

Mestrado Integrado Engenharia do ambiente 2017/2018

**Formação de compósito couro-borracha a partir de resíduos  
de couro com aplicação em componentes para calçado**

Tiago Rafael Alves Ávila Almeida

Dissertação submetida para obtenção de grau  
**MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE**

**Presidente do júri:** Cidália Maria de Sousa Botelho  
Professora do departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Engenharia da Universidade do Porto

---

**Orientador académico:** Sílvia Cardinal Pinho  
Professor auxiliar convidado do departamento de engenharia de Metalúrgica e de  
Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

**Coorientador académico:** José Carlos Fonseca  
Professor auxiliar do departamento de engenharia de Metalúrgica e de Materiais da  
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

*Porto, Julho de 2018*



## Agradecimentos

Agradeço, em primeiro lugar, à minha orientadora professora Sílvia Pinho pelo conhecimento transmitido, pela compreensão e pela disponibilidade.

Gostaria também de agradecer ao meu coorientador, o professor Carlos Fonseca, pelo apoio prestado e pelo conhecimento transmitido numa área com o qual não estava nada familiarizado, os polímeros.

Um muito obrigado ao Pedro Ferreira pois, mais do que um colega de trabalho, revelou-se um amigo sempre disposto a ajudar e, sem ele, certamente teria sido muito mais difícil.

Um voto de agradecimento ao Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) pelo fornecimento do curtume utilizado no presente trabalho.

Ao engenheiro Carlos Coelho, ao Sr. Miguel e a toda equipa da Atlanta Steps que, de forma direta ou indireta, contribuíram para que esta dissertação fosse possível.

Agradeço também à Doutora Maria José Ferreira e à sua equipa de laboratório do Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) a disponibilidade para realizar alguns dos ensaios mecânicos que foram necessários.

Ao Emanuel, à Sara e à Mariana pelas conversas, pelo incentivo e pelos conselhos que fizeram a diferença.

Por último, um agradecimento muito especial aos meus pais que me apoiaram e ajudaram de forma incondicional ao longo de toda a minha vida académica mesmo nas alturas em que não tive as atitudes mais corretas.

Este trabalho foi em parte financiado pelo Projeto “FAMEST - Footwear, Advanced Materials, Equipments and Software Technologies”, com a referência POCI- 01-0247-FEDER-024529.

O Prof. Sílvia Pinho, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, financiado pelos Projetos (i) POCI-01-0145-FEDER-006939 (Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia, UID/EQU/00511/2013) financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia I.P., (ii) NORTE-01-0145-FEDER-000005 - LEPABE-2-ECO-INNOVATION, financiado pelo Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e Programa Operacional Regional do Norte (NORTE2020).



## Resumo

Atualmente, os resíduos de couro resultantes da produção de calçado são depositados em aterro desperdiçando assim o seu potencial. A sua reciclagem através da incorporação em novos compósitos com aplicação em componentes para calçado, nomeadamente solas, é uma alternativa ambientalmente mais sustentável, prolongando assim o seu ciclo de vida. Neste trabalho, a incorporação de couro na borracha de estireno butadieno (SBR) com duas percentagens de sílica distintas, 21 %, a mais usual, e 12 %, foi realizada com duas granulometrias diferentes; fibras de 1 - 2 mm e partículas de 400 - 600  $\mu\text{m}$ . As incorporações efetuadas foram de 2,5 phr, 5 phr, 10 phr, 15 phr e 20 phr em 600 g de borracha num misturador de rolos. Os compósitos de couro-borracha foram vulcanizados por compressão numa prensa hidráulica com moldagem e caracterizados mecanicamente quanto à tensão de rotura, alongamento à rotura, dureza, rasgamento e abrasão a respeito da possibilidade de aplicação em solas para calçado diário. Os resultados obtidos indicaram que a variação da percentagem de sílica e da granulometria tiveram um efeito direto na perda de propriedade da tensão de rotura, alongamento à rotura e rasgamento, não produzindo grandes efeitos na dureza e abrasão. Relativamente ao couro, a conjugação dos parâmetros de variação da incorporação e variação granulométrica nos compósitos indicaram que a incorporação de 5 phr de couro fibroso (1-2 mm) foi a que apresentou maior resistência ao rasgamento, cumprindo os requisitos para a quase totalidade das restantes propriedades. Para esta granulometria a incorporação de 2,5 phr foi a única que ficou dentro dos requisitos para a tensão de rotura. Quanto ao reforço com couro micronizado (400-600  $\mu\text{m}$ ), esta diminuiu consideravelmente a resistência ao rasgamento. Ainda assim, incorporações até 10 phr encontravam-se em conformidade para calçado de uso diário exceto na dureza cujo valor de incorporação apropriado foi de 5 phr.

**Palavras-chave:** couro, componentes para calçado, compósitos couro - borracha, sílica.



## Abstract

Currently, leather waste resulting from the production of footwear is deposited in a landfill, thus wasting its potential. Its recycling through the incorporation in new composites with application in footwear components, namely soles, is an environmentally more sustainable alternative, thus extending its life cycle. In this work, the incorporation of leather in the styrene butadiene rubber (SBR) with two different percentages of silica, 21%, the most usual, and 12%, was performed with two different particle sizes; fibers of 1-2 mm and particles of 400-600  $\mu\text{m}$ . The embodiments carried out were 2.5 phr, 5 phr, 10 phr, 15 phr and 20 phr in 600 g of rubber in a roller mixer. The leather-rubber composites were vulcanized by compression in a hydraulic press with molding and mechanically characterized as to the tensile strength, elongation at break, hardness, tear and abrasion regarding the possibility of application in soles for daily footwear. The results indicated that the percentage change in silica and grain size had a direct effect on the loss of tensile strength, elongation at fracture and tear, and did not produce great effects on hardness and abrasion. Regarding leather, the conjugation of the variation parameters of the incorporation and granulometric variation in the composites indicated that the incorporation of 5 phr of fibrous leather (1-2 mm) was the one that presented greater resistance to tearing, fulfilling the requirements for almost all the properties. For this granulometry the incorporation of 2.5 phr was the only one that was within the requirements for the tensile strength. As for reinforcement with micronized leather (400-600  $\mu\text{m}$ ), this has considerably reduced tear strength. However, incorporations up to 10 phr were found to conform to daily wear footwear except for hardness whose appropriate incorporation value was 5 phr.

**Key words:** leather, components for footwear, composites leather - rubber, silica.



# Índice

Agradecimentos .....	III
Resumo .....	V
Abstract .....	VII
1. Introdução.....	1
1.1 Relevância do estudo .....	1
1.2 Objetivos .....	3
1.3 Estrutura da dissertação.....	5
2. Estado da arte .....	7
2.1 Indústria dos Curtumes.....	7
2.2 Indústria do calçado .....	11
2.3 Valorização de resíduos de couro.....	14
3. Metodologia .....	23
3.1 Materiais e preparação das amostras .....	24
3.2 Ensaio de lixiviação e digestão ácida .....	25
3.3 Processamento dos compósitos .....	26
3.4 Análise macroestrutural e microestrutural.....	28
3.5 Ensaios mecânicos .....	29
4. Resultados e discussão .....	31
4.1 Caracterização do couro .....	31
4.2 Caracterização granulométrica do couro.....	34
4.3 Caracterização dos compósitos .....	35
5. Conclusão.....	49
6. Trabalhos futuros .....	51
Referências bibliográficas .....	53
Anexo A - Ensaios de caracterização química: Procedimentos experimentais.....	57
Anexo B- Ensaios de caracterização mecânica: Procedimentos experimentais.....	67
Anexo C- Retas de calibração obtidas nos ensaios de caracterização química. ....	69
Anexo D- Exemplos de cálculo .....	75
Anexo E- Propriedades mecânicas do compósito pigmentado.....	79

Anexo F- Alternativas de processamento e outros ensaios .....83

## Lista de Figuras

<b>Figura 2.1</b> - Esquema representativo das principais etapas do processo de curtume...	8
<b>Figura 2.2</b> - Etapas do processo de manufatura do calçado.....	13
<b>Figura 2.3</b> - Estrutura do colagénio reticulada com crómio [18]. ....	16
<b>Figura 2.4</b> - Tipos de curtume em função do curtimento; couro vegetalizado (esq.) [20], couro <i>wet-blue</i> (centro) [21], couro <i>wet-white</i> (dir.) [21].....	16
<b>Figura 2.5</b> - Borracha SBR 1723 produzida na empresa Atlanta Steps. ....	18
<b>Figura 3.1</b> - Esquema representativo da metodologia utilizada. ....	23
<b>Figura 3.2</b> - Moinhos utilizados no processo de moagem: moinho de pré-moagem Erdwich (esq.); B - moinho lâminas Retsch SM 200 (centro); C- moinho de discos vibratórios Retsch RS1 (dir.).....	24
<b>Figura 3.3</b> - Vista interior dos respetivos moinhos.....	24
<b>Figura 3.4</b> - Exemplo de peneiro utilizado na determinação da granulometria do couro. ....	25
<b>Figura 3.5</b> - Misturador de rolos (Esq.) e prensa hidráulica (dir.) utilizados no processamento dos compósitos. ....	26
<b>Figura 3.6</b> - Compósito pré-vulcanizado (Esq.) e compósito vulcanizado (dir.). ....	27
<b>Figura 3.7</b> - Lupa utilizada na análise macroestrutural. ....	28
<b>Figura 3.8</b> - Aparelho de SEM (a) e suporte com as amostras de fratura e superfície analisadas (b). ....	28
<b>Figura 3.9</b> - Provetes utilizados nos ensaios: provetes de tração (esq.); provetes de rasgamento (centro); provetes de dureza <i>Shore D</i> (dir.).....	29
<b>Figura 4.1</b> - Estágios de desintegração do couro: a) - pele de couro; b) - couro de 4 mm; c) - couro de 1 - 2 mm; d) - couro de 400 - 600 $\mu\text{m}$ . ....	34
<b>Figura 4.2</b> - Granulometria dos resíduos de couro incorporados visualizados à lupa: fibras de 1- 2 mm (esq.); couro de 400 - 600 $\mu\text{m}$ (direita); .....	35
<b>Figura 4.3</b> - Macroesturura das placas de compósitos nas quatro séries experimentais para as incorporações de 0 phr, 5 phr e 20 phr na lupa para ampliação de 2,5 x: A - couro de 1-2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro de 400-600 $\mu\text{m}$ em SBR com 12 % de sílica; D - couro de 400-600 $\mu\text{m}$ em SBR com 21 % de sílica. ....	36
<b>Figura 4.4</b> - Imagem de SEM de fratura das placas de compósitos para as quatro séries experimentais na gama de 5 phr de incorporação: série A - couro de 1 mm e borracha com 21 % sílica; série B - couro de 1 mm e borracha com 12 % sílica; série	

C - couro - couro micronizado e borracha com 12 % sílica; série D - couro micronizado e borracha com 21 % Sílica.....	38
<b>Figura 4.5</b> - Gráfico da Tensão de rotura em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais: A - couro de 1 - 2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1 - 2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % sílica. ....	40
<b>Figura 4.6</b> - Gráfico de alongamento à rotura em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm SBR com 21 % sílica; B - couro de 1 - 2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % sílica.....	41
<b>Figura 4.7</b> - Gráfico Dureza <i>Shore A</i> em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21% de sílica. ....	42
<b>Figura 4.8</b> - Gráfico de resistência ao rasgamento em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % de sílica. ....	43
<b>Figura 4.9</b> - Gráfico de Abrasão em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21% de sílica.....	44
<b>Figura 4.10</b> - Comparação entre o compósito couro-borracha com couro micronizado e SBR com 21 % de sílica não pigmentado (esq.) e pigmentado (dir.). ....	45
<b>Figura 4.11</b> - Comparação do aspeto do compósito não pigmentado (esq.) e pigmentado (dir.) para a incorporação de 5 phr de couro com granulometria de 400 - 600 µm em SBR com 21 % de sílica.....	46
<b>Figura 4.12</b> - Imagens de SEM da placa compósita não pigmentada (superior) e pigmentada (inferior) constituídas por SBR com 21 % de sílica e incorporação de 5 phr de couro micronizado de 400 - 600 µm. ....	46
<b>Figura 4.13</b> - Gráfico de resistência ao rasgamento em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais e para o compósito pigmentado: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica, D - couro micronizado e SBR com 21% de sílica, D3 Pig. - Couro micronizado para incorporação de 5 phr em SBR com 21 % de sílica. ....	47

<b>Figura A.1 - Estufa utilizada na secagem do couro amostras.</b>	<b>57</b>
<b>Figura A.2 - Processo de lixiviação (esq.) e filtração do eluato resultante da lixiviação (dir.).</b>	<b>58</b>
<b>Figura A.3 - Digestão da amostra, em duplicado (esq.) e frascos contendo a solução de digestão.</b>	<b>58</b>
<b>Figura A.4 - Medidor de pH VWR pHenomenal.</b>	<b>59</b>
<b>Figura A.5 - Medidor de condutividade Testo 252.</b>	<b>59</b>
<b>Figura A.6 - Amostra e o branco após o ensaio de titulação.</b>	<b>60</b>
<b>Figura A.7 - Espectrofotómetro UVmini-1240 (esq.) e soluções padrão e amostras utilizadas na determinação de nitratos.</b>	<b>61</b>
<b>Figura A.8 - Padrões de fenol utilizados na reta de calibração (esq.) e amostras de eluato de couro curtido a crómio com acabamento (dir.).</b>	<b>62</b>
<b>Figura A.9 - Mufla utilizada no ensaio (esq.) e amostra após calcinação (dir.).</b>	<b>63</b>
<b>Figura A.10 - Eléctrodo seletivo VWR (esq.) e amostra de eluato analisada (dir.).</b>	<b>64</b>
<b>Figura A.11 - Aparelho utilizado na determinação de COT: Shimadzu TOC- LCPH/CPN</b>	<b>64</b>
<b>Figura A.12 - Espectrómetro de absorção atómica UNICAM 969.</b>	<b>65</b>
<b>Figura B.1 - Dinamómetro de tração Shimadzu.</b>	<b>67</b>
<b>Figura B.2 - Equipamento de dureza Shore D Sauter HDD 100-1</b>	<b>67</b>
<b>Figura B.3 - Tabela de conversão de durezas usada na conversão de Shore D para Shore A</b>	<b>68</b>
<b>Figura C.1 - Reta de calibração utilizada para determinação de nitratos nos eluatos.</b>	<b>69</b>
<b>Figura C.2 - Reta de calibração utilizada para determinação de fenóis nos eluatos.</b>	<b>69</b>
<b>Figura C.3 - Reta de calibração do elemento amoníaco.</b>	<b>70</b>
<b>Figura C.4 - Reta de calibração do elemento alumínio.</b>	<b>70</b>
<b>Figura C.5 - Reta de calibração do elemento chumbo.</b>	<b>71</b>
<b>Figura C.6 - Reta de calibração do elemento cobre.</b>	<b>71</b>
<b>Figura C.7 - Reta de calibração do elemento crómio total.</b>	<b>72</b>
<b>Figura C.8 - Reta de calibração do elemento ferro.</b>	<b>72</b>
<b>Figura C.9 - Reta de calibração do elemento Níquel.</b>	<b>73</b>
<b>Figura C.10 - Reta de calibração do elemento zinco.</b>	<b>73</b>
<b>Figura C.11 - Reta de calibração do elemento silício.</b>	<b>74</b>

<b>Figura E.1</b> - Gráfico comparativo da tensão de rotura para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr. ....	79
<b>Figura E.2</b> - Gráfico comparativo alongamento à rotura para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr. ....	79
<b>Figura E.3</b> - Gráfico comparativo da dureza <i>Shore A</i> para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr. ....	80
<b>Figura E.4</b> - Gráfico comparativo da resistência ao rasgamento para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.....	80
<b>Figura E.5</b> - Gráfico comparativo da resistência à abrasão para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr. ....	81
<b>Figura F.1</b> - Etapa de mistura da pasta de couro na borracha no misturador de rolos laboratorial.....	84
<b>Figura F.2</b> - Espetro por infravermelho das amostras de couro com os compostos silanos.....	84
<b>Figura F.3</b> - Aspeto macroscópico das placas compósitas com incorporação de mistura couro - sílica em borracha de 21 % de sílica, série E.....	85
<b>Figura F.4</b> - Imagens de SEM de fratura da placa compósita na gama de 5 phr de incorporação de mistura couro - sílica em borracha de 21 % de sílica, série E. ....	86
<b>Figura F.5</b> - Gráfico da tensão de rotura em função da incorporação mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica. ....	86
<b>Figura F.6</b> - Gráfico de alongamento à rotura em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica. ....	87
<b>Figura F.7</b> - Gráfico de dureza <i>Shore A</i> em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica. ....	87
<b>Figura F.8</b> - Gráfico resistência ao rasgamento em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica. ....	88
<b>Figura F.9</b> - Gráfico de resistência à abrasão em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica. ....	88

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1 - Métodos utilizados nos ensaios de caracterização química. ....	26
Tabela 3.2 - Ensaios experimentais realizados e condições operatórias. ....	27
Tabela 3.3 - Normas utilizadas nos ensaios de caracterização mecânica. ....	29
Tabela 4.1 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização das fibras de couro. ....	31
Tabela 4.2 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização física- química no eluato. ....	31
Tabela 4.3 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização química no digerido. ....	32
Tabela 4.4 - Valores limite de admissão de deposição de acordo com a tipologia de aterro. ....	33
Tabela 4.5 - Avaliação da admissão em aterro. ....	33
Tabela 4.6 - Média das Dimensões e densidade dos compósitos. ....	39
Tabela 4.7 - Comparação das dimensões e da densidade médias entre o compósito com e sem pigmento para 5 phr de incorporação. ....	47
Tabela F.1 - Parâmetros quantitativos utilizados na formação de compósitos com dispersão do couro ....	83
Tabela F.2 - Dimensões e densidade médias do compósito pigmentado. ....	86



## Lista de abreviaturas e símbolos

**APICCAPS** - Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos;

**APIC** - Associação Portuguesa da Indústria dos Curtumes;

**CTIC** - Centro Tecnológico da Indústria do Couro;

**CTCP** - Centro Tecnológico do Calçado de Portugal;

**Borracha SBR** - Borracha de Estireno Butadieno

**Borracha NBR** - borracha de nitrilo butadieno;

**Borracha CR** - borracha de policloropreno;

**Borracha de CIIR** - borracha butílica halogenada com cloro;

**Borracha EPDM** - borracha de Etileno-Propileno-Dieno

**COT** - Carbono orgânico total;

**Pb** - Chumbo;

**Cu** - Cobre;

**Cr<sup>3+</sup>** - crómio trivalente;

**Cr total** - Crómio total;

**Fe** - Ferro;

**Ni** - Níquel;

**Zn** - Zinco;

**Al** - Alumínio;

**Si** - Silício,

**phr** - *parts per hundred of rubber* ( partes por cem de borracha);

**°C** - graus celsius;

**%wt** - concentração em peso;

**Mpa** - Megapascal;

**K** - Kelvin;

**N** - Newton

**kN** - quilonewton;

**mm** - milímetro;

**cm** - centímetro;

**µm** - micrómetro

**mg** - miligrama;

**g** - grama

**kg** - quilograma;

**HD** - Hardness number (valor de dureza);



# 1. Introdução

## 1.1 Relevância do estudo

A indústria do calçado em Portugal é uma das que mais contribui para o balanço comercial nacional e internacional apostando essencialmente no mercado externo. Em 2016, o volume financeiro de exportações ascendeu a 1,9 mil milhões de euros o que correspondeu a 95 % da produção total de calçado nesse ano. Embora este seja vendido um pouco por todo o mundo continuam a ser os países europeus os principais consumidores [1,2]. O calçado português utiliza maioritariamente couro como matéria-prima adquirindo-a através da indústria dos curtumes.

