de difração, “d” a distância interplanar,  $\theta$  é o ângulo de incidência e “hkl” são os índices de Miller.

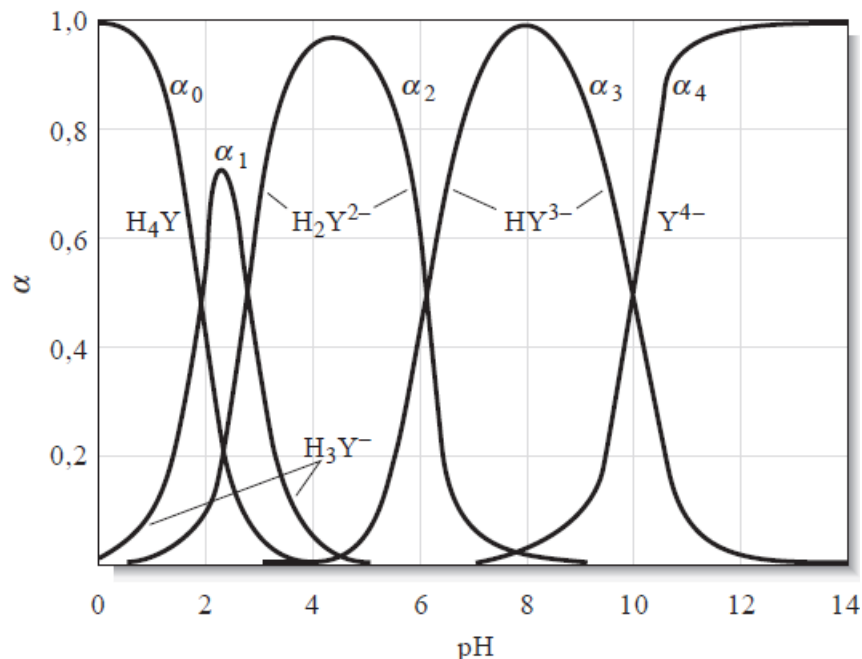
## **2. OBJETIVOS DO PROJETO**

Estudar a remoção do cromo III presente nas amostras de couro utilizando o agente quelante EDTA, e com o auxílio de forno micro-ondas convencional para que a reação de complexação aconteça de forma mais rápida. A utilização da técnica de análise térmica é utilizada para avaliar a extração do cromo existente e a técnica de difratometria de raios X é utilizada para a caracterização de cromo existente na amostra.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1. SOLUÇÕES UTILIZADAS

A solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada a partir do sal dissódico dihidratado de EDTA (Carlo Erba) cujo pH foi ajustado em aproximadamente 6,3 usando uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  25% (Merck), afim de deixar a solução de EDTA entre as formas predominantes  $\text{H}_2\text{Y}^{2-}$  e  $\text{HY}^{3-}$  conforme mostra a **Figura 5**. A solução de EDTA foi preparada pesando 18,61g do sal de EDTA e dissolvendo em água deionizada (Milli-Q) em seguida utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  para o ajuste do pH, e a solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e completado com água deionizada (Milli-Q) e homogenizada. Uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi preparada para lavar as amostras.



**Figura 5.** Composição da solução de EDTA em função do pH [28].

#### 3.2. PREPARO DA AMOSTRA

O couro “*Wet Blue*”, antes de ser tratado foi deixado em uma estufa a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  por no mínimo quatro dias para a remoção de água. Foi aferida uma massa de couro com aproximadamente um grama, a amostra foi cortada em forma de quadrados medindo aproximadamente  $0,5 \text{ cm}^2$ .

### 3.3. TRATAMENTO

A amostra de couro cortada em quadrados foi transferida para um béquer de 500 mL, adicionando 50 mL de solução de EDTA em pH ~ 6,3 deixando em agitação por três minutos e, após esse tempo, o béquer foi colocado dentro de um forno de micro-ondas convencional para acelerar a formação do complexo Cr-EDTA. O tratamento no forno de micro-ondas foi feito em intervalos de 30 segundos até atingir o tempo final desejado como mostrado na **Tabela 4**. A cada intervalo foi adicionado 3 mL de água deionizada (Milli-Q) evitando o superaquecimento da solução. Após o tratamento no forno de micro-ondas, a solução contendo a amostra foi filtrada e alguns pedaços de couro foram lavados com uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  para eliminar cátions que pudesse estar contaminando a amostra e substituí-lo por  $\text{NH}_4^+$ , o resto da amostra de couro foi tratado utilizando o mesmo procedimento de tratamento e de lavagem, foram feitos sete tratamentos, porém o tempo de tratamento foi diferente, para que se obtivesse uma forte coloração roxa da solução devido a formação do complexo Cr-EDTA. Na **Tabela 4** são apresentado os tempos de tratamento no forno de micro-ondas.

**Tabela 4.** Sequência de tratamentos utilizando a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH ~ 6,3 e o tempo de tratamento no forno de micro-ondas.

Sequência de Tratamentos	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°
Tempo (min)	3	3	4,5	7,5	7,5	7,5	10

### 3.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 3.4.1. Termogravimetria – análise térmica diferencial simultânea (TG-DTA)

O resíduo final e o comportamento térmico das amostras foram obtidos através das técnicas Termoanalíticas TG-DTA. As curvas TG-DTA foram obtidas pelo equipamento Netzsch modelo STA 449 F3, utilizando cadinho de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $40 \mu\text{L}$ ), massa das amostras entre 12 mg e 14 mg e razão de aquecimento de  $20 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  em atmosfera de ar com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  atmosfera de ar com vazão de  $50 \text{ mL min}^{-1}$  e intervalo de temperatura de 30 a  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2. Difratoimetria de raio X