O couro é produzido através da conversão de peles de animais provenientes da indústria alimentar permitindo assim reciclar resíduos transformando-os numa matéria-prima utilizada na criação de produtos com valor acrescentado. No entanto quer durante o processo de fabrico do couro quer no fabrico de calçado são geradas inevitavelmente emissões gasosas, efluentes líquidos e resíduos sólidos com impacte ambiental significativo cuja redução, controlo e gestão adequada são fundamentais [3]. Relativamente à indústria do calçado, a emissão de compostos orgânicos voláteis (COV's) provenientes da utilização de solventes nas operações de colagem e de produtos químicos, nas operações de acabamento, tem vindo a ser reduzida através da sua substituição por produtos de base aquosa. Quanto aos efluentes líquidos, estes são tratados em Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI). No caso particular da indústria dos curtumes, estes efluentes são tratados na unidade de tratamento de efluente sectorial em Alcanena a cargo da AUSTRA [3,4]. Os resíduos sólidos produzidos são constituídos essencialmente por restos de palmilhas e de solas, têxteis naturais e sintéticos, embalagens e couro em vários estágios de acabamento. Relativamente ao couro, a indústria do calçado produz 0,1 kg a 0,2 kg de resíduos de couro por cada par de sapato produzido cujo destino final é a deposição em aterro de resíduos industriais não perigosos [3]. Esta prática coloca em causa o ciclo de vida do produto não aproveitando o seu potencial material e energético [5]. Por outro lado, com base no princípio da hierarquia de gestão de resíduos presente no Decreto-Lei 73/2011, a deposição em aterro é descrita como a última opção, devendo esta ser executada apenas quando os custos ambientais, económicos ou os meios tecnológicos associados a outras operações de gestão forem inviáveis [6]. Por último, a gestão que é feita atualmente tem acarretado custos muito elevados para a indústria tanto portuguesa

como europeia e que são repercutidos nos custos de produção e no preço para o consumidor final. Esta situação afeta a competitividade dos produtores comunitários face a outros concorrentes com regulamentação em matéria de gestão de resíduos menos exigente como a Índia, o Vietname ou a China [3].

Neste contexto, vários estudos têm sido feitos no sentido de encontrar soluções de valorização para este tipo de resíduos ao longo das várias etapas do processo. Um dos métodos de reciclagem que mais interesse tem suscitado é a incorporação dos resíduos de couro em borracha formando compósitos que possam ser utilizados como componentes funcionais para calçado como solas, palminhas ou artigos de marroquinaria. Esta solução tem sido vista como uma das alternativas de maior sustentabilidade uma vez que o resíduo é aproveitado como um todo, promove a economia circular e diminui os custos associados à sua gestão bem como os custos de produção. No entanto, a maioria das conclusões desses estudos revela que a sua presença em compósitos tem como consequência a perda da generalidade das propriedades mecânicas do elastómero sendo essa perda tanto maior, quanto maior a percentagem de couro presente. Alguns autores apontam como raiz do problema a acidez do couro e a falta de afinidade entre os resíduos e a matriz. Nesse âmbito, surge o presente trabalho de dissertação que tem como objetivo estudar a valorização de resíduos de couro através da incorporação em borracha, tentando encontrar soluções que associem exequibilidade prática e ambiental à qualidade do produto final.

## 1.2 Objetivos

O presente trabalho advém da necessidade de aprimorar uma solução já estudada, pese embora em pequena escala, de gestão mais sustentável para os resíduos de couro produzidos pela indústria do calçado. Essa solução passa pela sua valorização incorporando-os em borracha SBR 1723 produzindo compósitos com melhores propriedades mecânicas que a borracha padrão. Nesse sentido, os objetivos propostos foram:

1. Avaliar a influência da granulometria do couro no grau de mistura e nas propriedades mecânicas dos compósitos;
2. Melhorar a propriedade mecânica de resistência ao rasgamento sem comprometer em demasia as restantes propriedades;
3. Avaliar a possibilidade de substituição da sílica presente na borracha por resíduos de couro de granulometria reduzida;
4. Verificar o desempenho dos compósitos formados tendo em conta as exigências das normas do setor;
5. Encontrar soluções de exequibilidade prática sem geração de subprodutos ou efluentes;
6. Aumentar o ciclo de vida da matéria-prima de couro e promover a economia circular.



### 1.3 Estrutura da dissertação

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos.

O capítulo 1 pretende demonstrar a relevância do estudo, os objetivos da dissertação e a estrutura do presente documento.

No capítulo 2, que corresponde ao estado da arte, estão caracterizados os setores dos curtumes e do calçado bem como o processo de fabrico destes 2 produtos. Neste capítulo também são abordados alguns estudos e os principais resultados relativos à formação e análise de compósitos couro - borracha que se consideram relevantes e uma apresentação e descrição sintetizadas dos respetivos materiais.

O capítulo 3 é referente à metodologia onde se descreve ao detalhe todo o trabalho prático realizado desde a preparação das amostras, processamento de compósitos, ensaios realizados bem como todas as condições operatórias.

O capítulo 4 apresenta todos os resultados e discussão da caracterização do couro, processo de moagem e das granulometrias obtidas, caracterização macroestrutural e microestrutural, dimensões e densidade dos compósitos e as propriedades mecânicas de tensão de rotura, alongamento à rotura, dureza *Shore A*, resistência ao rasgamento e resistência à abrasão.

O capítulo 5 exhibe as principais conclusões do estudo.

Por fim, o capítulo 6 faz menção a possíveis trabalhos e considerações futuras.



## **2. Estado da arte**

### **2.1 Indústria dos Curtumes**

#### **2.1.1 Caracterização do setor**

A indústria dos curtumes está integrada no setor da transformação e aproveita um subproduto da indústria das carnes, as peles provenientes da esfolagem, para criar um produto que é utilizado como matéria-prima em vários outros subsectores. As empresas deste subsector são predominantemente de cariz familiar e estão concentradas principalmente em Alcanena. Apesar de atualmente muitas dessas empresas já terem uma evolução tecnológica considerável devido a investimentos nas suas unidades fabris e no seu próprio Know-how, ainda existe uma predominância de empresas pouco desenvolvidas tecnologicamente [7]. De acordo com os dados de 2013, o volume de negócios deste setor ronda os 260 milhões de euros anuais, sendo as peles de bovino as mais representativas, seguidas das de ovino, caprino e por último equino.

Apesar das exportações para a Europa serem representativas, o mercado interno continua a ser o principal destino das peles curtidas principalmente para a indústria do calçado. Atualmente, a indústria automóvel e do vestuário também são uma fonte de negócios para o setor dos curtumes [8].

O processo de fabrico do couro origina uma grande quantidade de subprodutos, efluentes líquidos, efluentes gasosos e resíduos sólidos. Nesse sentido, a Associação Portuguesa da Indústria dos Curtumes (APIC) e o Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC) têm tentado minimizar o impacto ambiental ao longo de todo o ciclo produtivo sem comprometer a qualidade do produto final e incuti-las em todas as indústrias do subsector [9].

#### **2.1.2 Processo de fabrico do curtume**

A indústria dos curtumes não adquire as peles em bruto logo após a esfolagem mas sim peles conservadas. Desta forma é necessário existir a montante um processo de conservação prévio por tempo limitado antes da sua comercialização enquanto matéria-prima. O processo mais comum é por salga, pese embora existam outros como a secagem ou o tratamento misto. No método por salgadeira, normalizado pela ISO 2821, as peles descarnadas são primordialmente refrigeradas, lavadas e escurridas. De seguida são

estendidas e salgadas com sal marinho ou sal de mina durante um certo período de tempo, de modo a retardar a decomposição orgânica através da inibição da ação bacteriana e enzimática. Após este procedimento, as peles estão prontas para ser transformadas em couro por via de um conjunto de operações físico-químicas maioritariamente realizadas em meio aquoso e operações mecânicas. A Figura 2.1 apresenta o esquema das principais etapas do processo de curtume.

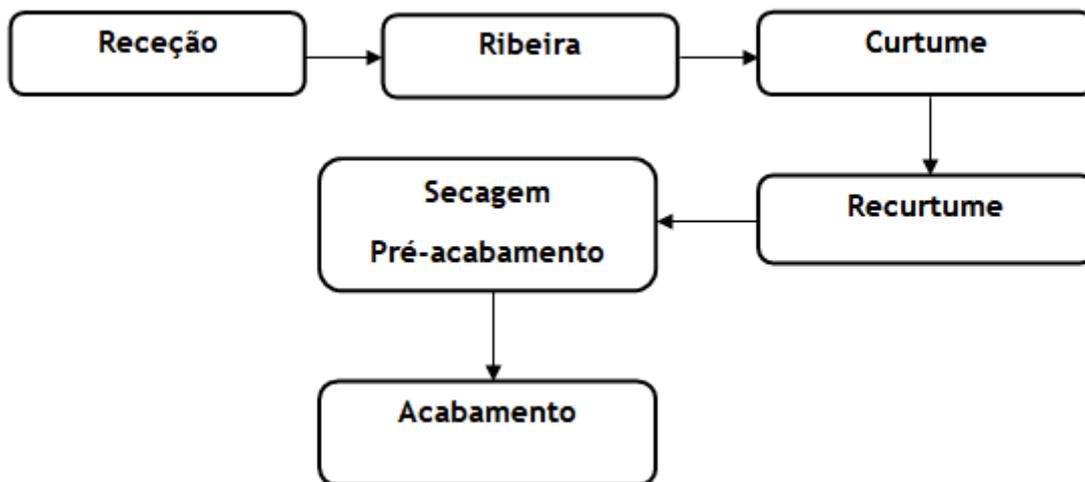


Figura 2.1 - Esquema representativo das principais etapas do processo de curtume.

As etapas do processo estão descritas de seguida.

**1. Receção.** As peles compradas na forma de verde salgado são rececionadas e sujeitas a um controlo de qualidade. Quando necessário, estas são aparadas e são constituídos lotes com base na origem e no peso da peça. Posteriormente passam para a fase de Ribeira.

**2. Ribeira.** Nesta fase, realiza-se um conjunto de operações físico-químicas e mecânicas para preparar a pele para o curtume. As operações associadas a esta fase do processo são:

- **Bater sal** - A pele é colocada num fulão e é batida por forma a eliminar o sal superficial.
- **Pré- Molho** - A pele é colocada num novo fulão com água para retirar sujidades, sal e hidratar levemente sendo muito importante para a realização da etapa seguinte.
- **Pré- descarna** - Consiste em passar a pele através de uma máquina de descarna, permitindo assim eliminar parcialmente os tecidos adiposos.

- **Molho** - Tratamento da pele em banho aquoso com utilização de químicos como tensoativos, eletrólitos ou bactericidas. O objetivo é dessalinizar as peles, hidrata-las para que estas atinjam novamente o seu estado de hidratação natural e remover sujidades como sangue e excrementos.
- **Caleiro** - Inserção da pele num meio alcalino recorrendo a produtos químicos como hidróxido de cálcio, sulfureto de cálcio e enzimas, para relaxar a estrutura fibrosa e depilar totalmente a pele. No final do processo a pele apresenta um pH alcalino na ordem dos 12.
- **Descarna Mecânica** - Consiste na remoção de gorduras e tecido subcutâneo por meio de rolos de lâminas. Após a descarna mecânica, o produto passa a ter a designação de tripa;

**3. Curtume.** Após a fase de ribeira, a pele, agora designada por tripa, entra na fase mais importante de todo o processo produtivo, o de curtume. É este processo que vai conferir ao produto final estabilidade térmica e resistência à putrefação. O curtume engloba uma série de processos tais como:

- **Desencalagem e purga** - Nesta etapa ocorre a redução do pH da pele para valores próximos de 8 através da adição de sais de amónia, bissulfito de sódio e ácidos fracos em meio aquoso. Posteriormente é introduzida no banho aquoso uma mistura de proteases e lipases para eliminar resto de epiderme, pêlos e gorduras.
- **Piquelagem** - A pele é transferida para um outro banho aquoso contendo cloreto de sódio e ácido para reduzir novamente o pH para valores entre 2,5 e 4,5 interrompendo definitivamente a purga e ficando pronta para receber o agente de curtume.
- **Curtume** - No mesmo banho aquoso da fase de piquelagem adiciona-se o agente de curtume que se considere mais adequado, sendo o mais usual o mineral, com sais de crómio ( $Cr^{3+}$ ), embora também existam outros sais com o de titânio ou de alumínio. Para além deste tipo de curtume também existe o curtume orgânico nomeadamente vegetal utilizando extratos vegetais. Independentemente do tipo e do agente do curtume, o objetivo é conferir à pele propriedades mecânicas e térmicas apropriadas à sua posterior utilização.
- **Escorrimento** - Após a fase de curtume, a pele é espremida para retirar a água contida no seu seio. Após esta fase a pele tem a designação concordante com o tipo de curtume efetuado.

**4. Recurtume.** A fase de recurtume começa com duas operações mecânicas que têm como objetivo acertar a espessura da pele para o valor pretendido dependendo do produto final onde vai ser incorporado. As operações mecânicas são a divisão e o rebaixamento. Na operação de divisão a pele é dividida em duas partes, a pele propriamente dita e a croûte. Ambas as partes sofrem rebaixamento, isto é, são colocadas contra um rolo de lâminas para acertar a espessura. De seguida procede-se a um conjunto de operações químicas:

- **Lavagem ácida** - Esta operação é feita apenas quando o curtume é realizado com sais de crómio. O objetivo é a sua eliminação na superfície das peles curtidas;
- **Neutralização** - Utilização de formiato de sódio e bicarbonato de sódio para eliminar o ácido livre presente na pele e ajustar o pH para valores entre os 4,5 e os 6,0 para tratamentos posteriores;
- **Recurtume** - Esta fase é muitas vezes interpretada como uma segunda fase de curtume e onde, por vezes, se utilizam outros agentes de recurtume normalmente os orgânicos vegetais e sintéticos. Os produtos utilizados podem ser sais minerais, resinas, extratos vegetais ou taninos sintéticos. Esta fase é a que vai definir algumas das propriedades físico-mecânicas do couro acabado como a elasticidade, a textura, o enchimento entre outras;
- **Tingimento e engorduramento** - Consiste na utilização de corantes apropriados de forma a dar cor pretendida ao couro tanto a nível superficial como ao longo de toda a sua espessura. Após esta etapa, as peles são engorduradas com gordura animal, vegetal ou sintética para conferir maciez e resistência ao couro.

**5. Secagem e pré-acabamento.** Terminado o processo em meio aquoso, procede-se então à secagem das peles por meio de estiramento e secagem. No estiramento as peles são espremidas e alisadas para reduzir o teor de humidade e atenuar irregularidades. A fase de secagem pode ser realizada de várias formas desde ao ar ambiente, no vazio ou em estufa para nova redução da humidade. As condições de operação e o tipo de secagem dependem muito do tipo de curtume utilizado.

Após a secagem, a pele agora designada por *Crust*, é amaciada e aberta numa máquina que utiliza movimento de martelos que bate e estica a pele.

**Acabamento.** Esta é a última fase do processo de fabrico do couro, onde são conferidas as características finais nomeadamente a resistência superficial, brilho, toque, etc. O *Crust* pode ser lixado ou prensado dependendo do produto final pretendido. A lixagem permite homogeneização da superfície e conferir o aspeto necessário em função do

produto onde esta vai ser utilizada. Posteriormente são aplicados compostos de acabamento para conferir proteção ao couro. Estes podem ser aplicados via pulverização por pistola, com recurso a rolos entre outros. Por último a pele é prensada a quente para obter brilho ou acrescentar gravações. No final desta operação, o processo está concluído e ao produto final designa-se por couro [3, 9, 10].

## **2.2 Indústria do calçado**

### **2.2.1 Caracterização do sector**

A indústria do calçado em Portugal é uma das mais contributivas para o balanço comercial nacional e aposta essencialmente no mercado externo sendo reconhecida mundialmente pelo design, pelas matérias-primas empregues, pelo conforto e pela qualidade do calçado que produz. Todo este sucesso adveio de um conjunto de planos estratégicos que foram sendo implementados à medida das necessidades e que promoveram alterações profundas no setor [11]. A qualificação de recursos humanos, a inovação, a cooperação não só empresarial como também com institutos e universidades, a sustentabilidade ambiental e a internacionalização têm sido as bases estratégicas promovidas pela Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos (APICCAPS) que elevaram o calçado português a um estatuto internacional [12]. Atualmente, este setor é considerado um *Cluster* devido à grande concentração geográfica de empresas que estão ligadas a esta atividade. As zonas de Felgueiras - Guimarães e Santa Maria da Feira - S. João da Madeira - Oliveira de Azeméis constituem, a Norte, os dois polos principais representando o grosso da produtividade. No entanto, existe também um polo a Sul com alguma expressão situada na zona de Alcobaça - Alcanena [11]. Segundo dados de APICCAPS, em 2016 foram contabilizadas 1473 empresas de calçado em Portugal, estas empregaram 38 661 trabalhadores e produziram 82 057 milhões de sapatos, sendo que, 80 % correspondem a calçado de couro maioritariamente de senhora e homem. O setor exporta aproximadamente 90 % do calçado que produz para 152 países perfazendo um volume de negócios que ascende a 1,923 mil milhões de euros. Apesar do leque de países que recebem as exportações ser elevado, 89,5 % desse calçado continua a ter como destino a Europa principalmente a França, Alemanha, Espanha, Holanda e Reino Unido. Relativamente ao mercado interno, o consumo predominante é em calçado produzido com materiais têxteis e plástico. Assim denota-se que o setor depende

fortemente da dinâmica do mercado externo não sendo abalado pela dinâmica do mercado interno. O setor do calçado tem a ambição de ser a indústria mais moderna no mundo apostando na qualificação dos seus recursos humanos por forma criar uma aliança entre o saber fazer e a tecnologia. Para fazer face a essa ambição, está previsto um investimento de 50 milhões de euros até 2020 no âmbito do roteiro para a Economia Digital e Footure 4.0 [1,2].

### **2.2.2 Processo de fabrico do calçado**

O fabrico do calçado utiliza uma grande quantidade de matérias-primas e materiais que são trabalhados por forma a obter as dimensões necessárias recorrendo a meios tecnológicos. O calçado é constituído, em termos simplistas, por uma parte superior e uma parte inferior. A parte superior, que se divide em Gáspea e Traseiro, é usualmente em couro, pese embora, outros tipos de materiais também sejam utilizados como fibras têxteis naturais ou têxteis manufacturados. Relativamente à parte inferior, esta é constituída essencialmente pelo debrum, palmilha e sola. As palmilhas e o debrum podem ser feitos em couro, fibras de celulose ou compósitos enquanto as solas são de borracha vulcanizada, o material mais comum, borracha termoplástica, poliuretano termoplástico, poliuretano expandido entre outros [13,14].

O processo de fabrico apresenta um fluxo de produção descontínuo e não totalmente universalizado uma vez que depende do tipo de materiais utilizado e do produto final que se pretende obter. A título de exemplo, um calçado de âmbito mais sintético apresenta um grau de complexidade produtiva menor e é mais automatizado em detrimento do calçado em couro que apresenta um processo produtivo que pode ser considerado semi-artesanal com dificuldades de automação. Apesar disso pode-se distinguir algumas etapas consideradas transversais para o fabrico de qualquer modelo de calçado e que se encontram representadas na Figura 2.2 [14].

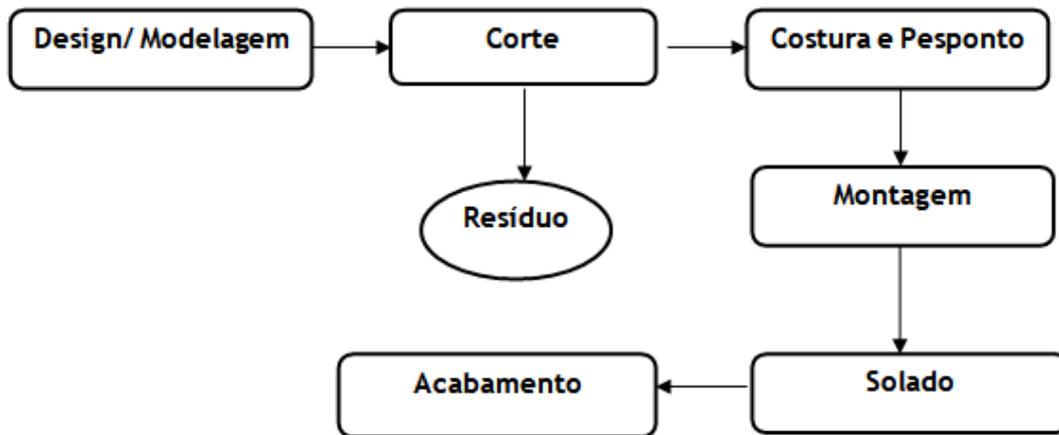


Figura 2.2 - Etapas do processo de manufatura do calçado.

1. **Design e Modelagem** - Etapa de produção conceptual do calçado e adaptação do design às condições e características do processo de fabrico;

2. **Corte** - Nesta fase a matéria-prima é cortada tendo sempre como objetivo minimizar o desperdício de material. Este processo pode ser realizado de forma tradicional utilizando facas e balancins ou então recorrendo a tecnologia de corte a laser, jato de água ou ar comprimido com auxílio de modelagem. No caso de a matéria-prima ser o couro, os operadores têm de ter em atenção o sentido das fibras, a existência de imperfeições e a elasticidade por forma a reduzir ao máximo o desperdício. Nesta fase também são feitas todas as marcações necessárias para a etapa seguinte;

3. **Costura e Pesponto** - Os materiais que foram cortados e marcados na etapa anterior são unidos por costura ou pesponto. É também nesta fase que são adicionados todos os adornos necessários como enfeites, fivelas, bordados entre outros. Após esta etapa, toda a fase laboral da parte superior do calçado termina;

4. **Montagem** - Corresponde à fixação da parte superior à palmilha de moldagem podendo esta fixação ser realizada por colagem ou costura. Nesta etapa ainda se adicionam biqueiras, contrafortes, cambrês entre outros;

5. **Solado** - Tal como o nome indica, é a fixação da sola à palmilha de moldagem por meio de vulcanização, colagem, pregagem ou costura. Também nesta etapa são feitas as operações de adição dos saltos e tacões;

**6. Acabamento** - Corresponde à etapa final onde são adicionados os forros, taloneiras bem como operações de pintura e enceramento [15].

## 2.3 Valorização de resíduos de couro

### 2.3.1 Introdução

A gestão atual de deposição em aterro dos resíduos de couro acarreta grandes custos económicos para as empresas que geram estes resíduos e promovem o risco ambiental devido à presença de crómio nestes. Desta forma, vários métodos têm vindo a ser estudados com o intuito de valoriza-los em detrimento da sua simples deposição em aterro. Uma das possíveis utilizações, deste tipo de resíduos, é como material absorvente e adsorvente para limpeza de espaços industriais contaminados com óleo, hidrocarbonetos e solventes. Na indústria dos curtumes, muitas vezes é utilizado o curtume mineral a crómio e o curtume vegetal utilizando taninos vegetais no mesmo processo. Nessa sequência, são emitidos efluentes líquidos contendo estes dois agentes de curtume que são difíceis de separar. Assim, as raspas de couro com crómio conseguem remover taninos do efluente com uma eficácia de até 96 %. Outro método de utilização de resíduos de couro curtido a crómio é a produção de materiais cerâmicos por meio da sua incineração a uma temperatura da ordem dos 800 °C obtendo-se cinzas que são misturadas com óxido de alumínio. Esta mistura é depois incorporada no corpo cerâmico obtendo-se materiais com boas propriedades. O couro é essencialmente constituído por colagénio na forma de fibras proteicas. Devido a esse elevado teor de proteína, os resíduos na forma de raspas de couro, podem ser utilizados para a redução de crómio VI na preparação do agente de curtume de crómio [3,15].

Alguns destes métodos, apesar de permitirem a valorização, produzem efluentes líquidos e/ou gasosos altamente poluentes. Outro método de valorização que tem sido alvo de estudos é a incorporação de couro em materiais como os de construção, termoplásticos, termoendurecíveis e borrachas. Uma aplicação deste método é a incorporação de couro, após redução de calibre, em borrachas ou materiais termoplásticos com formação de compósitos utilizados como componentes funcionais para calçado como solas ou palmilhas. É neste tipo de aplicação que todo o presente trabalho se debruça uma vez que a aplicabilidade prática e as vantagens da sua utilização em termos económicos, ambientais e materiais têm suscitado grande interesse por parte do *Cluster* do calçado e componentes [3].

## 2.3.2 Processo de valorização de resíduos de couro como compósitos couro-borracha.

### 2.3.2.1 Matéria-prima: couro

O couro é um material constituído essencialmente por fibras de colagénio reticuladas num agente curtidor formando uma matriz tridimensional. As moléculas de colagénio apresentam uma estrutura de tripla hélice formada por três cadeias polipeptídicas podendo conter, cada uma delas, até mil aminoácidos. Uma das sequências de aminoácidos que surge com maior frequência é a sequência glicina-prolina-hidroxiprolina. Esta estrutura de tripla hélice permite dar forma, força e elasticidade à pele [16]. Este produto provém da conversão de peles de animais, um subproduto que constitui um resíduo para a indústria das carnes, que sofre uma série de processos físicos e químicos designados no seu todo por processo de curtume. Este conjunto de processos têm como objetivo conservar a pele, cessando a sua degradação orgânica transformando-a num produto imputrescível, e conferir melhores propriedades físicas e químicas. Desta forma, um resíduo de pouco valor económico e aplicações limitadas é transformado numa matéria-prima nobre, de elevado valor económico e aplicações diversificadas. Tal como o nome indica, a etapa de curtume é a mais importante pois é esta que vai promover as melhorias indicadas anteriormente sendo as etapas a montante as preparatórias para os agentes de curtume e as fases a jusante as de acabamento. As fases de acabamento conferem às peles curtidas as características exigidas em função do seu destino final.

Existem essencialmente três tipos de curtume em que a sua designação depende do agente curtidor utilizado:

- Curtume mineral ou inorgânico;
- Curtume orgânico vegetal;
- Curtume orgânico não vegetal ou curtimento alifático;

O curtume mineral com sais de crómio é claramente o mais utilizado na indústria da especialidade representando cerca de 80% dos curtimentos a nível mundial. Os sais de crómio são os que conferem às peles melhores propriedades sendo essenciais para a quase totalidade do fim a que os couros se destinam. Nestas condições o produto intermédio formado é designado por *wet-blue* devido à sua coloração azul [17]. A Figura 2.3 representa um exemplo de uma estrutura de colagénio reticulada com crómio.

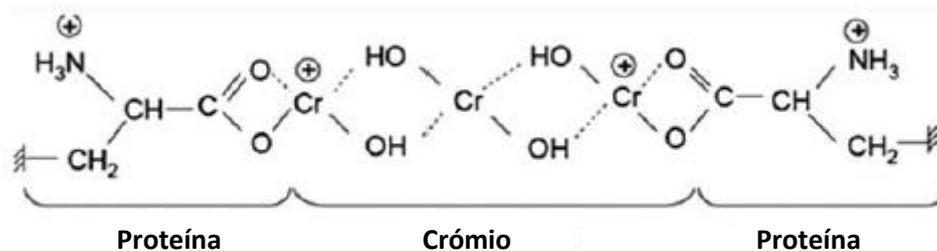


Figura 2.3 - Estrutura do colagénio reticulada com crómio [18].

Relativamente ao curtume orgânico vegetal, este é feito recorrendo a taninos vegetais principalmente de castanheiro, de quebracho e de acácia mimosa. Esta opção tem uma representatividade mundial de 10 % a 15 %. O produto final tem a designação de couro vegetalizado e apresenta uma cor castanho - madeira. A utilização de taninos vegetais traz algumas vantagens, como a redução do impacte ambiental dos efluentes líquidos produzidos nesta fase, a possibilidade da reutilização dos resíduos sólidos para produção de fertilizantes e a aplicação de acabamentos de base natural, diminuindo assim a produção de efluentes líquidos com elevada carga poluente de metais pesados gerados quando se utiliza agentes de curtume minerais e efluentes gerados no processo de acabamento com solventes [19].

No caso do curtimento orgânico não vegetal são utilizados curtidores sintéticos, como aldeídos, óleo de peixe entre outros agentes. Este tipo de curtume tem vindo a crescer devido à sua procura nomeadamente para aplicações na indústria automóvel, sendo essencialmente utilizado nos estofos e na indústria do calçado mais propriamente nas solas. O produto final, que também pode ter algum teor de metais utilizados no processo de curtume mas isento de crómio, por exemplo alumínio ou magnésio, designa-se por *wet-white* devido à sua coloração branca [17].



Figura 2.4 - Tipos de curtume em função do agente de curtume utilizado; couro vegetalizado (esq.) [20], couro *wet-blue* (centro) [21], couro *wet-white* (dir.) [21].

Ao longo de todo o processo ocorre muitas vezes combinação de curtume mineral com um dos outros processos principalmente na etapa de recurtume, funcionando como um complemento.

### 2.3.2.2. Matéria- prima: Borracha de Estireno Butadieno (SBR)

A borracha de Estireno Butadieno (SBR) é a borracha sintética mais difundida a nível mundial uma vez que apresenta boas propriedades gerais como resistência à abrasão, a agentes atmosféricos como luz solar, envelhecimento e moderada resistência a agentes químicos como ácidos orgânicos, álcoois e aldeídos. A SBR é utilizada no processo de fabrico de pneus, correias de transmissão, tubagens e mangueiras, componentes para calçado entre outras aplicações. A base da produção são monómeros de estireno ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ ) e butadieno ( $\text{C}_4\text{H}_6$ ) contendo uma quantidade de estireno que ronda normalmente os 23,5 %, pese embora, exista SBR com quantidade deste monómero que pode chegar aos 85 %. A percentagem de estireno influencia as características plásticas do material formado, ou seja, quanto maior a quantidade deste monómero incorporado, mais termoplástico é o produto final. A polimerização pode ser feita por emulsão, a forma mais comum, ou em solução a temperaturas mais altas, cerca de 55 °C, ou a temperaturas mais baixas de cerca de 5 °C a 10 °C. Existe também SBR estendido com óleo aromático ou nafténico sendo os mais comuns a SBR 1712 que apresenta cor escura e a SBR 1778 de cor clara [22,23,24]. Uma das formulações de borracha utilizadas na indústria de componentes para calçado, nomeadamente na empresa Atlanta Steps, é a SBR 1723. No geral, esta é polimerizada a frio e estendida com 37,5 partes de óleo com reduzido teor de compostos aromáticos policíclicos e 23,5 partes de estireno. As excelentes propriedades que os artefactos contendo este tipo de formulação oferecem aliado ao preço acessível face a outras formulações constituem vantagens da sua utilização na indústria de componentes para calçado [25].

Face às diferentes formulações existentes, estas são classificadas por grupos em função do número de série:

- 1000 - Borrachas não pigmentadas polimerizadas a quente;
- 1500 - Borrachas não pigmentadas polimerizadas a frio;
- 1600 - “*Masterbatches*” de borracha polimerizada a frio, negro de carbono e óleo, contendo até 14 partes de óleo, por 100 de borracha;
- 1700 - “*Masterbatches*” de borracha polimerizada a frio e óleo;

- 1800 - *Masterbatches*” de borracha polimerizada a frio, negro de carbono e óleo, contendo mais de 14 partes de óleo por 100 de borracha;
- 1900 - “*Masterbatches*” de diversos polímeros sem óleo [24].



Figura 2.5 - Borracha SBR 1723 produzida na empresa Atlanta Steps.

### 2.3.2.3. Compósitos couro-borracha

O processamento de compósitos couro-borracha descrito na bibliografia é idêntico ao da indústria dos componentes para calçado utilizado na produção das borrachas, mas à escala laboratorial e com o couro como material adicional. De forma geral, o processo de produção deste tipo de compósitos começa com a redução granulométrica das raspas de couro e a peneiração para homogeneizar as amostras seguindo-se a fase de incorporação na borracha utilizando um moinho de rolos, dando origem a um pré vulcanizado que é sujeito a pressão e temperatura numa prensa hidráulica numa etapa designada por vulcanização. O resultado final são materiais compósitos cuja constituição maioritária é couro e borracha. Um fator muito importante neste tipo de materiais são as propriedades mecânicas que, por sua vez, dependem de fatores como a quantidade de couro incorporado e a sua granulometria, o tipo de borracha, ativação química do couro e a existência ou não de neutralização inicial do couro bem como a conjugação destes fatores.

*Natchimuthu et al.* (1994) estudaram a influência da adição de couro em borracha de nitrilo (NBR) nas propriedades mecânicas dos compósitos usando duas condições distintas. Numa primeira fase avaliaram a influência da quantidade de couro incorporada na borracha e numa segunda fase a influência da neutralização do couro. Nos ensaios de neutralização, as amostras foram neutralizadas separadamente utilizando três soluções distintas; bicarbonato de sódio, hidróxido de amónia e hidróxido

de sódio com concentração 0,5 %. Após a neutralização, as amostras foram secas à temperatura ambiente durante dois dias e posteriormente sujeitas à temperatura de 100 °C durante 15 a 20 minutos. Após a secagem, foram moídas até obter uma granulometria de 3 mm e incorporadas em borracha nas proporções de 30 phr, 50 phr, 70 phr e 90 phr recorrendo a um misturador de rolos. A mistura final foi vulcanizada a 165 °C obtendo-se assim os compósitos que foram avaliados ao nível das suas propriedades mecânicas nomeadamente tensão de rotura, alongamento à rotura, rasgamento e dureza *Shore A*.

Os resultados obtidos foram comparados com um padrão de borracha NBR sem sílica e outra com sílica. Os autores verificaram que com o aumento da incorporação, denota-se uma perda da resistência mecânica generalizada, à exceção da dureza.

A perda de resistência foi atribuída às características do couro que vão sendo vincadas no compósito final devido ao aumento da incorporação de couro. Numa fase inicial, a presença de couro em phr mais baixos e de uma forma mais dispersa beneficia a resistência dos materiais devido ao equilíbrio entre as forças de coesão das fibras de couro e as forças de coesão entre fibras e o polímero. Com o aumento da incorporação, as ligações couro-polímero vão ficando enfraquecidas formando vazios e cavidades que reduzem a resistência mecânica. Relativamente à sílica, o reforço da borracha NBR com este material apresentou resultados mecânicos muito superiores aos restantes ensaios. A justificação deve-se à dimensão das suas partículas serem menores que as do couro, traduzindo-se numa área superficial de contacto maior o que facilita a incorporação, a dispersão e a formação de ligações covalentes entre o reforço e a matriz do compósito dando origem a materiais muito mais resistentes. Por outro lado, o carácter ácido das fibras limita as características da vulcanização e conseqüentemente a resistência do compósito. Assim, a neutralização do couro permite um maior reforço com melhores resultados [26].

*Santos et al.* (2015) estudaram a influência da variação da adição de couro nas propriedades mecânicas dos compósitos. As fibras de couro foram moídas num micronizador obtendo-se partículas com tamanho igual ou inferior a 30 mesh (aprox. 0,595 mm). Estas partículas foram incorporadas em borracha natural em quantidades de 20 phr, 40 phr, 60 phr e 80 phr num misturador de rolos. Os pré-vulcanizados foram prensados a uma temperatura de 150 °C, uma pressão de 3,0 MPa e as propriedades mecânicas dos compósitos processados foram avaliadas. Os resultados demonstraram uma melhoria da tensão de rotura, rasgamento e dureza *Shore A* e diminuição do alongamento à rotura quando fibras de couro são adicionadas a borracha natural. Os autores conseguiram obter couro com uma granulometria inferior ao estudo referido

anteriormente o que permitiu misturar maiores percentagens de couro com incremento da tensão de rotura e diminuição menos significativa do alongamento à rotura mesmo para incorporações elevadas e sem recorrer à neutralização. Para além disso foi também avaliada a abrasão demonstrando que, até incorporações de 60 phr, o valor mantém-se abaixo da borracha natural com 0 phr [18].

*Liu et al.* (2014) utilizaram uma técnica de tratamento do couro relativamente diferente da técnica *standard*. Neste estudo foi feito reforço de acetato de polivinila (PVA) processado termicamente com couro pulverizado recorrendo a um reator “*pan mill*”. As aparas de couro foram secas a 80 °C e pulverizadas no reator a uma velocidade de 30 rotações/min para 5, 10 e 15 ciclos de moagem e adicionadas a PVA em percentagens de peso 0 wt % a 20 wt % utilizando um misturador Brabender e um extrusor Hakker 90. Os compósitos foram posteriormente vulcanizados a 130 °C e uma pressão de 10 Mpa durante 13 min. Após a vulcanização, os compósitos foram secos novamente a 80 °C e avaliados em termos estruturais, mecânicos e térmicos. Os autores concluíram que a utilização do reator permitiu obter couro de dimensões reduzidas, aumentando assim a área superficial de contato, e ao mesmo tempo criar grupos livres de carbonilo, hidroxilo, amida e crómio III. Estes dois fatores permitiram uma maior compatibilidade entre o couro e o polímero sintético traduzindo-se num aumento da resistência à tração e alongamento à rotura relativamente ao polímero sem reforço sendo 5 wt % de couro em 15 ciclos de moagem as condições que ofereceram melhores resultados [27]. Os resultados permitiram verificar que a qualidade e a resistência dos polímeros é fortemente dependente das dimensões dos materiais incorporados e da existência de grupos livres para formação de uma matriz coesa sendo que a afinidade entre os materiais e a matriz é muito importante.

*Shabani et al.* (2008) realizaram um estudo comparativo de incorporação de couro em borracha de nitrilo (NBR), borracha de policloropreno (CR), borracha butílica halogenada com cloro (CIIR) e borracha de etileno-propileno- dieno (EPDM). O processo de obtenção das placas compósitas é o mesmo dos estudos enunciados anteriormente. Os resultados demonstraram que a tensão de rotura diminuiu para todas as borrachas exceto para a borracha NBR e a dureza *Shore A* aumentou para NBR, CR, EPDM e CIIR em 28 %, 13 %, 10 % e 11 % respetivamente. Estas variações tiveram como fator a afinidade polar entre as borrachas e o colagénio das fibras. A borracha NBR é a que possui maior similaridade polar com o colagénio criando ligações mais fortes entre eles. Isto traduz-se num aumento mais significativo das duas propriedades mencionadas anteriormente [28]. Estes resultados demonstram que, embora uma comparação entre resultados seja possível, a criação de um processo universalizado é de difícil execução numa temática

onde os parâmetros em causa e a sua variação produzem resultados bastantes distintos. No entanto, apesar de a bibliografia produzida ser escassa, a existente apresenta resultados promissores e alguns âmbitos de aplicação possíveis. Uma dessas possíveis aplicações é a utilização do couro reduzido granulometricamente como reforço de borracha formando compósitos que podem ser utilizados como componentes para calçado nomeadamente solas ou palmilhas.

Neste âmbito *Ferreira and Freitas (2010)* estudaram a variação da incorporação de resíduos de couro em borracha SBR e NBR em três séries experimentais com incorporações que variaram entre os 0 phr e os 300 phr e analisaram as propriedades mecânicas, térmicas, químicas e microscópicas dos compósitos formados. As borrachas utilizadas foram a SBR 1502 e a NBR 35 LM produzidas num misturador Banbury industrial. Relativamente às fibras de couro, estas foram moídas até obtenção de uma granulometria de aproximadamente 1 mm com recurso a um moinho de lâminas Pegasil Zepor. A mistura dos dois materiais foi realizada num misturador de rolos e a vulcanização numa prensa hidráulica aquecida a 423 K.

Os resultados demonstraram uma diminuição gradual da resistência à abrasão com o aumento da incorporação de couro sendo mais notória essa diminuição para borracha SBR. No entanto, para praticamente todas as quantidades de couro incorporadas, esta propriedade foi inferior ao máximo exigido cumprindo assim os requisitos para solas de uso diário.

Relativamente à resistência ao rasgamento, esta propriedade de forma geral aumentou com o aumento da incorporação de couro até quantidades de 25 phr. Esse aumento foi mais significativo para borracha NBR o que indicou a maior afinidade entre as fibras de couro e a matriz deste tipo de borracha relativamente à SBR. No entanto, em termos gerais, para as incorporações aplicadas, as solas produzidas encontraram-se dentro da gama para calçado diário e para calçado exigente que corresponde a 7 N/mm e 10 N/mm.

A tensão e o alongamento à rotura diminuíram com o aumento da incorporação de couro. No caso da tensão de rotura, incorporações de até 20 phr permitiram obter solas com valor desta propriedade iguais ou inferiores ao 8 MPa exigidos pelo CTCP. Para alongamento à rotura, foram possíveis incorporações de 50 phr ficando o valor acima do limite mínimo de 300 %.

Os resultados obtidos utilizando incorporações entre 10 phr a 20 phr foram os que apresentaram melhor resistência ao rasgamento sem comprometer em demasia as restantes propriedades. Por outro lado, a tensão e o alongamento à rotura foram os parâmetros mais sensíveis ao aumento da incorporação. Para adições de couro acima

dos 20 phr, estas propriedades começaram a ser fortemente afetadas produzindo solas de pior qualidade física [29].