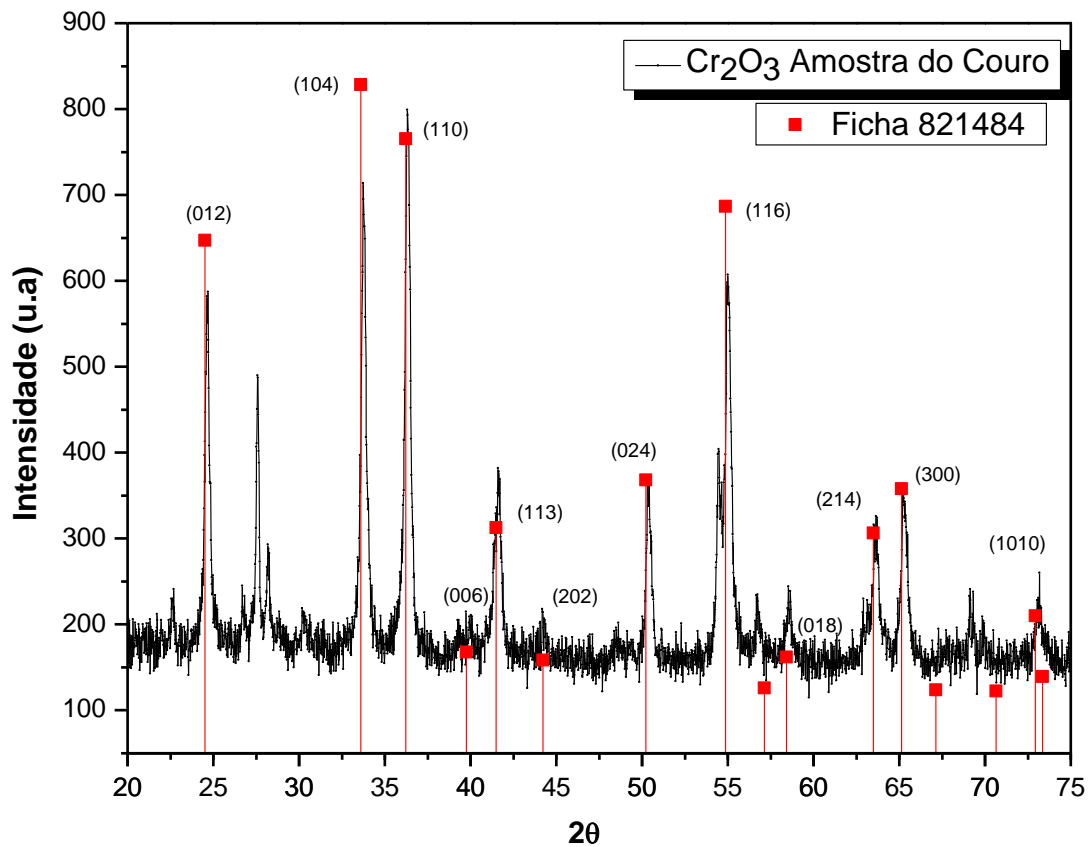
A caracterização dos resíduos da decomposição térmica foi determinada empregando-se o difratômetro de raios X Rigaku modelo D/MAX ULTIMA +, com tubo de cobre submetido a um potencial de 40 kV e corrente de 20 mA de radiação monocromática Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406$  Å) e filtro de Ni para eliminação da radiação K $\beta$ . A medida foi realizada pelo método do pó, utilizando fenda com abertura 10 mm com varredura de 20 a 75° e velocidade de varredura de 20 min<sup>-1</sup>.

A amostra de couro foi calcinada afim de obter o possível óxido do composto cromo para posteriormente ser analisado.

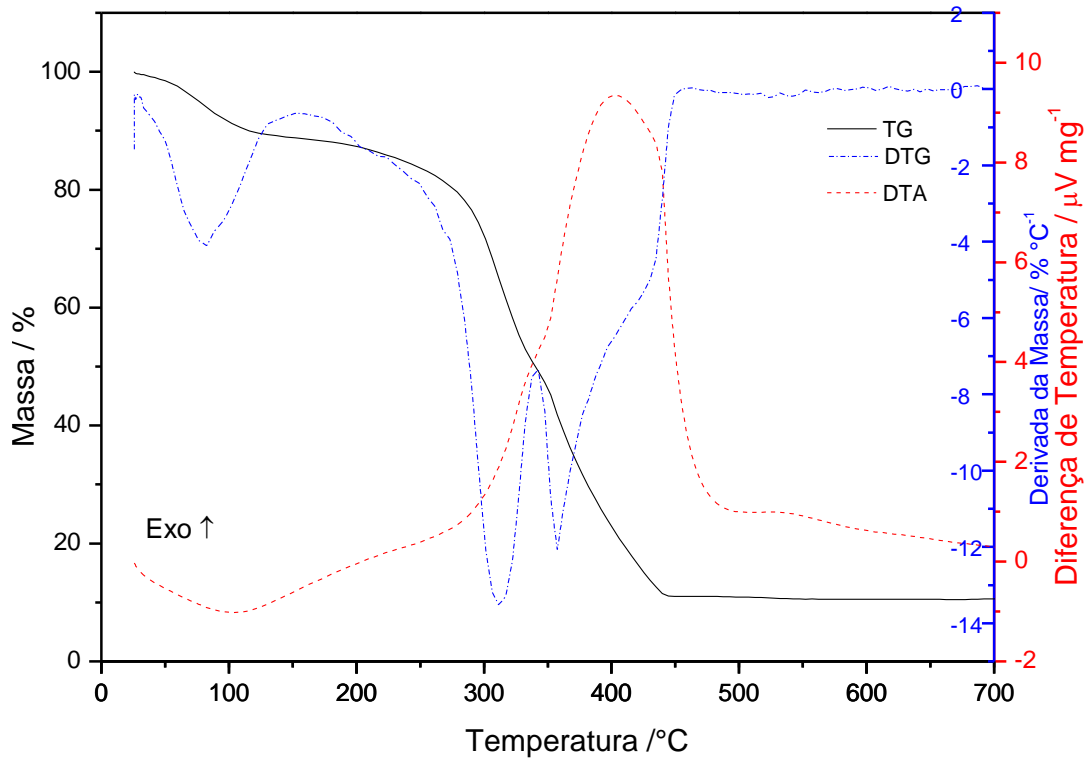
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE COURO