A mesma autora publicou em 2011 um outro artigo resultado de um estudo de caracterização do couro e resíduos de compósitos de borracha. Neste caso, *Ferreira et al.* realizaram duas séries experimentais. Na primeira série, os resíduos de couros foram adicionados a borracha NBR 35 LM e SBR 1502 em quantidade de 10 phr, 12,5 phr, 15 phr, 20 phr e 25 phr. Na segunda série, os resíduos de couro provenientes das operações de cardagem e fresagem foram misturados com resíduos de solas gerados na operação de fresagem das solas numa relação de mistura de 50 %/50 % e 75 %/25 % respectivamente. Posteriormente estas misturas foram incorporadas em borracha NBR em quantidades de 20 phr, 50 phr e 100 phr. Os resultados demonstraram que a incorporação de resíduos de couro de granulometria de 1 mm usando 10 phr a 15 phr permitem produzir compósitos para uso em solas que satisfazem os critérios *standard*. Relativamente à segunda série experimental, a incorporação com resultados que cumprem os requisitos para solas de uso diário aumenta para os 20 phr [30].

Uma vez que a neutralização do couro, em certas condições, melhora as propriedades mecânicas, este tratamento poderia ser introduzido nos ensaios realizados promovendo eventualmente melhorias nos resultados. No entanto este tratamento encarece o processo pelo que a sua otimização passa pela capacidade de reforçar as borrachas com couro de granulometria o mais pequena possível, bom grau de mistura entre os dois materiais antes da vulcanização e utilizar borrachas de maior afinidade com os resíduos de couro.

### 3. Metodologia

No presente trabalho, realizou-se o processamento de compósitos por incorporação de couro no estágio de couro curtido a crómio com acabamento em borracha SBR 1723. O estudo dividiu-se em quatro fases: preparação do couro para incorporação; caracterização deste material; processamento dos compósitos e avaliação das propriedades mecânicas dos mesmos. A Figura 3.1 representa, de forma simplificada, a abordagem metodológica realizada.

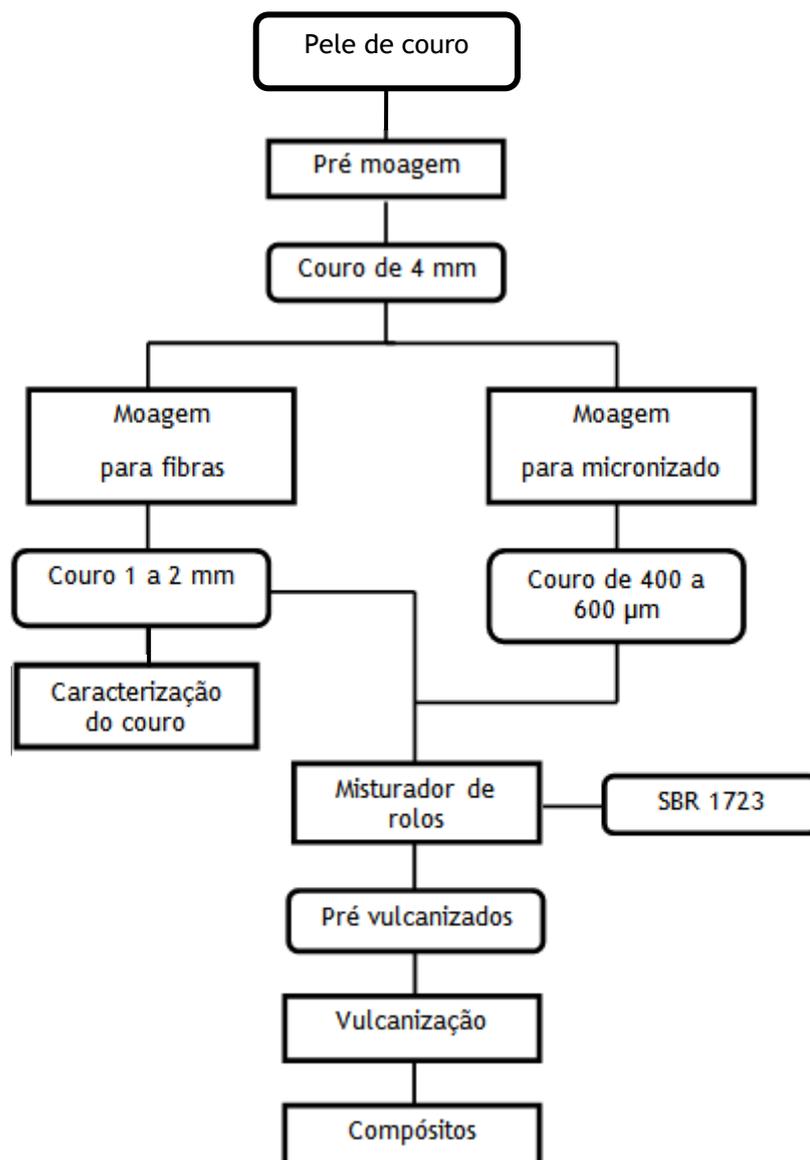
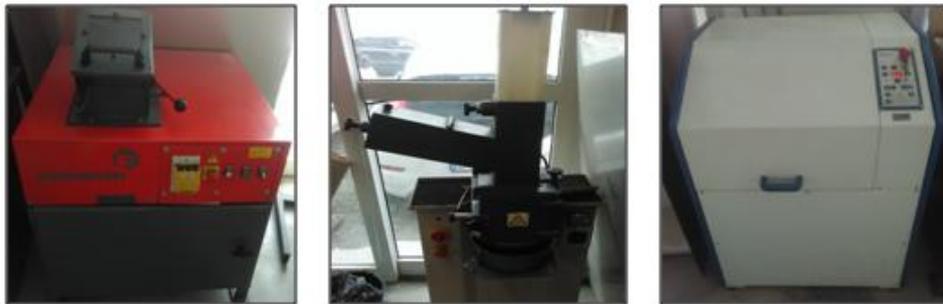


Figura 3.1 - Esquema representativo da metodologia utilizada.

### 3.1 Materiais e preparação das amostras

Tal como referido anteriormente, as matérias-primas base foram o couro curtido a crómio com acabamento, o tipo mais utilizado pelo setor do calçado, e a borracha SBR 1723.

A moagem, de 3,500 kg de couro, foi realizada por etapas com o intuito de reduzir a sua granulometria para caracterização desse couro e preparação dos compósitos. Foram utilizados três moinhos diferentes pela ordem sequencial representada na Figura 3.2.



**Figura 3.2** - Moinhos utilizados no processo de moagem: moinho de pré-moagem Erdwich (esq.); B - moinho de lâminas Retsch SM 200 (centro); C- moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 (dir.).



**Figura 3.3** - Vista interior dos respetivos moinhos.

Numa primeira fase as peles de couro foram cortadas em pedaços de dimensões aproximadas de 3 cm x 3 cm com o intuito de facilitar a moagem. Após essa redução inicial, a pré- moagem foi realizada num moinho de lâminas Erdwich com crivo de 4 mm, obtendo-se couro com essa granulometria. O tempo de pré moagem rondou os 10 minutos para cada 100 g de couro. Posteriormente procedeu-se a nova redução granulométrica num outro moinho de lâminas, Retsch SM 200, obtendo-se fibras com 1 mm a 2 mm a uma taxa de moagem de 30 g em 30 minutos. Do total obtido, foram retirados e micronizado 355 g num moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 com um

tempo de moagem que variou entre 5 e 7 minutos por cada 20 a 25 g de couro. Com esta abordagem, obteve-se couro com granulometria entre 400  $\mu\text{m}$  e 600  $\mu\text{m}$ . A granulometria do couro foi sempre determinada com recurso à utilização de uma sucessão de peneiros como demonstra a Figura 3.4. Durante todo o processo de moagem, exceção feita à fase de pré-moagem, as fibras de couro foram previamente secas à temperatura de 65-70 °C durante pelo menos 4 horas. O objetivo foi evitar que o couro, devido ao teor de humidade que apresentava, aderisse às paredes dos moinhos e, ao mesmo tempo, que as próprias fibras se agregassem.



Figura 3.4 - Exemplo de peneiro utilizado na determinação da granulometria do couro.

### 3.2 Ensaio de lixiviação e digestão ácida

O ensaio de lixiviação e a digestão ácida foram realizados com o couro de granulometria 1 - 2 mm, dando origem a um eluato e uma solução de digestão respetivamente. Estas soluções foram posteriormente caracterizadas de acordo com os métodos referentes aos ensaios de caracterização descritas na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** - Métodos utilizados nos ensaios de caracterização das fibras de couro.

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>
Lixiviação	BS EN 12457-2:2002
Digestão ácida	ISO 11466:1995
pH	4500 B- Método Eletrométrico (APHA, 1998)
Teor de Humidade	2540 B- Sólidos totais secos a 105°C (APHA, 1998)
Teor de Cinzas	2540 E - Ignição de sólidos fixos e voláteis a 550°C (APHA, 1998)
Condutividade	EN 27888
Nitratos	ASTM D992-71
Cloretos	4500 B - método argentométrico (APHA, 1998)
Amoníaco	4500 D- Método do elétrodo seletivo
Sulfatos	4500 C- método gravimétrico (APHA, 1998)
Carbono orgânico total (COT)	EN 1484
Fenóis	5530 D - Método fotométrico direto (APHA, 1998)
Pb, Cu, Cr total, Fe, Ni, Zn, Al, Si	US EPA 7000B:2007 e AAS

### 3.3 Processamento dos compósitos

O processamento dos compósitos foi realizado na empresa Atlanta Steps. A mistura foi efetuada num misturador de rolos laboratorial (Figura 3.5) numa sequência de SBR, enxofre como agente de vulcanização e o couro. O tempo de mistura variou entre 3 a 6 minutos a uma temperatura média de 46 °C dando origem ao designado por pré vulcanizado. A vulcanização ocorreu numa prensa hidráulica a 150 °C durante 8 minutos dando origem ao compósito vulcanizado. A Figura 3.6 apresenta as amostras antes e após a vulcanização.



**Figura 3.5** - Misturador de rolos (Esq.) e prensa hidráulica (dir.) utilizados no processamento dos compósitos.

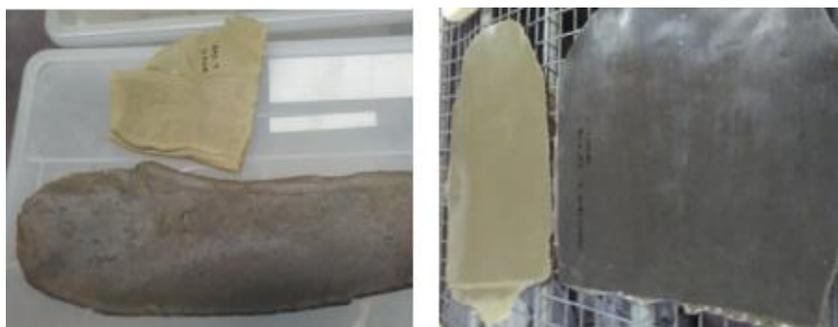


Figura 3.6 - Compósito pré-vulcanizado (Esq.) e compósito vulcanizado (dir.).

No trabalho experimental foram realizadas 4 séries experimentais abrangendo a variação de 3 parâmetros: massa de couro incorporada, granulometria do couro e teor de sílica utilizado na formulação da borracha. Incorporações de 2,5 phr, 5 phr, 10 phr, 15 phr e 20 phr em 600 g de borracha foram realizadas e comparadas com SBR padrão com 0 phr. Na primeira série experimental foi utilizado couro de 1 - 2 mm, este foi adicionado a SBR com 21 % de teor em sílica. Na segunda, a granulometria do couro utilizada foi a mesma que na série anterior mas com teor de sílica presente na borracha com 12 %. Nas duas últimas séries, foi incorporado couro micronizado em SBR com 12 % e 21 % de sílica respectivamente. As condições dos ensaios estão resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Ensaios experimentais realizados e condições operatórias.

Série Experimental	Teor em sílica na SBR (%)	Granulometria do couro
Série A	21	1-2 mm
Série B	12	1-2 mm
Série C	12	400 - 600 $\mu$ m
Série D	21	400 - 600 $\mu$ m

Com exceção da primeira série experimental, antes da incorporação do couro na borracha, este foi novamente seco por um período de 12 horas a 50 °C e colocado num saco devidamente fechado e acondicionado para ser transportado para a empresa Atlanta Steps.

Também foi realizada uma outra série experimental, série E, onde o couro foi moído no moinho de anéis vibratórios juntamente com sílica como auxiliar de moagem. Esta abordagem permitiu obter partículas de couro com granulometria de 200 - 300  $\mu$ m. No entanto a metodologia e os resultados obtidos não se encontram presentes conjuntamente com as restantes séries experimentais uma vez que o teor de sílica dos

elastómeros foi variável consoante a percentagem de incorporação de couro. Nesse sentido a comparação com os restantes resultados não foi possível, tendo sido remetida toda a informação e resultados para o anexo F.

### 3.4 Análise macroestrutural e microestrutural

A macroestrutura foi avaliada com recurso à observação da superfície dos compósitos à lupa equipada com câmara Leica, Figura 3.7, para uma resolução de 2,5 x.



Figura 3.7 - Lupa utilizada na análise macroestrutural.

A análise microestrutural foi realizada para superfícies e para fraturas recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento de alta resolução (SEM) com microanálise de Raios X. O microscópio eletrónico utilizado foi o FEI Quanta 400FEG ESEM representado na Figura 3.8 *a*. No caso da análise de SEM, foi necessário a deslocação ao Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) situado na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (FCUP). Para esta análise foi necessário fraturar as borrachas e adicionar um banho de ouro paládio para conferir condutividade a um material que é não condutor. As amostras foram colocadas num suporte de análise (Figura 3.8 *b*). Quanto à amostragem realizada, foram preparadas amostras de fratura e superfície das séries A a D para 5 phr de incorporação e para borracha SBR com 21 % de sílica e 12 % de sílica sem incorporação de couro.



Figura 3.8 - Aparelho de SEM (a) e suporte com as amostras de fratura e superfície analisadas (b)

### 3.5 Ensaios mecânicos

Os ensaios mecânicos efetuados às placas de compósitos foram realizados de acordo com os ensaios normalizados de tração, rasgamento, dureza *shore D* e abrasão pelo que foi necessário obter provetes especificados segundo as normas (Figura 3.9).



**Figura 3.9** - Provetes utilizados nos ensaios: provetes de tração (esq.); provetes de rasgamento (centro); provetes de dureza *Shore D* (dir.).

Nestes ensaios foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Dinamómetro Shimadzu I330000 com uma velocidade de 100 mm/min e com uma célula de carga de 5 kN para medição da força de rotura e o deslocamento;
- Equipamento de dureza Shore D Sauter HDD 100-1 com capacidade máxima de medição de 100 HD e erro de 0,1 HD.

Os ensaios de rasgamento, abrasão e densidade foram executados no CTCP.

As respetivas normas utilizadas nos ensaios mecânicos encontram-se representadas na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** - Normas utilizadas nos ensaios de caracterização mecânica.

Ensaio	Norma
Densidade	ISSO 2781:2008
Resistência à Tração	ISO 22654:2002
Alongamento à rotura	ISO 22654:2002
Resistência ao rasgamento	EN 12771:1999
Dureza Shore D	ASTM D 2240-03
Abrasão	EN 12770:1999



## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Caracterização do couro

A análise ao couro integrou a caracterização física da amostra de couro sólido moído, caracterização do eluato segundo as normas e caracterização da solução de digestão, ambos produzidos em laboratório recorrendo a um ensaio de lixiviação e outro de digestão respetivamente. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3.

Tabela 4.1 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização das fibras de couro.

Couro sólido moído	
Parâmetro	Resultado
Teor de humidade (%)	8,17
Teor de cinzas (%)	6,78

Tabela 4.2 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização físico- química no eluato.

Lixiviação	
Parâmetro	Resultado
pH	3,83
Condutividade ( mS/cm)	2,32
Amoníaco (mg/Kg)	153
Sulfatos (mg/Kg)	5,12
Cloretos (mg/Kg)	309
Nitratos (mg/Kg)	353
COT (mg/Kg)	$5,93 \times 10^3$
Fenóis (mg/Kg)	14,8
Chumbo (mg/Kg)	1,09
Cobre (mg/Kg)	3,67
Crómio total (mg/Kg)	544
Ferro (mg/Kg)	15,7
Níquel (mg/Kg)	0,686
Zinco (mg/Kg)	10,2
Alumínio (mg/Kg)	80,2
Silício (mg/Kg)	17,3

Tabela 4.3 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização química no digerido.

Digestão	
Parâmetro	Resultado
Chumbo (mg/kg)	2,65
Cobre (mg/kg)	19,2
Crómio total (mg/kg)	$1,86 \times 10^4$
Ferro (mg/kg)	923
Níquel (mg/kg)	2,80
Zinco (mg/kg)	9,51
Alumínio (mg/kg)	268
Silício (mg/kg)	831

Com base nos resultados apresentados é possível verificar a existência de valores relativamente elevados de compostos orgânicos, principalmente carbono orgânico total. Este valor pode ser justificado pela composição da amostra uma vez que a matéria-prima deste produto, as peles de animais, é uma matéria orgânica. É também notório a presença de nitratos, cloretos e amoníaco sendo que, no caso dos dois últimos, estes podem ser provenientes das operações de piquelagem (adição de NaCl) e Desencalagem/Tingimento (sais amoniacaís/ corantes de base amoniacaís) respetivamente. Relativamente à presença de metais no eluato e na solução de digestão, a concentração de crómio total apresenta o valor mais elevado devido à utilização de grande quantidade de sais de crómio III como principal agente de curtume e eventualmente como agente de recurtume. O alumínio e o ferro são outros dois metais cujos valores se destacam uma vez que estes estão presentes como corantes na fase de tingimento e por vezes, no caso do alumínio, como agente de curtume auxiliar do curtimento com sais de crómio.

No que concerne à deposição em aterro dos resíduos de couro, este foi avaliado com base nos resultados obtidos relativamente à composição química do ensaio de lixiviação. Na Tabela 4.4 encontra-se os valores limite de admissibilidade de deposição de acordo com a tipologia de aterro presentes no Decreto- lei nº 183/2009.

Tabela 4.4 - Valores limite de admissão de deposição de acordo com a tipologia de aterro.

<b>Couro curtido a crómio com acabamento</b>			
<b>Valores limite de admissão em aterro (mg/kg matéria seca L/S = 10 l/kg)</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Inerte</b>	<b>Não perigosos</b>	<b>Perigosos</b>
Amoníaco	-	-	-
COT	30 000	5%	6%
Sulfatos	1 000	20 000	50 000
Nitratos	-	-	-
Cloretos	800	50 000	25 000
Chumbo	0,5	10	50
Cobre	2	50	100
Crómio total	0,5	20	70
Ferro	-	-	-
Níquel	0,4	10	40
Zinco	4	50	200
Alumínio	-	-	-

A avaliação da deposição em aterro encontra-se representada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Avaliação da admissão em aterro.

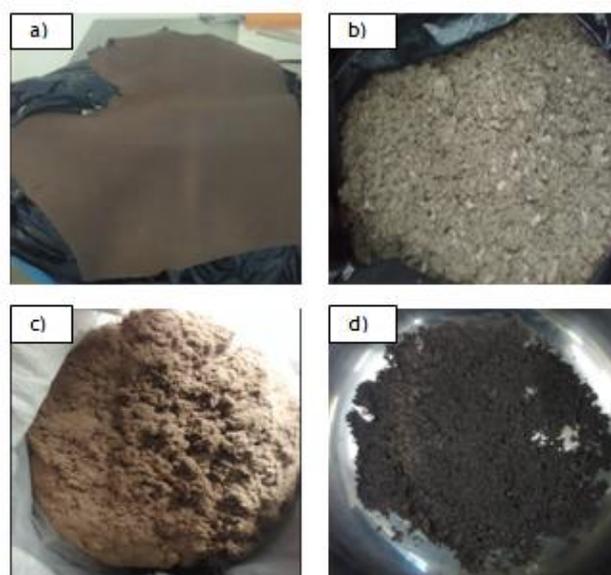
<b>Couro curtido a crómio com acabamento</b>			
<b>Tipologia de aterro</b>			
<b>Parâmetro</b>	<b>Inerte</b>	<b>Não perigosos</b>	<b>Perigosos</b>
Amoníaco	-	-	-
COT	✓	✓	✓
Sulfatos	✓	✓	✓
Nitratos	✓	-	-
Cloretos	-	✓	✓
Chumbo	✓	✓	✓
Cobre	x	✓	✓
Crómio	x	x	x
Ferro	x	-	-
Níquel	-	✓	✓
Zinco	x	✓	✓
Alumínio	-	-	-

Na Tabela 4.5 é possível verificar que o crómio total é o único parâmetro que não cumpre os limites para admissão em aterro para nenhuma das categorias previstas no Decreto-Lei 183/2009. O valor de admissão máximo permitido corresponde a aterro de resíduos perigosos com o valor de 70 mg/kg massa seca. No entanto a amostra de couro analisada possui um valor de 544 mg/kg massa seca, isto é, cerca de 80 % superior. Desta forma o couro não pode ser depositado em nenhuma das tipologias descritas no Decreto-lei e portanto a sua deposição é realizada em aterro de resíduos industriais, operação de gestão realizada atualmente pelo *Cluster* do calçado.

## 4.2 Caracterização granulométrica do couro

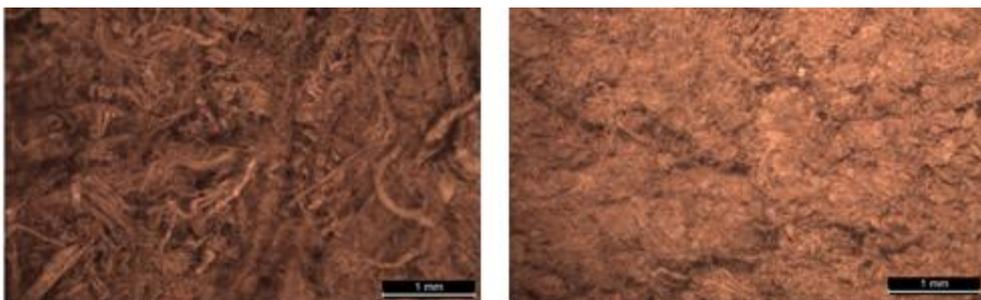
A Figura 4.1 representa os vários estágios de desintegração da pele de couro.

Inicialmente toda a massa de couro na forma de peles, imagem *a*), foi cortada em pedaços mais pequenos para serem inseridos no moinho de lâminas Retsch SM 200. No entanto, com esta abordagem, surgiram dificuldades de moagem pois, à medida que os pedaços foram desintegrados, as fibras formadas criaram um emaranhado em volta das lâminas encravando o moinho. Assim a necessidade de abertura e limpeza foi uma constante para além da não obtenção de couro com as dimensões desejadas perdendo-se tempo e amostra. Assim optou-se por, após reduzir as dimensões das peles, estas serem pré trituradas num moinho Erdwich obtendo-se amostra com granulometria de 4 mm tal como demonstra a imagem *b*). Desta forma a moagem posterior foi facilitada conseguindo-se obter fibras de 1 - 2 mm, imagem *c*), a granulometria desejada. Na medida que um dos objetivos do presente trabalho foi avaliar a influência da granulometria nas propriedades mecânicas dos compósitos, estas fibras sofreram nova moagem obtendo-se partículas de couro com granulometria de 400 - 600  $\mu\text{m}$ , imagem *d*).



**Figura 4.1** - Estágios de desintegração do couro: a) pele de couro; b) couro de 4 mm; c) couro de 1 - 2 mm; d) couro de 400 - 600  $\mu\text{m}$ .

Também imagens do couro na forma de fibras e na forma de pó foram retiradas na lupa para uma ampliação de 2,5 x. Essas imagens estão apresentadas na Figura 4.2.



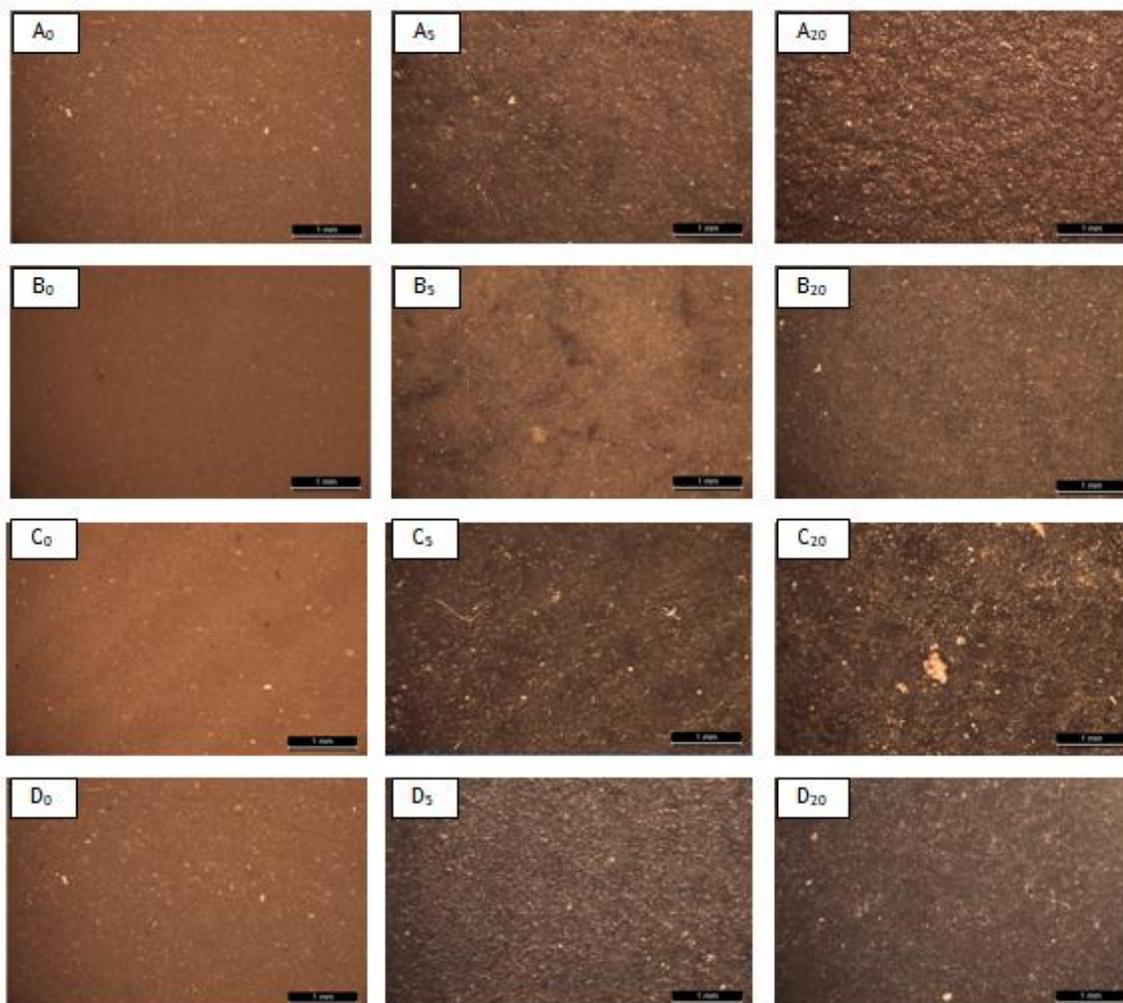
**Figura 4.2** - Granulometria dos resíduos de couro incorporados visualizados à lupa: fibras de 1- 2 mm (esq.); couro de 400 - 600  $\mu\text{m}$  (direita);

A imagem demonstra claramente o caracter fibroso da granulometria de 1 - 2 mm, imagem da esquerda, em contraste com o couro micronizado, imagem da direita. Foi possível observar de igual forma que as dimensões da amostra no segundo caso não são uniformes, coexistindo ainda fibras de couro dispersas nas partículas para a mesma amostragem. Isto pode ser um indicativo da dificuldade que o moinho de anéis vibratórios apresenta em desagregar este tipo de material. A avaliação do processo de moagem e das dimensões obtidas é de extrema importância pois esta variação, segundo autores que promoveram estudos sobre esta temática, é descrita como um fator de grande influência nas propriedades mecânicas de compósitos couro-borracha [27]. Também a heterogeneidade dimensional do material incorporado pode condicionar a resistência mecânica dos materiais compósitos.

## **4.3 Caracterização dos compósitos**

### **4.3.1 Caracterização macroestrutural**

A observação macroestrutural dos compósitos permitiu avaliar o grau de mistura e dispersão do couro na matriz de borracha. A Figura 4.3 demonstra o aspecto visual observado à lupa para incorporações de 0 phr, 5 phr e 20 phr para todas as séries experimentais.



**Figura 4.3** - Macroestrutura das placas de compósitos nas quatro séries experimentais para as incorporações de 0 phr, 5 phr e 20 phr na lupa para ampliação de 2,5 x: A - couro de 1-2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro de 400-600  $\mu\text{m}$  em SBR com 12 % de sílica; D - couro de 400-600  $\mu\text{m}$  em SBR com 21 % de sílica.

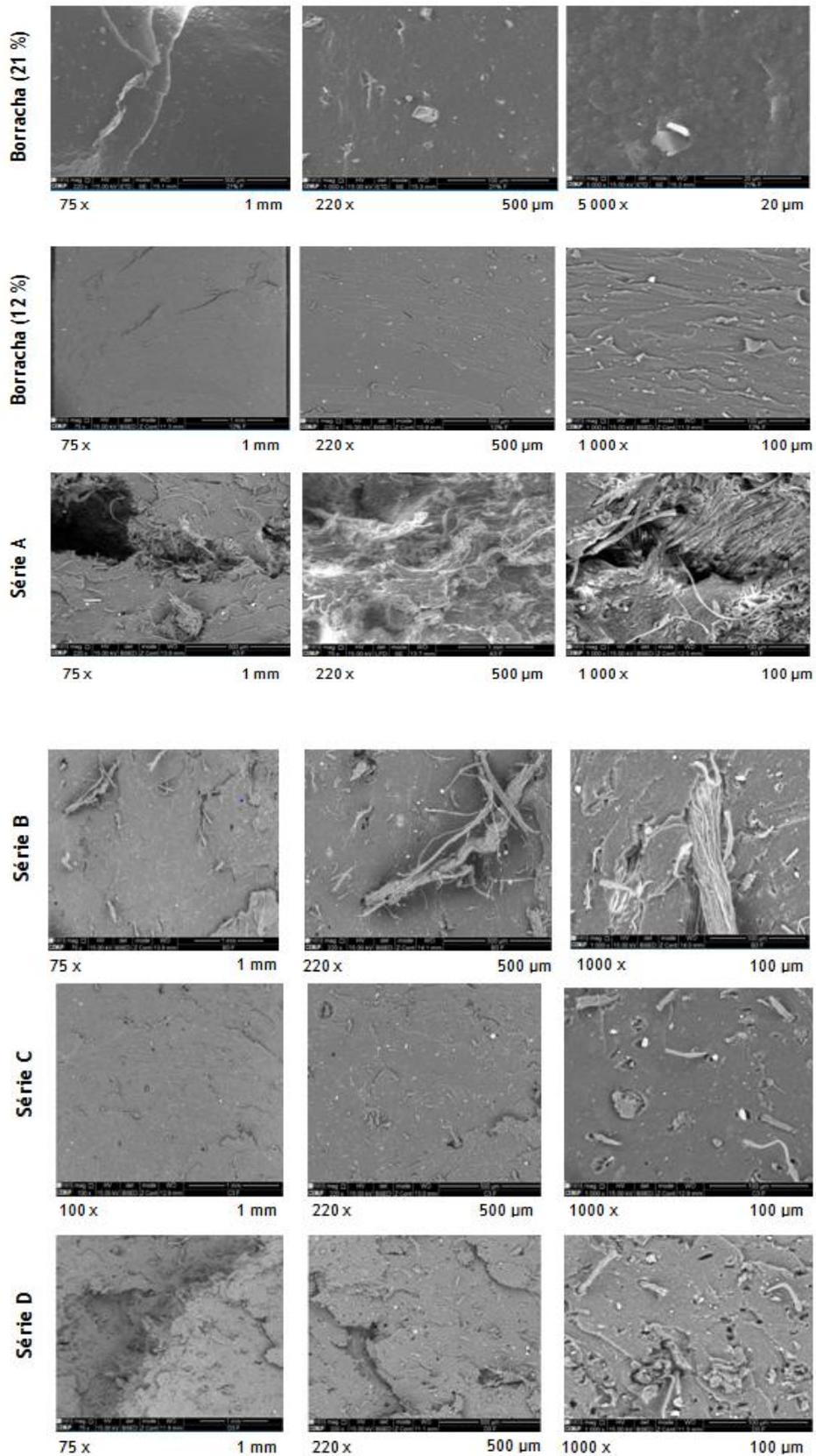
A análise global das imagens permitiu retirar três ilações fundamentais. A primeira está associada à tonalidade dos compósitos cuja cor castanho claro, característica da borracha, tornou-se mais escura à medida que a incorporação de couro fibroso aumenta tal como demonstram as séries A e B. No caso das séries com incorporação de couro micronizado (séries C e D), estas, apesar de apresentarem diferenças de coloração face à SBR de 0 phr, o aumento de incorporação não parece escurecer, de forma evidente, a tonalidade dos mesmos. Ainda nas primeiras duas séries foram identificadas zonas de maior aglutinação de couro em detrimento de outras com menor aglutinação, algo não tão visível nos restantes conjuntos experimentais. Este fator é mais evidenciado na incorporação de couro fibroso em borracha com teor de sílica menor. Esta comparação pode ser feita observando as imagens de 5 phr de incorporação para todas as séries

presentes na Figura 4.3. Por último foram identificadas, na série C, zonas onde apenas é observada SBR sem qualquer coloração característica do material de reforço, sobretudo para a incorporação de 20 phr, o que pode indicar fraca dispersão e adesão à matriz do elastômero.

#### 4.3.2 Caracterização microestrutural

Com o intuito de avaliar a microestrutura dos compósitos, nomeadamente a mistura e dispersão do couro na matriz compósita bem como o efeito da granulometria e da quantidade de sílica, foi realizada uma análise de SEM. Na medida em que, o número de amostras a analisar era grande comparativamente com a durabilidade da sessão de 3 horas, optou-se por analisar apenas os compósitos de 5 phr de incorporação de couro para todas as séries experimentais. Apesar de se ter fotografado as zonas de superfície e de fratura, as segundas foram as mais elucidativas sendo essas as que estão representadas na Figura 4.4. A análise das imagens presentes na Figura 4.4 foi elucidativa quanto às diferenças nos compósitos decorrentes da variação dos parâmetros de granulometria do couro e percentagem de sílica presente na borracha. Nas séries com incorporação de couro fibroso foi observada a formação de cavidades (série A) e saliências fibrosas (séries A e B) nos compósitos com uma possível explicação a recair sobre a falta de afinidade química entre couro e SBR e a aparente fraca dispersão.

No entanto, nas séries C e D com inserção de couro micronizado, as cavidades não foram visíveis dando origem a uma fratura que, embora irregular, se apresenta ininterrupta. Também as séries compósitas com quantidade de sílica de 12 % apresentam uma fratura mais lisa e onde, no caso da série B, a inserção de couro fibroso não deu origem a cavidades. Por último, a análise SEM veio reforçar que a moagem efetuada no moinho de anéis vibratórios não promoveu uma granulometria dos resíduos de couro completamente uniforme sendo possível identificar na série D zonas onde fibras de couro estão presentes. Este problema pode ser resolvido utilizando peneiros para separar as fibras das partículas antes da mistura para formação dos compósitos.



**Figura 4. 4** - Imagens de SEM de fratura das placas compostas para as quatro séries experimentais na gama de 5 phr de incorporação: série A - couro de 1 - 2 mm e SBR com 21 % sílica; série B - couro de 1 -2 mm e SBR com 12 % sílica; série C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; série D - couro micronizado e SBR com 21 % Sílica.

### 4.3.3 Dimensões e densidade médias dos compósitos

A Tabela 4.6 representa as dimensões e as densidades médias dos compósitos utilizados no estudo. Estes parâmetros foram importantes na análise das propriedades mecânicas nomeadamente a tensão de rotura e a resistência à abrasão.

Tabela 4.6 - Média das dimensões e densidade dos compósitos.

Referência	Espessura média dos compósitos (mm)	Altura média dos compósitos (mm)	Densidade dos compósitos (mg/cm <sup>3</sup> )
Compósito A	3,74	5,61	1,13
Compósito B	3,75	5,66	1,06
Compósito C	3,42	5,72	1,06
Compósito D	3,80	5,70	1,15

A densidade variou entre 1,06 mg/cm<sup>3</sup> e 1,15 mg/cm<sup>3</sup>, sendo menor nos compósitos B e C. Uma possível explicação estará na menor quantidade de sílica presente, uma vez que a densidade da sílica é maior do que a do copolímero SBR. Relativamente às dimensões, a espessura variou entre 3,42 mm e 3,80 mm enquanto a altura média apresentou uma variação compreendida entre os 5,61 mm e os 5,72 mm. A variação das dimensões pode estar também relacionada com os moldes utilizados no processo de vulcanização.

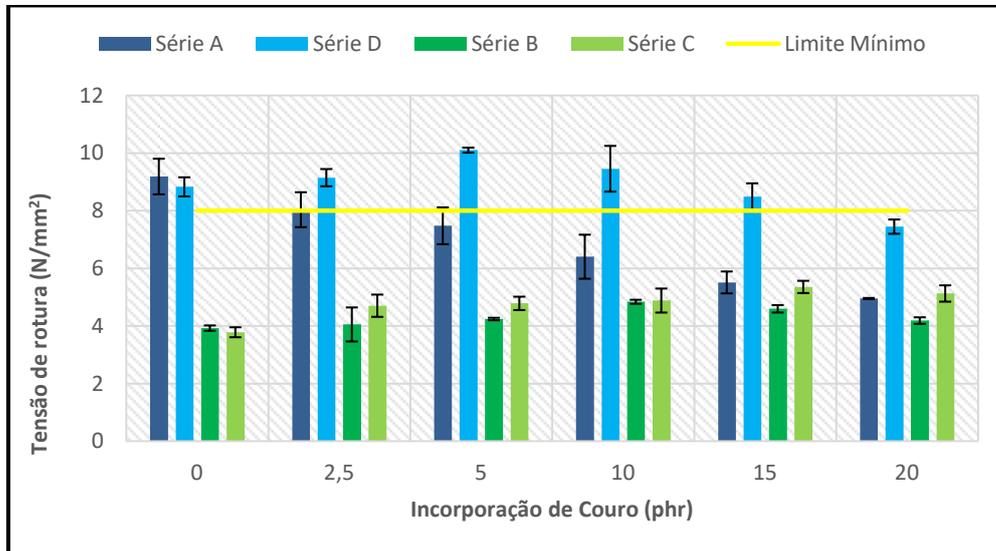
### 4.3.4 Caracterização mecânica

As propriedades mecânicas avaliadas nos compósitos foram a tensão de rotura, alongamento à rotura, resistência ao rasgamento, abrasão e dureza. Os resultados foram comparados com os critérios quantitativos exigidos para calçado de uso diário.

#### 4.3.4.1 Tensão de rotura e alongamento à rotura.

A tensão de rotura é a força de tração máxima, por unidade de área, necessária para fraturar o material. No ponto de rotura, este apresenta uma determinada deformação face ao comprimento inicial. Essa deformação é designada por alongamento à rotura. Os

resultados destas duas propriedades para as quatro séries experimentais estão representados nas Figuras 4.5 e 4.6.



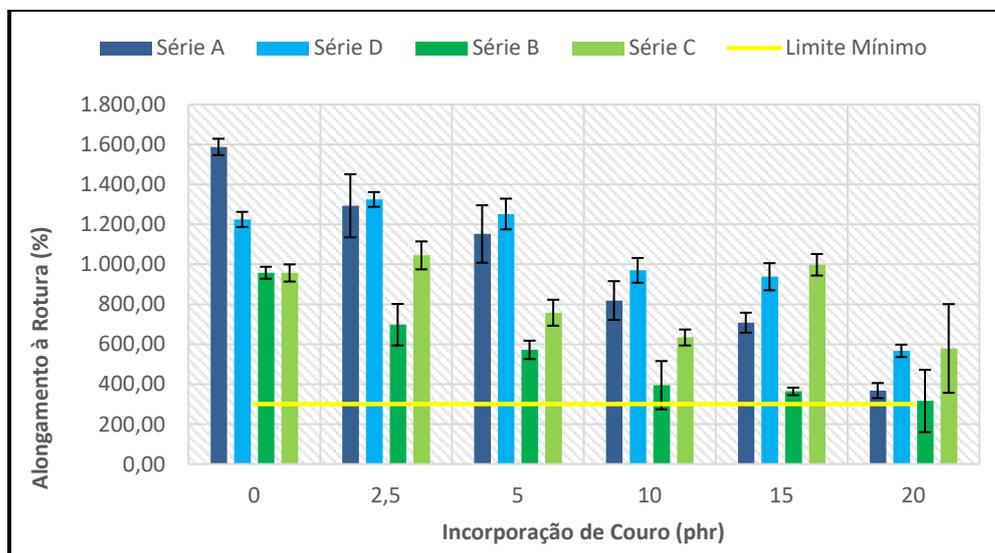
**Figura 4.5** - Gráfico da tensão de rotura em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais: A - couro de 1 - 2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1 - 2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % sílica.