O padrão de difração de raios X pelo método do pó do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  foi obtido através da ficha 821484 [30-31] da base cristalografia do *International Centre for Diffraction Data*, sendo possível observar que o  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  obtido através da amostra de couro corresponde ao padrão ao qual foi comparado, como mostra a **Figura 6**. Os picos não citados na figura são decorrentes da formação de outros metais constituintes na pele.



**Figura 6.** DRX do  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  padrão com a amostra.



**Figura 7.** Curva TG/DTG - DTA do couro sem tratamento ( $m = 8,920\text{mg}$ ).

Na curva TG-DTA do couro sem tratamento, **Figura 7**, a primeira perda de massa correspondente a aproximadamente 10,81 % está associada à desidratação e ocorre no intervalo de temperatura compreendido entre 35-135 °C, onde se observa um pico endotérmico na curva DTA. O composto começa a decomposição em aproximadamente 148 °C em duas etapas de decomposição, sendo possível observar na DTG, **Figura 7**, a ocorrência de dois eventos sobrepostos de decomposição, o primeiro entre 148-340 °C (39,52% de massa) e o segundo está no intervalo de 340-450 °C com perda de massa de aproximadamente 38,59%, ambas associadas a um evento exotérmico intenso devido à oxidação da matéria orgânica em 405 °C na curva DTA. O resíduo formado em aproximadamente 600 °C correspondente ao óxido de cromo (III),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  com aproximadamente 11,08 % em massa.

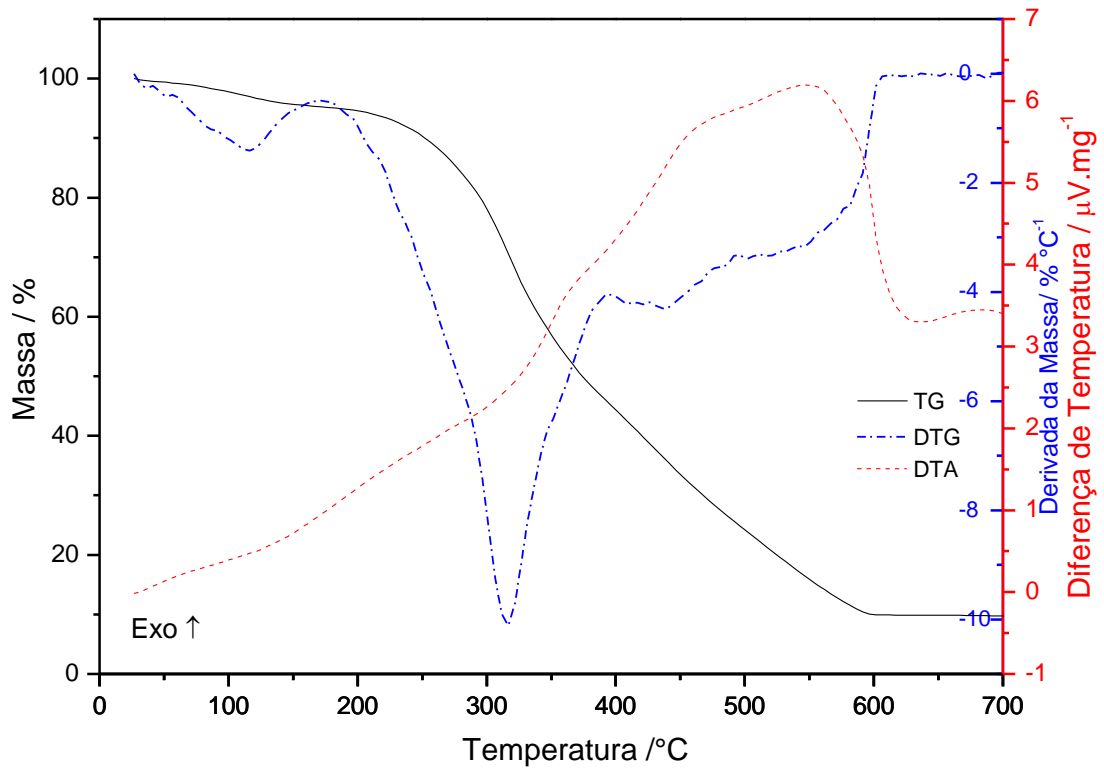
#### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA DE COURO TRATADA

As curvas TG-DTA e DTG das amostras de couro tratadas são apresentadas nas **Figuras 8 a 14**. As curvas TG-DTA para todos os tratamentos apresentaram perda de massa em três etapas, sendo que a primeira perda de massa (27 a 207 °C) é atribuída à desidratação das amostras, que estão associadas às endotermas (75-190 °C) nas curvas DTA. As segundas e terceiras etapas de todos os tratamentos são referentes à decomposição do colágeno e posterior