Realizando uma análise global dos resultados obtidos para o parâmetro de tensão de rotura, verificou-se que esta é menor com menores quantidades de sílica pois esta interage com a SBR atuando como um reforço. Esta situação não seria contudo expectável tendo em consideração as propriedades dos dois compostos na medida que a sílica é hidrofílica e a SBR hidrofóbica. Assim a interação entre eles é provavelmente conseguida através de um aditivo adicionado ao elastómero durante o seu processo de fabrico ou através do agente de vulcanização, neste caso o enxofre.

Quanto ao efeito da granulometria do couro, este parâmetro introduziu uma tendência de diminuição na tensão de rotura com o aumento da incorporação de couro, pese embora esta redução tenha sido mais acentuada para incorporação deste material de reforço com granulometria mais elevada. Esta ocorrência pode ter estado associada a dois fatores: a falta de afinidade entre os dois materiais, uma vez que o couro é hidrofílico e a SBR hidrofóbica e também à acidez do couro, consumindo parte do enxofre, o agente de vulcanização.

Contudo, para o couro micronizado a tensão de rotura registou uma ligeira subida até à gama de 5 phr. Tal pode ter tido associação com a melhor dispersão do couro na matriz de SBR para baixas granulometrias e mesmo com uma melhor interação do couro com a

sílica neste caso através de interações de dipolo ou pontes de hidrogénio. Por último, a incorporação na forma de fibras diminuiu a área superficial de contacto com a matriz de SBR dificultando a formação de uma interface entre os materiais, dando origem à formação de vazios que depois coalesceram sob a ação da força de tensão. Quando a incorporação aumenta, como a quantidade de couro presente vai sendo cada vez maior e a interação entre moléculas de colagénio é mais forte do que entre o colagénio e o copolímero, este tendeu a agregar-se dando origem a heterogeneidades no compósito e mais vazios, prejudicando ainda mais as propriedades mecânicas, ver Figura 4.5. Quanto aos valores limite, no caso da tensão de rotura, adições de couro até 15 phr para couro micronizado cumprem o valor limite de 8 MPa exigidos para calçado diário enquanto para couro fibroso a adição só pode ser feita até 2,5 phr.



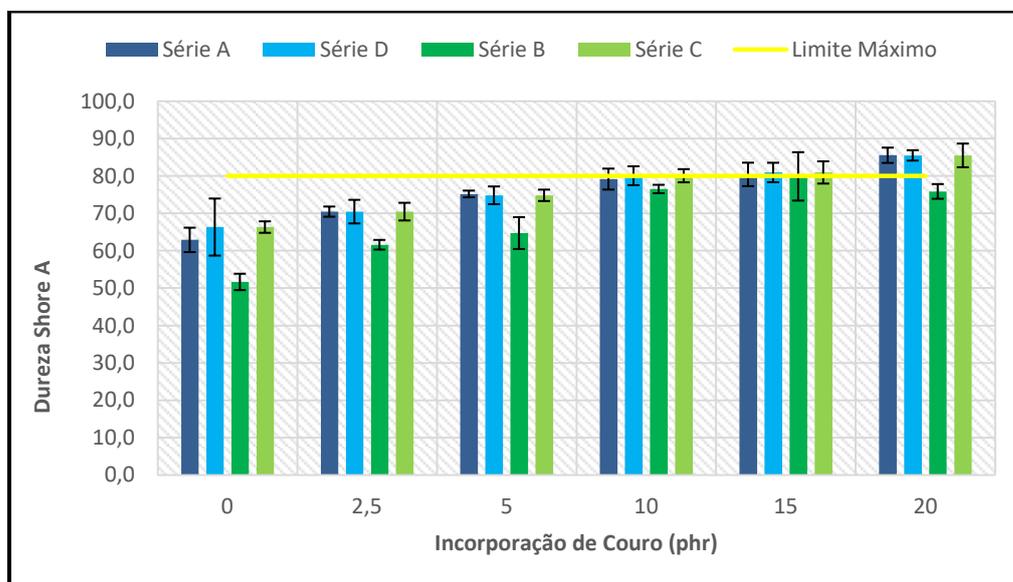
**Figura 4.6** - Gráfico de alongamento à rotura em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm SBR com 21 % sílica; B - couro de 1 -2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % sílica.

O alongamento à rotura, por sua vez, é menor para SBR com 12 % de sílica face à SBR com 21 % à semelhança da tensão de rotura o que mais uma vez confirmou a importância deste composto como reforço. Em termos da adição de couro, este promoveu de forma geral, uma redução do alongamento à rotura pois o couro apresenta um módulo de Young muito superior à do SBR logo é menos deformável. Na prática o couro é mais rígido, conferindo então maior rigidez ao compósito tornando-o menos deformável e onde, com o aumento de incorporação, essa característica tendeu a ser cada vez mais vincada no produto final piorando sucessivamente o alongamento à

rotura. Relativamente ao efeito da granulometria, o efeito do couro é muito mais atenuado quando adicionado na forma de micronizado uma vez que o efeito endurecedor é muito menor em oposição à sua adição na forma de fibras. Quanto a valores limite, todas as séries em todas as gamas de incorporação cumprem o limite de 300 % exigido para calçado diário.

#### 4.3.4.2 Dureza Shore A

A dureza Shore A foi outra das propriedades mecânicas analisadas nos compósitos. Inicialmente a dureza medida foi a dureza Shore D. Os valores foram então convertidos para dureza Shore A recorrendo à Tabela B.3 presente no Anexo B. Os resultados encontram-se representados na Figura 4.7.

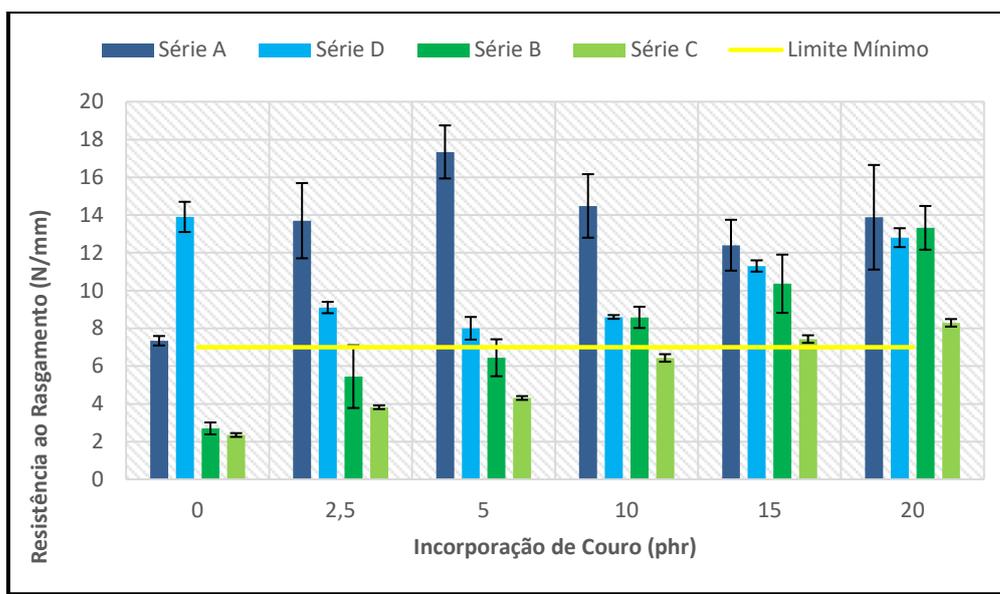


**Figura 4.7** - Gráfico Dureza Shore A em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % de sílica.

Conforme se pode constatar, a sílica não influenciou significativamente a dureza. Quanto ao efeito da adição de couro, a Figura 4.7 demonstrou um aumento gradual da dureza shore A com o aumento da incorporação para todas as séries experimentais embora não de forma expressiva. Estes resultados podem ser justificados pela maior rigidez do couro face à SBR traduzindo-se consequentemente numa maior dureza dos compósitos. Para incorporações até 10 phr, os valores para todas as séries experimentais encontram-se abaixo do valor limite de 80 shore A exigido para calçado diário.

#### 4.3.4.3 Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é uma propriedade mecânica muito importante na caracterização de polímeros sendo indicativa da integridade e durabilidade destes materiais. Nesse âmbito, esta característica mecânica foi avaliada. Os resultados encontram-se representados na Figura 4.8.



**Figura 4.8** - Gráfico de resistência ao rasgamento em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1 -2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21 % de sílica.

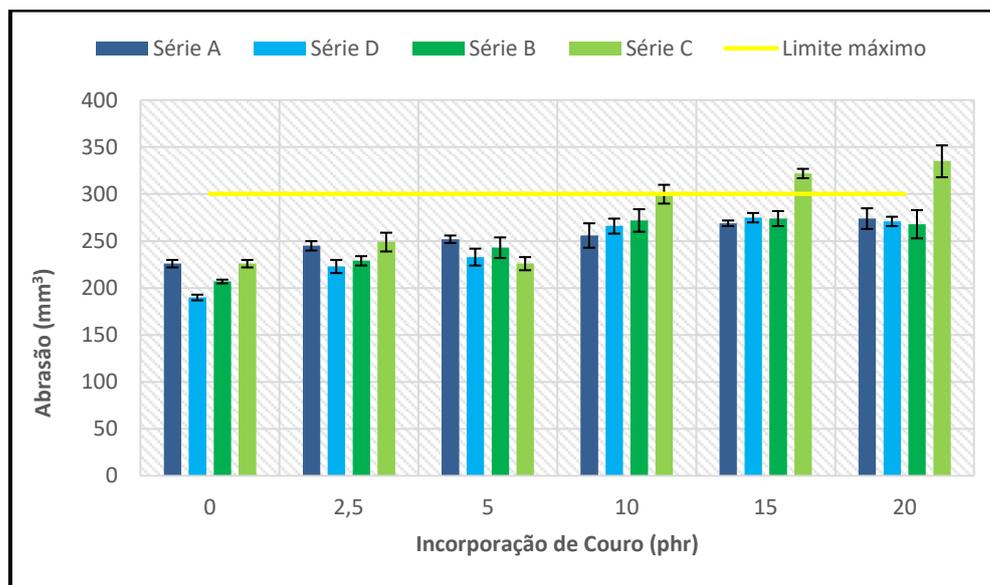
Nesta propriedade verificou-se, uma vez mais, a importância da sílica na atribuição de resistência ao compósito na medida em que a resistência ao rasgamento foi maior para incorporações em borracha com 21 % deste composto.

Quanto ao parâmetro da adição de couro, a maior resistência ao rasgamento foi observada com a adição de couro fibroso conseguindo-se obter inclusive um reforço nesta propriedade até 5 phr. Tal pode ser relacionado com a capacidade das fibras terem impedido o avanço das fraturas, aumentando a energia necessária para fraturar os compósitos. A partir de 5 phr a resistência diminuiu possivelmente devido à tendência do couro se aglomerar não se ligando convenientemente à matriz da borracha. Em oposição quando se incorpora couro micronizado, este efeito é perdido. As séries experimentais com borracha de 21 % de sílica apresentaram valores sempre acima do limite mínimo de 7 N/mm para todas as gamas de incorporação. Relativamente às séries experimentais com 12 % de sílica, as incorporações a partir de 10 phr para couro

fibroso e 15 phr para couro micronizado encontram-se acima do valor limite mínimo exigido.

#### 4.3.4.4 Resistência à Abrasão

A resistência à abrasão é a propriedade que permite que um material possa resistir ao desgaste. Uma vez que os compósitos em estudo têm como objetivo ser materiais de componentes para calçado nomeadamente solas, o *stress* mecânico a que estes materiais são sujeitos é uma constante pelo que a avaliação desta propriedade é de extrema importância. A Figura 4.9 é representativa dos resultados obtidos nessa avaliação.



**Figura 4.9** - Gráfico de abrasão em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais realizadas: A - couro de 1-2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica; D - couro micronizado e SBR com 21% de sílica.

Relativamente a esta propriedade verificou-se que para todas as séries experimentais, a resistência à abrasão diminuiu com o aumento da percentagem de incorporação de couro. Isto parece ter acontecido devido à heterogeneidade característica do compósito decorrente de uma dispersão não homogênea e da granulometria dos resíduos de couro. A ausência de dispersão completa dos resíduos de couro na matriz e a falta de ligação efetiva entre os materiais (couro e matriz) cria aglomerados de carga na superfície levando à formação de irregularidades e aumento de volume dos compósitos. O

resultado é a exposição não uniforme ao material abrasivo promovendo maior desgaste. Esta situação é adensada com o aumento da incorporação. Nessa ordem de ideias, com a adição de couro micronizado (Série D), seria expetável que esta série tivesse melhores resultados o que não se veio a verificar. Ao analisar as amostras sem incorporação observou-se que estas também apresentam alguma discrepância de resultados o que é indicativo que as borrachas utilizadas apresentaram características distintas e foram eventualmente formuladas de forma diferente. Isto pode levar a comportamentos diferentes aquando da incorporação. De salientar também os elevados valores registados para a série C que corresponde á incorporação de couro micronizado em SBR com 12 % de sílica. Esta série experimental foi aquela onde se obteve, no geral, maior perda de resistência à abrasão.

No entanto, em termos gerais, os valores mantém-se abaixo do limite de 300 mm<sup>3</sup> exigido para calçado diário. A exceção corresponde à série C onde, incorporações acima de 10 phr estão fora do valor limite exigido pelo CTCP.

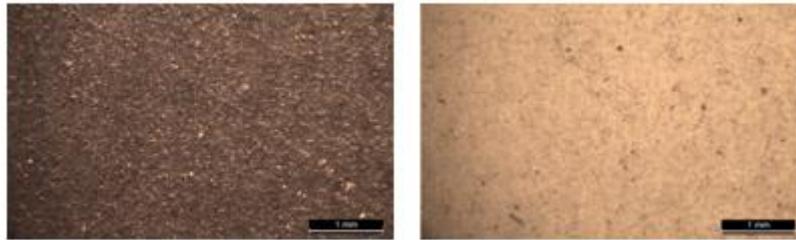
#### 4.3.5 Pigmentação

Neste estudo, outro fator avaliado foi a capacidade de pigmentar os compósitos formados pois, na produção industrial de solas para calçado, a necessidade de atribuir coloração neste tipo de componentes para satisfazer as necessidades dos potenciais clientes é uma constante. Também foi estudada a sua influência nas respetivas propriedades mecânicas. Nesse âmbito, foi tentada a pigmentação da série D para incorporação de 5 phr com óxido de titânio. O resultado foi a capacidade de pigmentar o material com obtenção de uma coloração bege esverdeado tal como demonstra a Figura 4.10, algo que não tinha sido possível obter nos compósitos das séries anteriores.



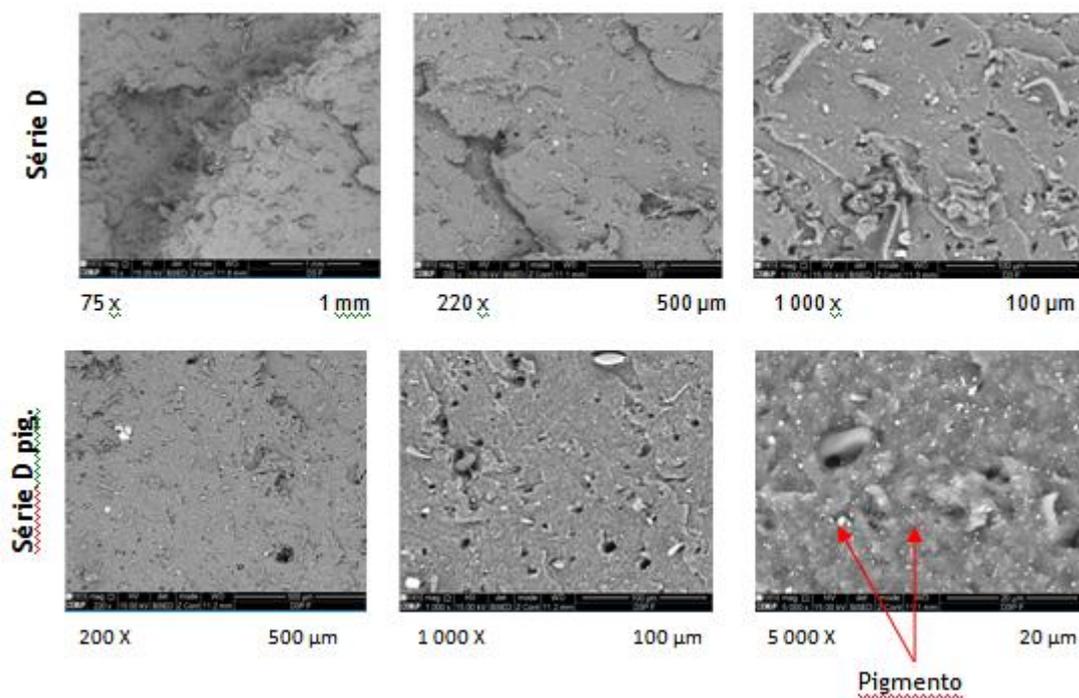
**Figura 4.10** - Comparação entre o compósito couro-borracha com couro micronizado e SBR com 21 % de sílica não pigmentado (esq.) e pigmentado (dir.) para a incorporação de 5 phr de couro.

A imagem demonstrou que, à vista desarmada, a qualidade visual dos compósitos é boa e a cor está bem distribuída não se observando as incrustações do couro. Assim, a capacidade de pigmentar o material, embora só para cores opacas não sendo provavelmente possível obter o mesmo resultado para cores translúcidas, acrescenta uma mais-valia a esta abordagem de reciclagem. Apenas quando se observa o material polimérico na lupa, é que é possível ver irregularidades na cor e pontos escuros característicos do resíduo de couro tal como demonstra a Figura 4.11.



**Figura 4.11** - Comparação do aspeto do compósito não pigmentado (esq.) e pigmentado (dir.) para a incorporação de 5 phr de couro com granulometria de 400 - 600  $\mu\text{m}$  em SBR com 21 % de sílica.

Também foi realizada uma análise de SEM que demonstrou a dispersão do pigmento na matriz (Figura 4.12, Série D pig.).



**Figura 4.12** - Imagens de SEM da placa compósito não pigmentada (superior) e pigmentada (inferior) constituídas por SBR com 21 % de sílica e incorporação de 5 phr de couro micronizado de 400 - 600  $\mu\text{m}$ .

Tabela 4.7 - Comparação das dimensões e da densidade médias entre o compósito com e sem pigmento para 5 phr de incorporação.

Referência	Espessura (mm)	Altura (mm)	Densidade (mg/cm <sup>3</sup> )
Compósito D	3,74	5,68	1,14
Compósito D pig.	3,93	5,66	1,19

Denotou-se um aumento da espessura e da densidade do compósito pigmentado. A variação destes 2 parâmetros indicou a probabilidade de ocorrência de alterações nas características mecânicas o que se veio a confirmar. Relativamente às propriedades mecânicas, a utilização de óxido de titânio permitiu uma melhoria considerável, cerca de 75 %, tal como demonstra a Figura 4.13.