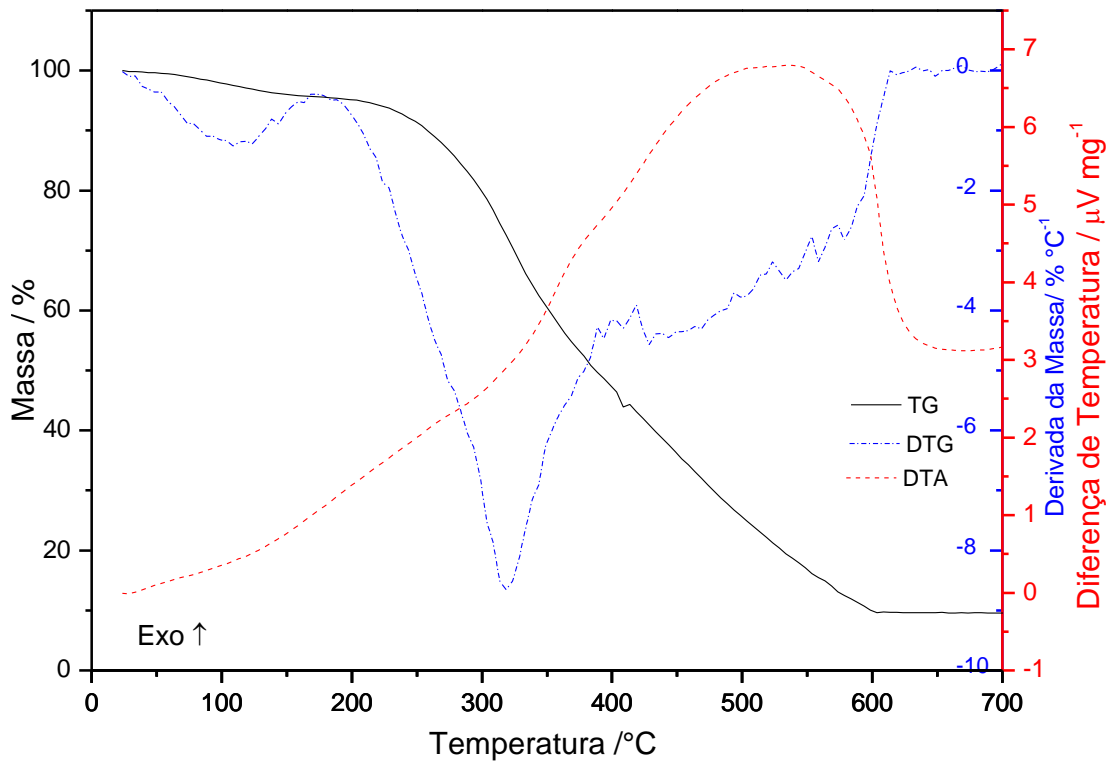
oxidação da matéria orgânica sendo possível observar na DTG a ocorrência de eventos sobrepostos de decomposição. Estes eventos estão associados ao pico exotérmicos em aproximadamente 540 °C. O resíduo formado acima dos 650 °C correspondente ao óxido de cromo (III), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conforme amostra do padrão de difração de raios X. As porcentagens de resíduo de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e a perda de massa do colágeno, desconsiderando a etapa de desidratação são apresentadas na **Tabela 5**. Comparando-se os tratamentos 1-5 foi observado que quantidade de resíduo diminui com o aumento do número de tratamento. Já comparando os tratamentos 5 e 6 observou-se um aumento na quantidade de resíduo, este fato pode ser atribuído a solubilidade de parte do colágeno, que conforme o acréscimo de tratamento ocorreu a desestruturação da ligação entre o cromo e as fibras colagênicas, que pode ser observado através da **Tabela 5**, onde é apresentando a somatória da segunda e a terceira etapa de decomposição e posterior oxidação da matéria orgânica. Na **Tabela 6** encontram-se, resumidamente, os dados relativos às perdas de massa, intervalo de temperatura e a temperatura dos picos observados em cada etapa das curvas TG-DTA para o tratamento das amostras de maneira simplificada.

**Tabela 5.** Dados das curvas TG–DTA das amostras de couro desconsiderando a etapa de desidratação.

Compostos	Etapas (%)	
	Segunda e Terceira	Resíduo (%)
Sem Tratamento (Figura 7)	87,61	12,39
Tratamento 1 (Figura 8)	90,02	9,98
Tratamento 2(Figura 9)	90,15	9,85
Tratamento 3(Figura 10)	90,47	9,53
Tratamento 4 (Figura 11)	91,78	8,22
Tratamento 5 (Figura 12)	92,93	7,07
Tratamento 6 (Figura 13)	92,27	7,73
Tratamento 7 (Figura 14)	92,47	7,53



**Figura 8.** Curvas TG/DTG - DTA do primeiro tratamento do couro com a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH  $\sim 6,3$  ( $m = 12,60 \text{ mg}$ ).



**Figura 9.** Curvas TG/DTG - DTA do segundo tratamento do couro com a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH  $\sim 6,3$  ( $m = 12,15 \text{ mg}$ ).

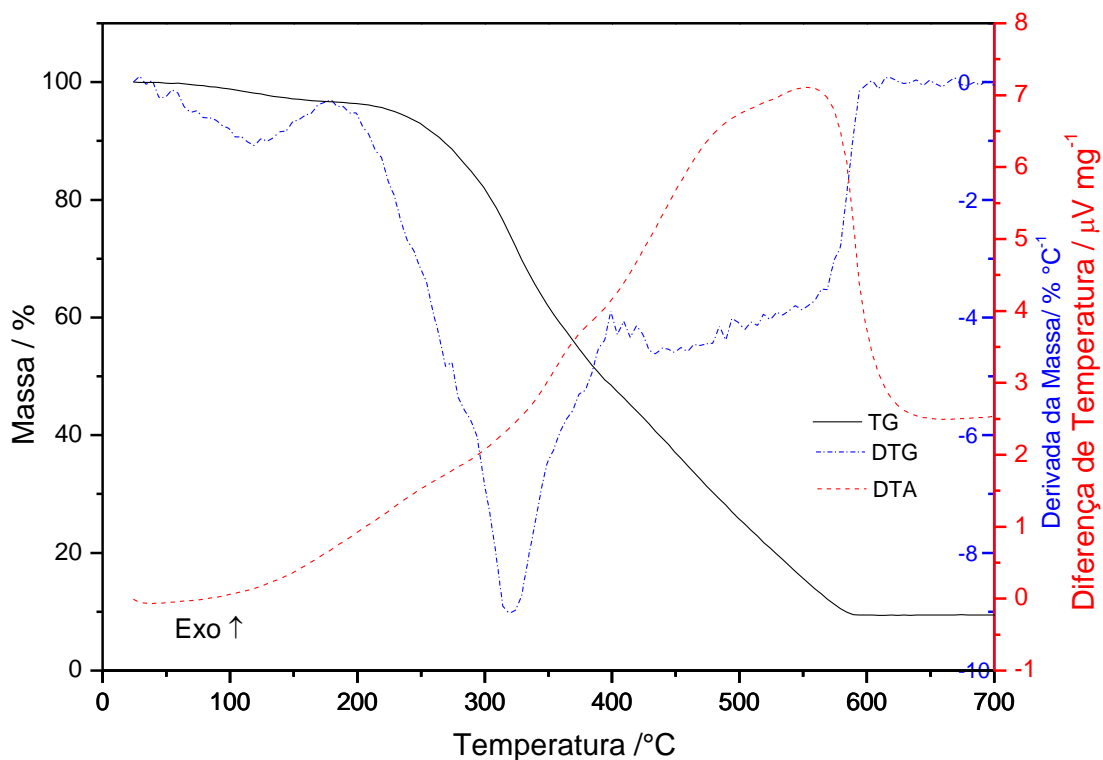


Figura 10. Curvas TG/DTG - DTA do terceiro tratamento do couro com a solução de EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH ~ 6,3 (m = 13,46 mg).