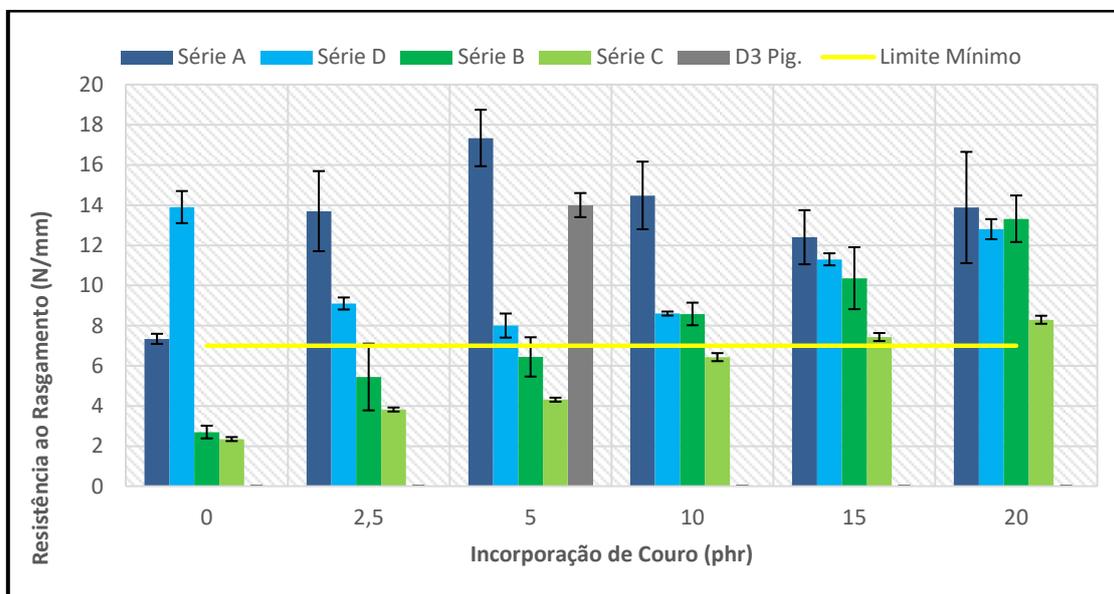


Figura 4.13 - Gráfico de resistência ao rasgamento em função da incorporação de couro para as quatro séries experimentais e para o compósito pigmentado: A - couro de 1-2 mm e SBR com 21 % sílica; B - couro de 1-2 mm e SBR com 12 % sílica; C - couro micronizado e SBR com 12 % sílica, D - couro micronizado e SBR com 21 % de sílica, D 3 Pig. - Couro micronizado para incorporação de 5 phr em SBR com 21 % de sílica pigmentado.

Quanto às restantes propriedades o pigmentado concedeu uma diminuição das propriedades mecânicas de tensão de rotura e alongamento à rotura em 5 % e 31 % em oposição ao aumento da dureza *shore A* e resistência à abrasão de 7 % e 4 % respetivamente quando comparadas com o mesmo compósito sem pigmentação. Estes resultados parecem ser provenientes do aumento de rigidez do material decorrente da adição de óxido de titânio e da boa dispersão deste na matriz. Os respetivos gráficos encontram-se representados no anexo E.

Realizando uma análise global ao processo e aos resultados obtidos, o estudo demonstrou que a metodologia é de simples aplicação e os resultados foram satisfatórios demonstrando bons indícios de aplicabilidade industrial. Contudo, um *scale-up* traz a necessidade de discutir a operação de moagem do couro, uma vez que a micronização recorrendo a um moinho de anéis vibratórios nesse tipo de escala torna-se uma operação inviável. De facto, este tipo de moinho é maioritariamente usado para materiais mais rígidos que se desagregam mais facilmente necessitando de tempos de moagem, por norma, curtos. No entanto, quando este é utilizado para micronizar couro, um material menos rígido, o tempo de moagem é muito longo e a granulometria não é uniforme. Também a quantidade que é possível moer é demasiado pequena. Uma possível solução poderá ser a utilização de um moinho “*pan mil*”. De acordo com Yuansen Liu et al. [27], os ciclos de moagem e a fricção são de tal ordem fortes que alegadamente se consegue uma desintegração grande do couro obtendo uma granulometria muito baixa e até algum grau de formação de radicais livres. Desta forma a incorporação e as ligações entre o couro e a matriz de SBR deixariam de ser somente físicas, podendo haver possibilidade de ligação química criando um compósito mais resistente. Uma outra solução seria o envio do resíduo para empresas com equipamento adequado que permita a sua micronização. Neste caso seria necessário identificar empresas prestadoras deste tipo de serviço e averiguar a possibilidade de execução desse processo neste tipo de material.

## 5. Conclusão

Neste trabalho foi estudado o efeito da quantidade incorporada de couro curtido a crómio e o efeito na sua granulometria numa base polimérica de SBR, mais frequentemente usada no fabrico de solas para calçado, com 2 teores de sílica distintos, com resultados que foram bastante positivos.

Os resultados permitiram concluir que com a diminuição do teor de sílica na SBR, a tensão de rotura, alongamento à rotura e resistência ao rasgamento diminuíram pelo que a sílica tem um papel preponderante na resistência mecânica da borracha SBR. Apesar disso, a incorporação de couro permitiu, em certa medida, compensar de forma não muito expressiva essa ausência de sílica aumentando a resistência do material nessas propriedades. Assim a substituição de sílica por couro como reforço é possível mas para pequenas reduções desse composto.

Quanto à granulometria, a incorporação de couro micronizado apresentou menor desempenho no que diz respeito à resistência ao rasgamento face à adição sob a forma de fibras. Contudo, no primeiro caso, a incorporação até 5 phr cumpriu os critérios definidos pelo CTCP para calçado de uso diário. A incorporação de 10 phr também cumpriu praticamente todos os requisitos, excetuando a dureza com um excedente a rondar os 2,5 % face ao valor máximo do critério nessa propriedade. No caso de couro fibroso, a melhor incorporação conseguida foi de 2,5 phr, incorporações superiores colocam a tensão de rotura abaixo do critério limite definido para este tipo de calçado. Outro aspeto positivo foi a capacidade de pigmentar o compósito uma vez que em âmbito industrial, atribuir cor às solas é cada vez mais uma necessidade impingida pela moda.

Com base nos resultados obtidos neste estudo pode-se concluir que a aplicação industrial desta abordagem de reciclagem dos resíduos de couro é possível embora a falta de afinidade deste com o elastómero possa ser um entrave. Também se concluiu que o couro na forma de partículas permite maior incorporação, no entanto, seria necessário avaliar a tendência custo- benefício de introduzir essa operação no processo global de produção de solas. Uma possível solução seria processar uma formulação de borracha mais específica para os compósitos couro-borracha criando uma linha própria de produção. Nesse caso, seria necessário fazer um estudo de mercado para avaliar se essa solução traria vantagens económicas. Em última análise seria interessante substituir uma ínfima parte da sílica da formulação de SBR pelo resíduo, diminuindo assim os custos diretos de produção. Também o facto de se incorporar couro na borracha, apesar de a quantidade de elastómero ser a mesma, a quantidade mássica de compósito disponível seria maior pois a mistura final teria couro e borracha e não

apenas o copolímero. Isto permitiria, para a mesma quantidade de borracha, produzir mais solas, diminuindo assim o custo de produção através da redução do custo de aquisição do material.

## 6. Trabalhos futuros

De seguida encontram-se algumas propostas de trabalhos e considerações futuras:

- Proceder à neutralização do couro para melhorar a afinidade com a borracha;
- Realizar mais ensaios em borrachas com menor teor de sílica, numa gama de redução de até 4 % para estudar a possibilidade de substituição do couro pela sílica;
- Avaliar o efeito, devido à presença de resíduos de couro nos compósitos, do tempo de vulcanização;
- Seria também vantajoso estudar qual o tipo e a formulação de borracha mais apropriada para as características do couro;
- Realizar o mesmo tipo de estudo presente neste documento para outros tipos de couro com o intuito de compreender se são mais vantajosos.



## Referências bibliográficas

- [1] Associação Portuguesa das Indústrias de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedaneos (APICCAPS) " *Facts & Numbers*". Porto, 2017.
- [2] Associação Portuguesa das Indústrias de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedaneos (APPICAPS) " *Monografia Estatística*". Portugal, 2017.
- [3] Maria, J.F., " *Valorização de Resíduos de Couro Curtido com Crómio Provenientes da Indústria do Calçado. Contribuições para a Gestão de Resíduos de Couro Curtido Com Crómio da Indústria do Calçado*". S. João da Madeira : Centro Tecnológico do Calçado de Portugal, CTCP, Junho 2012.
- [4] Figueiredo, J., Nogueira C., Pedrosa F., Guimarães, J. " *Guia Técnico Setor dos Curtumes*", *Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI)*. Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção (DMTP) : Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial , Novembro 2000.
- [5] Guimarães J, Gonçalves L. com coordenação de Figueiredo J. " *Guia Técnico Setor do Calçado*". *Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI)*. Departamento de Materiais e Tecnologias de Produção (DMTP) : Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial . Portugal, Novembro 2000.
- [6] Decreto-lei nº 73/2011 de 17 de junho do Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Diário da República, 1ª Série- Nº 116 (2011). Acedido a 20 Fev. 2018. Disponível em [www.dre.pt](http://www.dre.pt).
- [7] Centro Tecnológico das Industrias do Couro (CTIC) " *Definição das principais áreas de inovação sectoriais - setor dos curtumes*". Outubro, 2010.
- [8] Sousa A, " *Considerações sobre o couro*". Centro Tecnológico das Indústrias do Couro (CTIC). Março, 2015. Acedido a 3 de Março, 2018. Disponível em [www.ctic.pt](http://www.ctic.pt).
- [9] Crispim F, Galão J., Silva N., Coordenação de Martinho A. " *Manual de boas práticas para o Setor de Curtumes*". Centro Tecnológico das Industrias do Couro (CTIC). Alcanena, junho de 2015.
- [10] Pinho, Sílvia, " *Oxidação Sob Pressão de Águas de Cabine de Pintura Da Indústria De Calçado*". Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Dissertação, 2000.
- [11] Pereira, C. " *O sucesso da indústria portuguesa de calçado- case study*". Faculdade de Ciências da Economia e da Empresa da Universidade Lusíada de Lisboa. Dissertação, Set.2015.
- [12] APPICAPS; " *Foorture 2020*"- Plano estratégico Cluster do calçado. Ano 2015

- [13] Ferreira, M.J, “*Contributions to improve chromium tanned leather wastes management*”. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Dissertação, Porto 2011.
- [14] Marcelo, Fábio E., “*Processo produtivo dos Calçados*”. Acedido em 5 Mar, 2018. Disponível em <http://www.ebah.pt/content/ABAAAANf8AB/processo-produtivo-dos-calçados>.
- [15] K. Chronska, A. Przepiorkowska “*Buffing dust as a filler of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and butadiene-acrylonitrile rubber*”. Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 348-355, Poland.
- [16] Shoulders, M.D., Raines R.T. “*Collagen Structure and stability*”. NIH Public Access, EUA, Março., 2010.
- [17] CTIC, “*A curtimenta do couro*”. Acedido a 3 de Março de 2018. Disponível em [www.ctcp.pt](http://www.ctcp.pt).
- [18] Santos R.J., Agostini D., Flavio C. Cabrera et al. “*Recycling Leather Waste: Preparing and Studying on the Microstructure, Mechanical, and Rheological Properties of Leather Waste/Rubber Composite*”. Faculdade de Ciências e Tecnologia, UNESP Universidade Estadual Paulista, CP 467, 19060-080, Presidente Prudente, SP, Brazil, 2015.
- [19] Curtumes FonteVelha, Curtimento vegetal. Acedido a 16 de Mar, 2018. Disponível em [www.fontevelha.com](http://www.fontevelha.com).
- [20] Leather dictionary, All about leather. Acedido a 16 de Mar, 2018. Disponível em [www.leather-dictionary.com](http://www.leather-dictionary.com).
- [21] Onlineleather, Couro bovino wetblue. Acedido a 16 de Mar, 2018. Disponível em [www.onlineleather.com.br](http://www.onlineleather.com.br).
- [22] Rubberpedia, Borrachas de butadieno estireno. Acedido a 24 de Mar,2018. Disponível em [www.rubberpedia.com](http://www.rubberpedia.com).
- [23] Ciência e Tecnologia da Borracha, Borracha de Estireno Butadieno (SBR). Acedido a 24 de Mar., 2018. Disponível em [www.ctborracha.com](http://www.ctborracha.com).
- [24] Elastotec Indústria e Comércio de artefactos de borracha LTDA; “*Estireno Butadieno: características, compostos e aplicações*”, Brasil. Acedido a 25 de Mar. Disponível em [www.elastotec.com.br](http://www.elastotec.com.br).
- [25] Marbone Química, Borracha SBR 1723. Acedido em 24 de Mar,2018. Disponível em [www.marbonequimica.com.br](http://www.marbonequimica.com.br).

- [26] N. Natchimuthu, Ganga Radhakrishnan, K. Palanivel, K. Ramamurthy & J. S. Anand, Vulcanization Characteristics and Mechanical Properties of Nitrile Rubber Filled with Short Leather Fibres , *Polymer International* 33 (1994) 329-333, India, 1993.
- [27] Liu Y., Wang Q. and Li L “*Reuse of leather shavings as a reinforcing filler for poly (vinyl alcohol)*” *Journal of Thermoplastic Composite Materials* 2016, Vol. 29(3) 327-343.
- [28] Arini S. A., Iranmehr H. R., “*Using of Leather Fibers as an Additive in Elastomeric Compounds: Its Effect on Curing Behavior and Physico-Mechanical Properties*”. Published in Wiley InterScience, junho de 2018, Iran.
- [29] Ferreira, M.,J.; Freitas, F. “*The Effect of Leather Fibers on the Properties of Rubber-Leather Composites*”, Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (Portuguese Footwear Technological Centre), São João da Madeira, Portugal.
- [30] FERREIRA, M.,J,Almeia F. Freitas F. “*Formulation and Characterization of Leather and Rubber Wastes Composites*”. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (Portuguese Footwear Technological Centre), CTCP, Society of Plastics Engineers,2011.
- [31] APHA- American Public Health Association. (1998). *Standard Methods for de examination of water and wastewater (20<sup>th</sup> edn)*. American Public Health Association, Washington DC.
- [32] A. Przepiorkowska, K. Chronska , M. Zaborski, “*Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber*”.*Journal of Hazardous Materials*, Poland, 2006.
- [33] El-Sabbagh S. H., Mohamed Ola A. “*Recycling of Chrome-Tanned Leather Waste in Acrylonitrile Butadiene Rubber*”. Polymer and Pigments Department. Published in Wiley Online Library, 2011.
- [34] Ravichandran K., Natchimuthu N., “*Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles*”. *Polymer International, Polym Int* 54:553-559 (2005).
- [35] Sizeland K.H., Edmonds R.L., Basil-Jones M. M. et all. “*Changes to Collagen Structure during Leather Processing*”. Published in *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- [36] Yantaboot K., Amornsakchai T. “*Effect of mastication time on the low strain properties of short pineapple leaf fiber reinforced natural rubber composites*”. *Polymer testing*, Elsevier 2016.
- [37] Jacob M., Francis B. et al. “*The Effect of Silane Coupling Agents on the Viscoelastic Properties of Rubber Biocomposites*”. *Macromolecular Materials and Engeneering*, India, 2006.

- [38] Zhang W., Leonov A. I. “*Study of Filler-Filler and Filler-Rubber Interactions in Silica-Filled Compounds*”, 2000.
- [39] Liliana Pereira, “*Manual de utilização/procedimento do analisador de carbono orgânico total TOC-L<sub>CPH/CPN</sub>*”. Janeiro de 2016
- [40] Mechanical Rubber, Durometer Conversion Chat, Acedido em 20 de Mar. Acesso disponível em [www.mechanicalrubber.com](http://www.mechanicalrubber.com).

## **Anexo A - Ensaio de caracterização química: Procedimentos experimentais**

### **Teor de humidade**

Foram pesadas 2 g de amostra de couro curtido a crómio com acabamento e inserida numa Placa de Petri previamente pesada, a amostra posteriormente foi seca a 105 °C durante 18 h. Ao fim desse tempo, a amostra foi retirada e colocada no exsiccador por um período de 20 minutos. Ao fim dos 20 minutos foi novamente pesada e calculou-se o teor de humidade.



Figura A.1 - Estufa utilizada na secagem das amostras de couro.

### **Teor de cinzas**

Foram pesadas 2 g de amostra e colocadas em cadinhos de porcelana previamente pesados, as amostras foram queimadas numa mufla à temperatura de 550 °C durante 30 minutos. Ao fim desse tempo desligou-se o aparelho e as amostras ficaram a arrefecer por um período de 24 h tendo sido posteriormente pesadas e o teor em cinzas calculado.

### **Ensaio de Lixiviação**

Foi pesada uma amostra de 100 g de couro curtido a crómio com acabamento e inserida num frasco de polietileno de 2 L. Adicionou-se 1 L de água destilada à amostra colocando-se o frasco num agitador a 60 rpm durante 24 h. No final das 24 h o eluato resultante foi filtrado e dividido em 2 frascos, um para caracterização de metais e o outro para caracterização dos restantes parâmetros. Os eluatos foram posteriormente

preservados e armazenados no frigorífico, a amostra para caracterização de metais foi acidificada a pH=2.

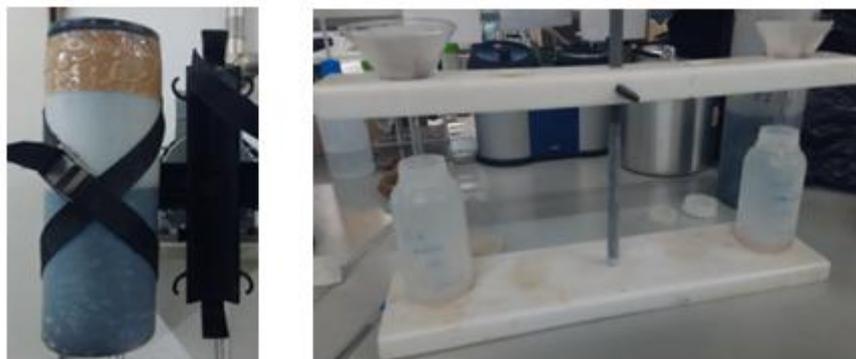


Figura A.2 - Processo de lixiviação (esq.) e filtração do eluato resultante da lixiviação (dir.).

### Ensaio de digestão ácida

Pesou-se cerca de 1 g de couro para um balão de kjeldahl e adicionou-se 10 ml de solução de água-régia numa razão de 1:3 (v/v), uma parte de ácido nítrico e três partes de ácido clorídrico. Os balões foram colocados num banho de água destilada a 90 °C durante 3 h, após a digestão as soluções foram filtradas para balões de 25 ml e adicionada água destilada até perfazer esse volume de 25 ml. A adição de água destilada foi necessária para se saber o volume exato de solução digerida. Os ensaios foram realizados em duplicado.



Figura A.3 - Digestão da amostra, em duplicado, (esq.) e frascos contendo a solução de digestão.

## pH - Método eletrométrico



**Figura A.4** - Medidor de pH VWR pHenomenal.

O pH foi determinado no eluato resultante do ensaio de lixiviação. Mergulhou-se o eletrodo no eluato agitando sempre para se obter uma constante homogeneização e aguardou-se que este estabilizasse. Repetiu-se o processo para as restantes soluções sendo necessário lavar a célula do eletrodo para não haver interferência e portanto erros de medição.

## Condutividade

A condutividade foi determinada nos frascos contendo o eluato resultante do ensaio de lixiviação. Mergulhou-se o eletrodo no eluato e aguardou-se que este estabilizasse para o valor de voltagem. Repetiu-se o processo para o segundo frasco de eluato sendo necessário lavar a célula do eletrodo para não haver interferência e, portanto, erros de medição.



**Figura A.5** - Medidor de condutividade Testo 252.

## Determinação de cloretos

Colocou-se 50 ml de eluato num balão de Erlenmeyer e adicionou-se 20 gotas de solução indicadora de dicromato de potássio ficando, a solução, com uma cor amarela. A amostra foi titulada com uma solução de nitrato de prata de 0,1 M até o aparecimento de uma coloração castanha na solução. Mediu-se o volume de nitrato de prata que se gastou e em paralelo realizou-se um ensaio em branco.



Figura A.6 - Amostra e o branco após o ensaio de titulação.

## Determinação de nitratos

### Reagentes

Solução de  $KNO_3$  - Secou-se nitrato de potássio na estufa a 105 °C durante 24 h e posteriormente pesou-se 1 g que foi adicionado a 1 L de água destilada.

Solução intermédia de nitrato (usada no padrão dos ensaios) - Adicionou-se 25 ml da solução de  $KNO_3$  a 500 ml de água destilada.

Na determinação de nitratos foram preparados os seguintes padrões: 0,2, 5, 10, 20 e 50 mg/L a partir de uma solução de nitrato de potássio com concentração de 50 mg/L. Foram pipetados 5 ml de eluato e o mesmo volume de padrões para gobelés adicionando-se, posteriormente, 1 ml de brucina e 10 ml de  $H_2SO_4$  deixando-se repousar durante 10 minutos. Posteriormente adicionou-se 10 ml de água destilada a todos os gobelés e deixou-se a repousar mais 30 minutos em local resguardado da luz. No final mediu-se a absorvância dos padrões e do eluato num espectrofotômetro UVmini-1240 no

comprimento de onda de 410 nm. Após a leitura da absorvância dos padrões fez-se a reta de calibração utilizada para determinar o teor de nitratos nas amostras.