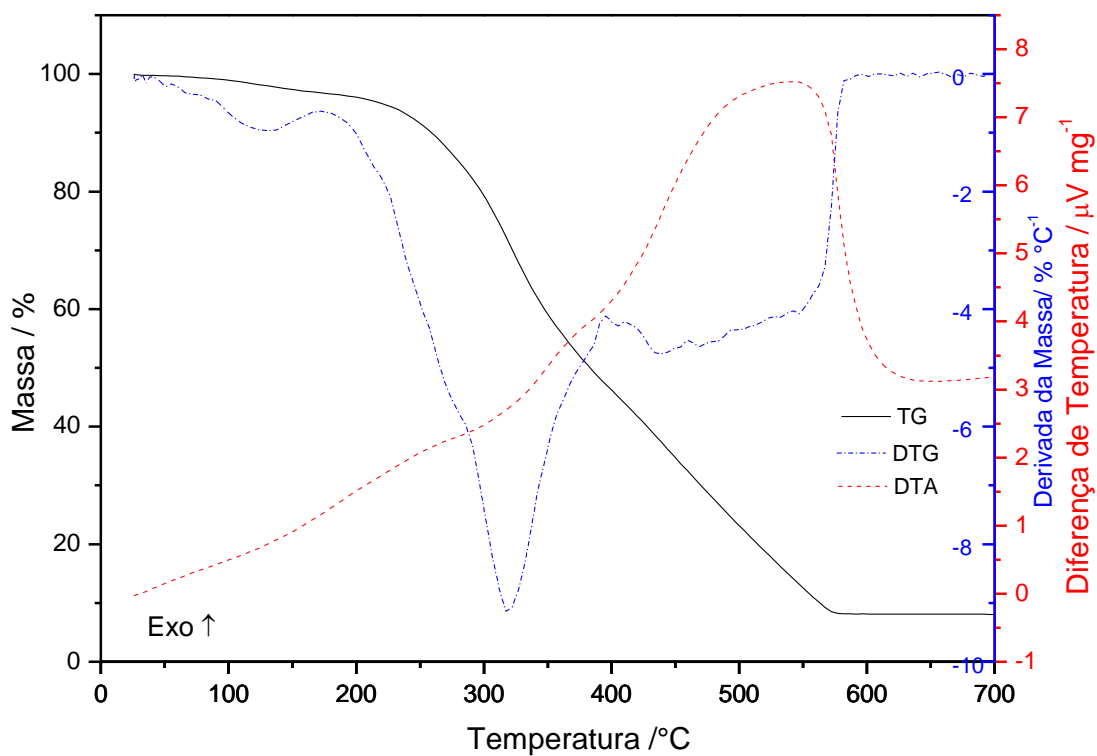
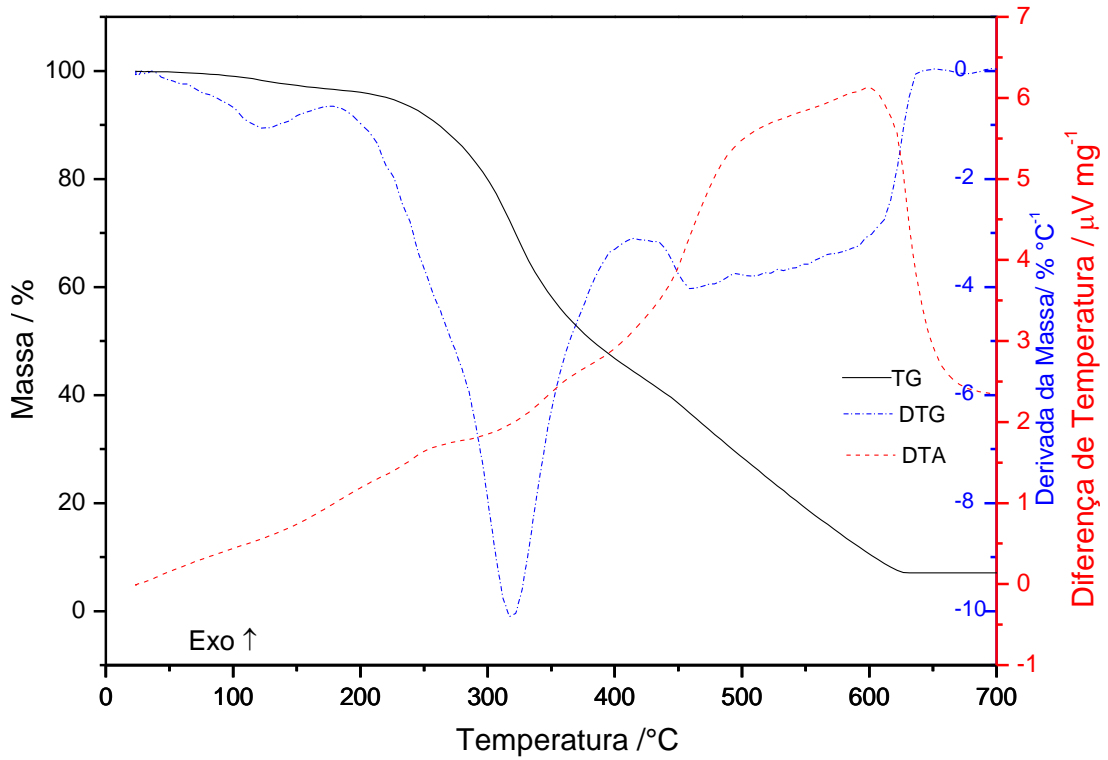
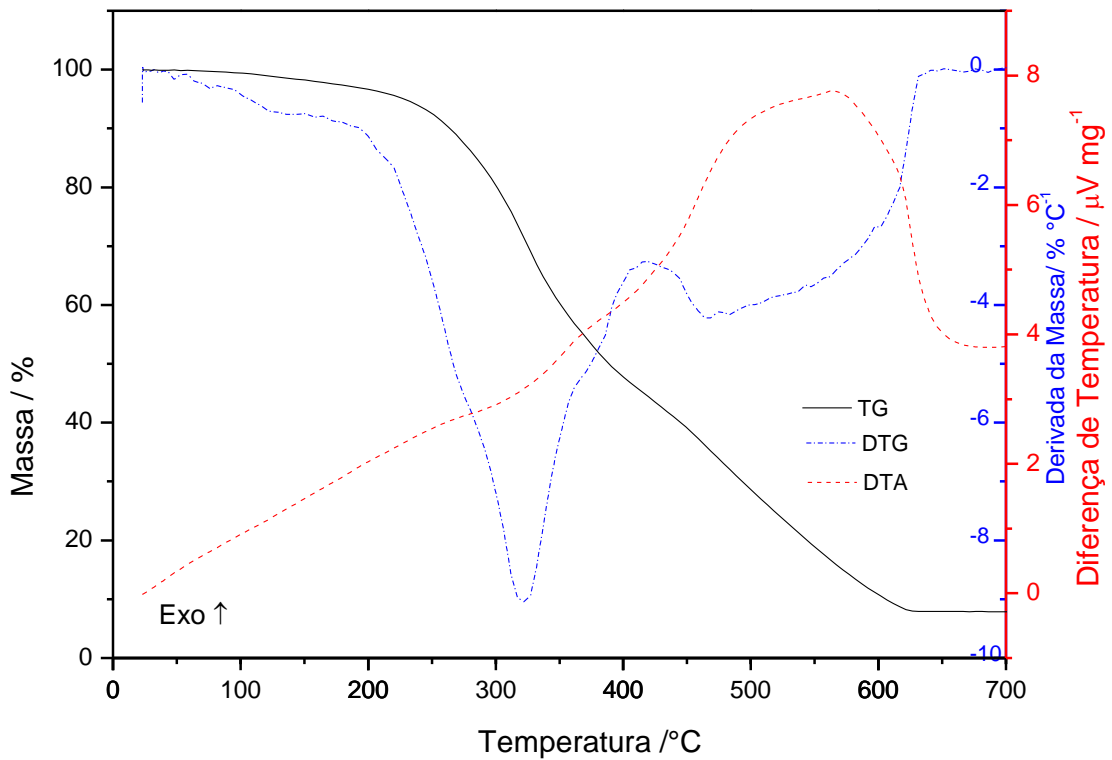


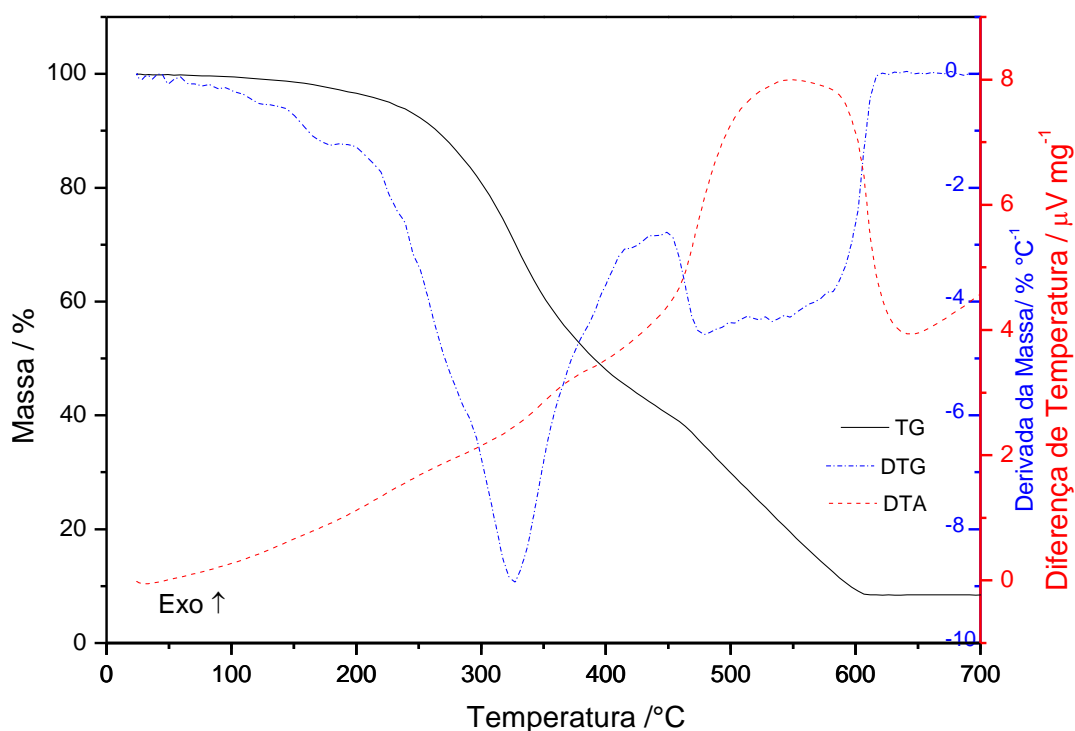
Figura 11. Curvas TG/DTG - DTA do quarto tratamento do couro com a solução de EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH ~ 6,3 (m = 11,05 mg).



**Figura 12.** Curvas TG/DTG - DTA do quinto tratamento do couro com a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH  $\sim 6,3$  ( $m = 14,10 \text{ mg}$ ).



**Figura 13.** Curvas TG/DTG - DTA do sexto tratamento do couro com a solução de EDTA  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em pH  $\sim 6,3$  ( $m = 12,66 \text{ mg}$ ).



**Figura 14.** Curvas TG/DTG - DTA do sétimo tratamento do couro com a solução de EDTA 0,1 mol L<sup>-1</sup> em pH ~ 6,3 (m = 12,09 mg).

**Tabela 6.** Temperatura dos eventos térmicos (°C), perdas de massa e temperatura de pico observados em cada etapa das curvas TG-DTA dos compostos.

Tratamentos	Etapas			
	Primeira	Segunda	Terceira	
Primeiro	°C	27-172	172 - 398	398-626
	perda/%	4,74	50,91	34,48
	pico/°C	84-180(endoterma)	-	355 - 630(exoterma)
Segundo	°C	27 - 180	180-409	409 - 644
	perda/%	4,51	50,73	35,23
	pico/°C	60-190(endoterma)	-	400-612 (exoterma)
Terceiro	°C	27-183	183-399	399-600
	perda/%	3,40	48,31	38,86
	pico/°C	85-204 (endoterma)	-	387-655 (exoterma)
Quarto	°C	27-178	178-399	399-586
	perda/%	3,36	51,06	37,47
	pico/°C	75-190 (endoterma)	-	402-632 (exoterma)
Quinto	°C	27-189	189 - 411	411 - 639
	perda/%	3,53	51,65	37,75
	pico/°C	104-192(endoterma)	-	413 -665 (exoterma)
Sexto	°C	27-186	186-415	415-634
	perda/%	3,13	51,18	37,71
	pico/°C	84-166(endoterma)	-	417 - 668(exoterma)
Sétimo	°C	27-207	207-432	432-666
	perda/%	3,71	53,77	34,07
	pico/°C	80-188(endoterma)	-	437-649(exoterma)

## 5. CONCLUSÃO

A amostra de couro foi tratada, caracterizada e quantificada utilizando as técnicas de: difração de raios-X pelo método do pó, TG/DTG-DTA e pela utilização de uma solução preparada com o agente quelante EDTA sob o auxílio de um forno micro-ondas convencional.

Com a utilização da difratometria de raio-X pode se caracterizar a formação de óxido de cromo III ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), o mesmo apresenta coloração verde quando formado. Com as curvas TG/DTG-DTA foi possível estudar o comportamento térmico do couro curtido com cromo e das amostras de couro tratadas e principalmente a quantificar a formação de resíduo formado.

O tratamento das amostras utilizando o EDTA mostrou se promissor, pois, verificou se a remoção do cromo, formando assim o complexo Cr-EDTA, porém o tempo para ocorrer a reação de complexação é lenta e para acelerá-la o forno de micro-ondas convencional foi considerado a melhor opção, fazendo a reação acontecer em poucos minutos. Foi notado também que com o decorrer da reação a solução começou a ganhar uma coloração roxa que com o passar do tempo foi aumentando de intensidade. Pode se utilizar outras formas para se recuperar o cromo, tais como tratar a pele utilizando peróxido de hidrogênio e ou calcinação do material, porém esses métodos podem ser mais demorados e caros.

A recuperação do cromo é algo vantajoso pois após extraído da pele pode ser transformado em algum sal de cromo de alto valor agregado, além de ser vantajoso para o meio ambiente.

Em conjunto os resultados sugerem que ocorreu a remoção do cromo das amostras de couro, porém, para a obtenção do valor real extraído não foi satisfatório devido aos erros que ocorreram devido a solubilização de parte do colágeno dando assim um falso ganho de massa a partir de um dos tratamentos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. BRASIL. Lei nº 11.211 de 19 de dezembro de 2005. **Casa Civil**, Subchefia para Assuntos Jurídicos, Brasília, DF, 19 dez. 2005. Disponível em: <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_Ato2004-2006/2005/Lei/L11211.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2004-2006/2005/Lei/L11211.htm)>. Acesso em: 10 fev. 2017.
2. AMARAL, L. A. **Alternativas para o tratamento de resíduos de couro curtido ao cromo – hidrólise enzimática e ação bacteriana**. 2008. 105f. Dissertação (Mestre em Engenharia) - Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
3. SREERAM KJ, RAMASAMI T. Sustaining tanning process through conservation, recovery and better utilization of chromium. **Resour Conserv Recycling**. v.38, p.185-212, jun. 2003.
4. BARROS, M. A. S. D.; ARROYO, P. A.; AGUIAR, E. F. S. **O Processo de peles**. Disponível em: <[http://wwwp.feb.unesp.br/renofio/producao%20limpa/Van/WET%20BLUE%20Couro/capitulo%204\\_%20Processamento%20da%20Pele.pdf](http://wwwp.feb.unesp.br/renofio/producao%20limpa/Van/WET%20BLUE%20Couro/capitulo%204_%20Processamento%20da%20Pele.pdf)> Acesso em: 15 fev. 2017.
5. BAILEY, A. J.; PAUL, R. G. Collagen: a not so simple protein. **XXIV International Union of Leather Technologists and Chemists Societies**, Londres, v.82, n.3, p.104 -110, 1997.
6. HOINACKI, E. **Peles e couros: origens, defeitos, industrialização**. 2ª ed. Porto Alegre, SENAI/RS, CFP de Artes Gráficas, 1989. 319 p.
7. GONÇALVES, E. **Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo**. 2007. 110f. Dissertação (Mestre em Qualidade Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Gestão Tecnológica: Mestrado em Qualidade Ambiental, Centro Universitário Feevale, Novo Hamburgo, 2007.
8. SMITH, Y. **What is the Epidermis?**, News Medical Life Sciences. Disponível em: <<http://www.news-medical.net/health/What-is-the-Epidermis.aspx>> Acesso em: 16 fev. 2017.
9. AQUIM, P.M.; GUTTERRES, M.; TESSARO, I. Industria Do Couro – Análises Químicas Da Pele E Do Banho Nos Processos De Ribeira E Curtimento. In: II Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTERMO, 2004, Curitiba. **Resumos...**Curitiba: CBTermo, 2004.

10. RABELO, D. **Ideias de Negócios – Como montar uma empresa de curtume.** Empreendedorismo. [s.l]: Sebrae, [1999 e 2016]. 23p.
11. GUTTERRES, M. Tecnologia da produção do couro. In: CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ESTUDANTES DE ENGENHARIA QUÍMICA, 1996, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: UFRGS, 1996.
12. ALCÂNTARA, M.A.K. **Eluviação de cromo (III) de resíduo de curtume em colunas de dois latossolos com diferentes texturas.** 1999. 201f. Tese (Grau de Doutor em Engenharia Agrícola, Área de Concentração: água e solo) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
13. PACHECO FWJ. Curtumes, Série P+L. CETESB, 2005.
14. NOVAES, F.G. Curtimento de peles: a Primeira Indústria. Fábio George de Novaes Disponível em: <<http://docslide.com.br/documents/curtimento-de-peles-a-primeira-industria.html>>. Acessado em 10 fev. 2017.
15. DALLAGO, R.M.; SMANIOTTO A. Resíduos sólidos de curtumes como adsorventes para remoção de corantes em meio aquoso. **Quim. Nova.** v.28, n.3, p. 433 – 437. 2005.
16. RITTERBUSCH, D. F. **Estudo de distintos processos de curtimento: uma alternativa para minimizar o impacto ambiental.** 2012. 88f. Monografia (Grau de Bacharel em Engenharia Industrial Química – Habilitação em Desenvolvimento de Matérias Primas) - Universidade Feevale, Novo Hamburgo, 2012
17. SCHEIBE, E.; POHREN, E.; Aspectos econômicos e ambientais do curtimento ao cromo no século XXI. In: XVII ENCONTRO NACIONAL DA ABQ TIC, 2005, – 13 a 15 de Out. 2005.
18. FIT: Cromo e seus compostos, **CETESB.** 2012. Disponível em: <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/47/2013/11/cromio.pdf>>. Acesso em 10 fev. 2017.
19. MARTINS, V. **Eficiência agrônômica de hidrolisado de couro e resíduo de recurtimento.** 2009. 113f. Dissertação (Mestre em Ciência do Solo) - Programa de Pós-Graduação em Ciência do Solo, Faculdade de Agronomia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.
20. SHRIVASTAVA, R.; et al. Effects of chromium on the immune system. **FEMS Immunol Med Microbiol.** v.34, p.1-7. 2002.

21. MATOS, O.W. et al. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. **Quím Nova**. v.31, p.1450 – 1454. 2008.
22. RAI, D.; SASS, B.M.; MOORE, D.A. Chromium(III) Hydrolysis Constants and Solubility of Chromium(III) Hydroxide. **Inorg. Chem**. v.26, p.345-349. 1987.
23. SASS, B.M.; RAI, D. Solubility of Amorphous Chromium(III)-Iron(III) Hydroxide Solid Solutions. **Inorg Chem**. v. 26, p.2228-2232. 1987.
24. SÃO PAULO. Diário Oficial do Estado de São Paulo. **Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo**. Poder Executivo, São Paulo, SP, v.36, nº124. 21 fev. 2014. Seção 1, p.196.
25. LEVER, T. et al. ICTAC nomenclature of thermal analysis. **Pure Appl. Chem.**, v.86, n.4, p.545-553, 2014.
26. IONASHIRO, M. **Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial, Calorimetria Exploratória Diferencial**. Ed. Giz. 98p.
27. GARZIM, M. L. Propriedades Estruturais E Elétricas De Filmes Finos De Sr1-XLaxTiO3 Preparados Por Rota Química. 2013. 41f. Monografia (Grau de Licenciatura em Química). Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP. Bauru. 2013.
28. SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª Edição, Editora Bookman, São Paulo-SP, 2002.
29. CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction**, 3ºed. Addison-Wesley Publishing Company Inc.,Amsterdam.1978.
30. CALCULATED FROM ICSD USING POWD – 12 ++. 1997.
31. SAWADA, H. Mater. Res. Bull., 29. 239. 1994.