Figura A.7 - Espectrofotômetro UVmini-1240 (esq.), soluções padrão e amostras utilizadas na determinação de nitratos (dir.).

## **Determinação de fenóis**

### **Preparação das soluções**

Hidróxido de Sódio (NH<sub>4</sub>OH) 0,5 N - Diluiu-se 35 ml de solução concentrada de NH<sub>4</sub>OH em 1 L de água desionizada;

Solução Tampão de fosfato - Dissolveu-se 104,5 g de hidrogenofosfato de potássio (K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>) e 72,3 g de di-hidrogenofosfato de potássio (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) em 1 L de água destilada e ajustou-se o pH para 6,8.

Solução de 4-Aminoantipirina - Dissolveu-se 2,0 g de 4-aminoantipirina e perpez-se um volume de 10 ml com água destilada;

Solução de ferrocianeto de potássio (K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>) - Dissolveu-se 8,0 g de ferrocianeto de potássio e perpez-se o volume até 100 ml. Esta solução deve ser mantida sem contacto com a luz.

Solução padrão de fenol 0,1 mg/L - Pesou-se 0,1 mg de fenol, dissolveu-se em água destilada e perpez-se o volume até 1 L.

### **Procedimento experimental**

Na determinação de fenóis foram usados os seguintes padrões: 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0 e 2,5 ml de solução padrão de fenol de 0,1 mg/L perfazendo o volume para 50 ml com água destilada. Foram pipetados 5 ml de amostra perfazendo um volume de 50 ml com água destilada. Aos padrões e à amostra adicionou-se 1,25 ml de solução de hidróxido de sódio, 2,5 ml de solução tampão de fosfato para ajustar pH=7,9±0,1, 0,5 ml de solução de 4-aminoantipirina, após agitação adicionou-se 0,5 ml de uma solução de

ferrocianeto de potássio com nova agitação e deixou-se repousar durante 15 minutos. No final a absorvância foi lida no espectrofotómetro UVmini-1240 para um comprimento de onda de 500 nm. A quantidade de fenol foi calculada diretamente através da reta de calibração construída com os padrões tendo em consideração a diluição de 10 x necessária para analisar as amostras.



**Figura A.8** - Padrões de fenol utilizados na reta de calibração (esq.) e amostra de eluato de couro curtido a crómio com acabamento (dir.).

## **Determinação de sulfatos**

### **Preparação dos reagentes**

Solução de cloreto de bário - Dissolveu-se 10 g de  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 100 ml de água destilada

Solução de nitrato de prata - Dissolveu-se 8,5 g de  $\text{AgNO}_3$  e adicionou-se 0,5 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado em 500 ml de água destilada;

### **Procedimento experimental**

Pipetou-se 50 ml de amostra para um gobelé de 250 ml perfazendo o volume com água destilada e ajustou-se o pH para valores entre 4,5 e 5,0 utilizando uma solução de hidróxido de sódio 1,0 M. Aqueceu-se a solução até à ebulição e adicionou-se lentamente a solução de cloreto de bário em excesso até precipitar. Após precipitação, a amostra foi digerida a 85 °C durante 12 horas. Ao fim das 12 horas o precipitado foi filtrado com 2 papéis de filtro de filtração lenta e isentos de cinzas, o precipitado foi lavado com pequenos volumes de água quente até que as águas de lavagem não apresentassem cloretos. O papel de filtro foi seco, pesado e introduzido num cadinho de porcelana e calcinado a 850 °C durante 1 hora. No final da calcinação, o conteúdo do cadinho foi deixado a arrefecer dentro da mufla durante a noite e depois pesado o filtro. O teor de sulfatos foi determinado com base na seguinte equação;

$$mg SO_4^{2-} = \frac{mgBASO_4 \times 411.6}{ml amostra}$$



Figura A.9 - Mufla utilizada no ensaio (esq.) e amostra após calcinação (dir.).

## Determinação de amónia

### Preparação dos reagentes

Solução de cloreto de sódio - dissolveu-se 3,819 g de  $NH_4Cl$  anídrico em água e fez-se o volume de 1 L.

### Procedimento experimental

Prepararam-se soluções padrão de concentração 1000, 100, 10, 1 e 0,1 mg  $NH_3-N/L$  a partir de uma solução padrão de cloreto de sódio. Foram adicionados 100 ml de cada solução padrão num gobelé de 150 ml e o eletrodo foi mergulhado no padrão de concentração mais baixo utilizando um agitador magnético a uma velocidade de agitação o mais baixa possível para evitar perdas de amónia na solução. Adicionou-se solução de hidróxido de sódio 10 N para elevar o pH acima de 11 para passar a amónia a amoníaco e leu-se a voltagem. Repetiu-se o processo para todos os padrões e obteve-se a reta de calibração do eletrodo. Repetiu-se o mesmo procedimento para a amostra. Com base na equação da reta determinou-se a quantidade de amoníaco presente na solução.

### Reação química



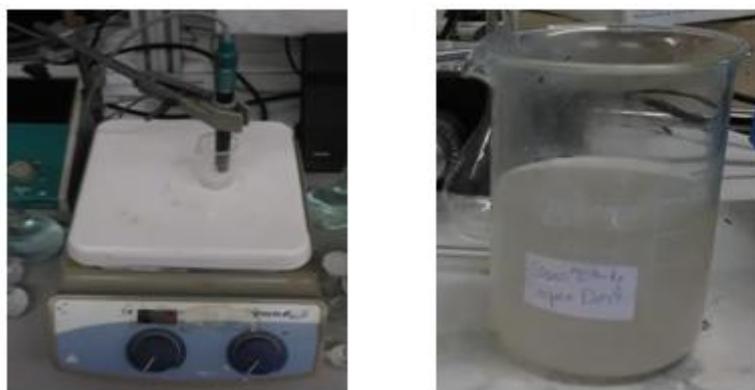


Figura A.10 - Eléctrodo seletivo VWR (esq.) e amostra de eluato analisada (dir.).

### **Carbono orgânico total (COT) - Método de combustão a alta temperatura**

A análise de carbono orgânico total foi realizada no equipamento Shimadzu TOC-<sub>LCPH/CPN</sub> através da diferença entre o carbono total (TC) e o carbono inorgânico (IC). Os padrões de TC, foram injetados numa câmara de combustão a uma temperatura de 720 °C oxidando o carbono orgânico a CO<sub>2</sub>. O CO<sub>2</sub> foi arrastado por ar K e medido num detetor de infravermelho. Quanto aos padrões de IC estes também foram injetados na câmara de combustão e acidificados com HCl por forma a diminuir o pH para valores inferiores a 3 levando à oxidação apenas do carbono inorgânico a CO<sub>2</sub>.

Por último, a amostra de eluato de couro, previamente filtrada com auxílio de um sistema de vácuo, foi injetada na câmara de combustão e medidos os parâmetros de TC e IC tendo sido necessário fazer uma diluição de 10 x. O volume de injeção dos padrões e da amostra foi de 50 µL.



Figura A.11 - Aparelho utilizado na determinação de COT: Shimadzu TOC-<sub>LCPH/CPN</sub> [39].

## Análise de metais

A quantificação dos metais foi realizada num espectrómetro de absorção atómica (EAA) UNICAM 969. Os ensaios foram realizados para o eluato e para os duplicados de digestão. Para determinação de alguns metais, as amostras encontravam-se muito concentradas obtendo-se resultados fora da gama da reta de calibração. A diluição foi necessária para análise dos seguintes metais:

- Ferro - 10 x para a digestão;
- Crómio total - 20 x para eluato e 200 x para a digestão.



Figura A.12 - Espectrómetro de absorção atómica UNICAM 969.



## Anexo B- Ensaio de caracterização mecânica: Procedimentos experimentais

### Ensaio de tração

Extraíu-se 5 provetes de cada uma das amostras das placas compósitas medindo a espessura de cada provete em três pontos dentro da zona útil e calculou-se a média aritmética. Prendeu-se a parte mais larga do provete nas garras do dinamómetro colocando-o em movimento com velocidade de 100 mm/min e célula de carga de 5 KN. O ensaio decorreu até à rotura do provete, repetiu-se o processo para todos os provetes. A partir dos dados obtidos e após respetivo tratamento produziu-se gráficos de tensão máxima de rotura e alongamento máximo à rotura.



Figura B.1 - Dinamómetro de tração Shimadzu.

### Ensaio de dureza Shore D

Extraíu-se, das placas compósitas, provetes com dimensões de 5 cm x 5 cm e fez-se a marcação do centro do provete e outros 4 pontos a 1,25 cm desse centro. Mediu-se a dureza máxima nesses pontos sendo o resultado a média dessas medições. Converteu-se os valores obtidos para dureza *Shore A* utilizando uma tabela de conversão de durezas.



Figura B.2 - Equipamento de dureza Shore D Sauter HDD 100-1

Type	Extra Soft / Soft (Chewing Gum)			Medium Soft (Pencil Eraser)			Medium Hard (Windshield Wiper Blade)						Hard (Skate Wheel)			Extra Hard (Bowling Ball)			
<b>Shore A</b> Rubber, Soft Plastic & Polyurethane	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100
<b>Shore B**</b> Rigid Rubber			6	12	17	22	27	32	37	42	47	51	56	62	66	71	76	81	85
<b>Shore C**</b> Rubber & Plastic					9	12	14	17	20	24	28	32	37	42	47	52	59	70	77
<b>Shore D</b> Hard Rubber & Plastic					6	7	8	10	12	14	16	19	22	25	29	33	39	46	58
<b>Shore O**</b> Soft Rubber	8	14	21	28	35	42	48	53	57	61	65	69	72	75	79	84			

Figura B.3 - Tabela de conversão de durezas usada na conversão de Shore D para Shore A [40].

## Anexo C- Retas de calibração obtidas nos ensaios de caracterização química.

### Nitratos

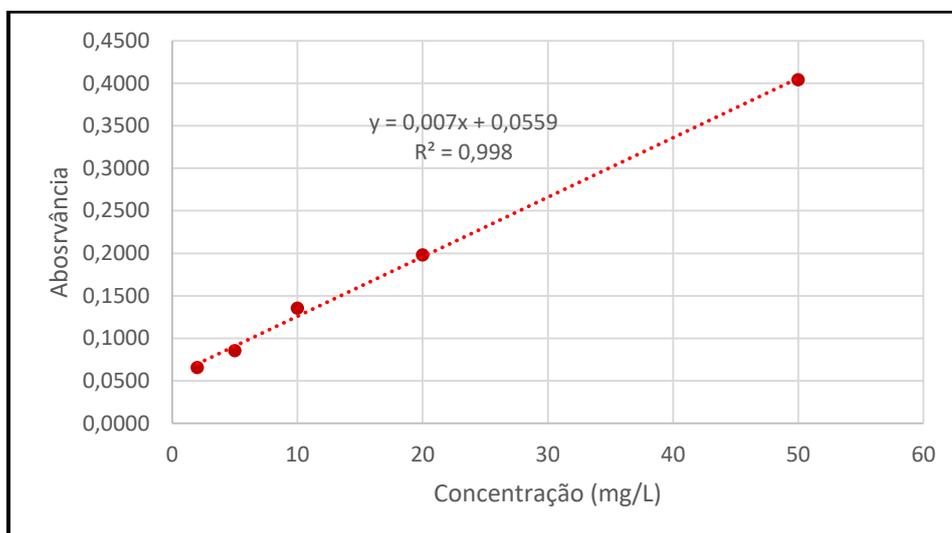


Figura C.1 - Retas de calibração utilizada para determinação de nitratos no eluato.

### Fenóis

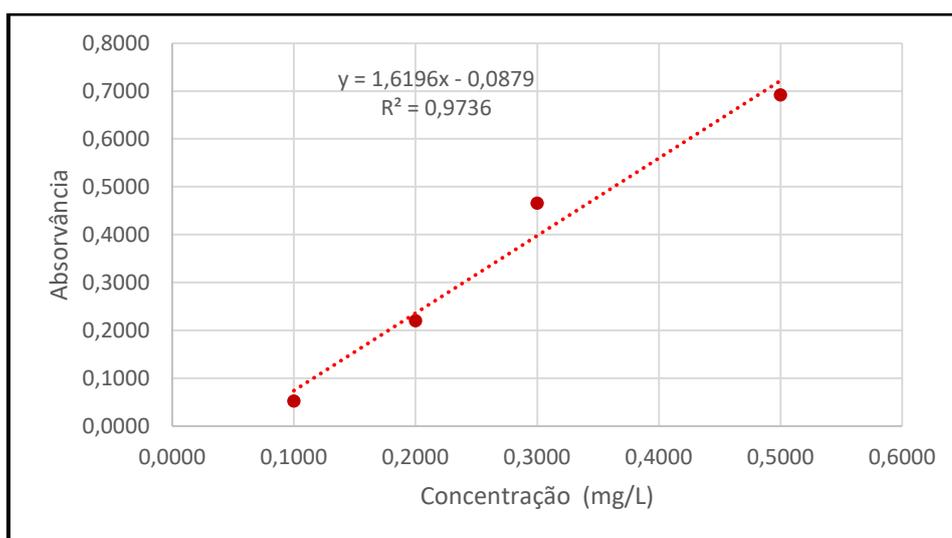


Figura C.2 - Retas de calibração utilizada para determinação de fenóis no eluato.

## Amoníaco

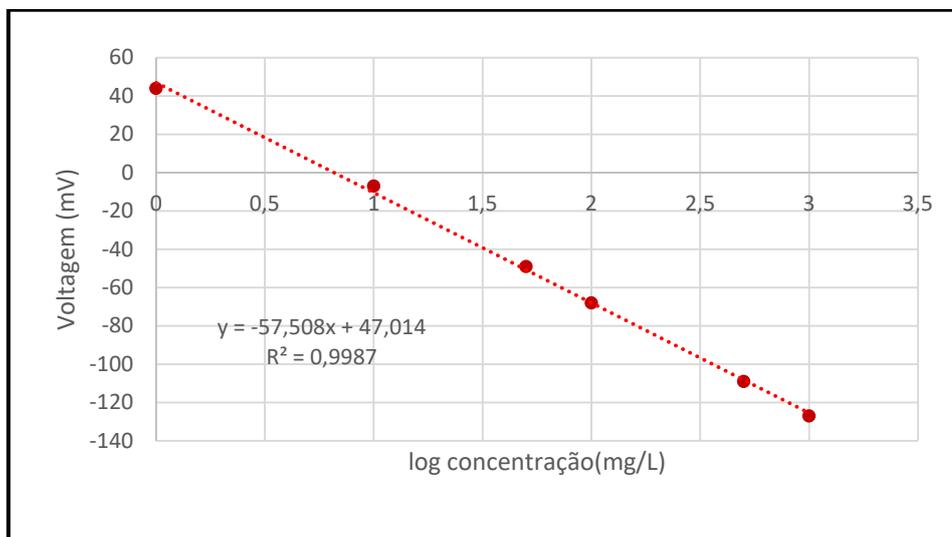


Figura C.3 - Retas de calibração do elemento amoníaco.

## Alumínio

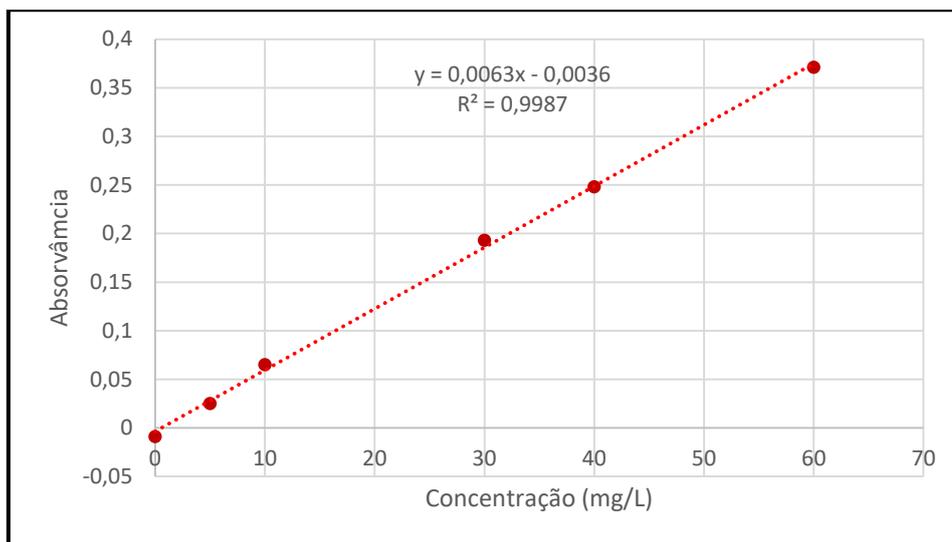


Figura C.4 - Retas de calibração do elemento alumínio.

## Chumbo

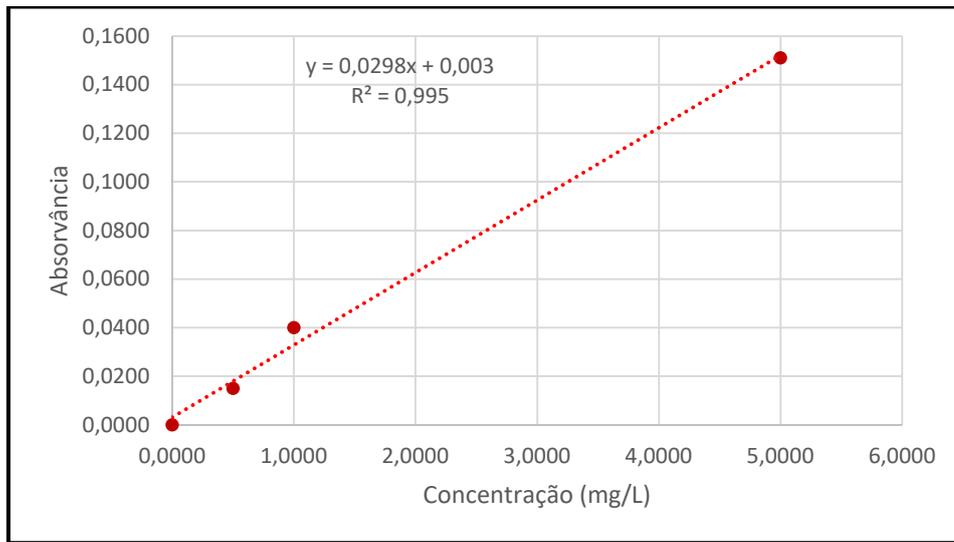


Figura C.5 - Reta de calibração do elemento chumbo.

## Cobre

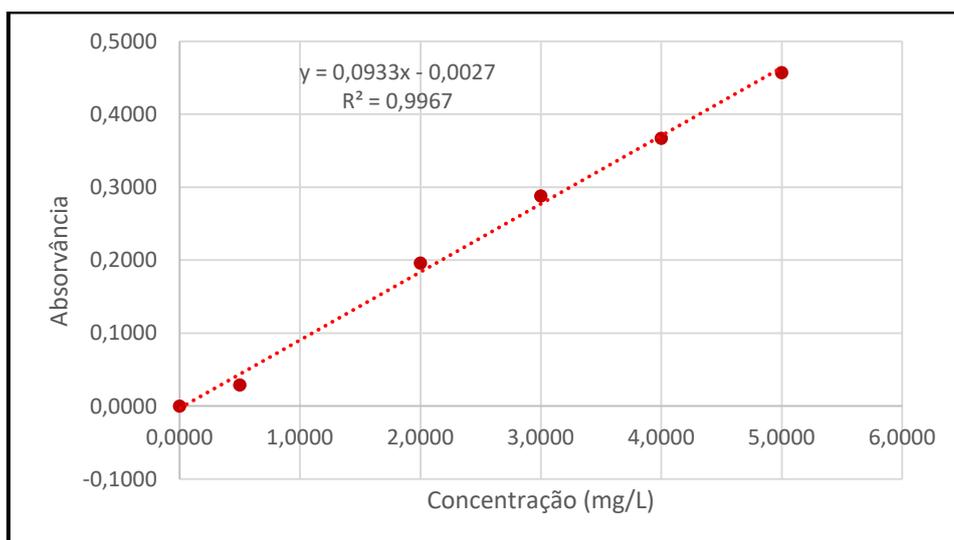


Figura C.6 - Reta de calibração do elemento cobre.

## Crómio total

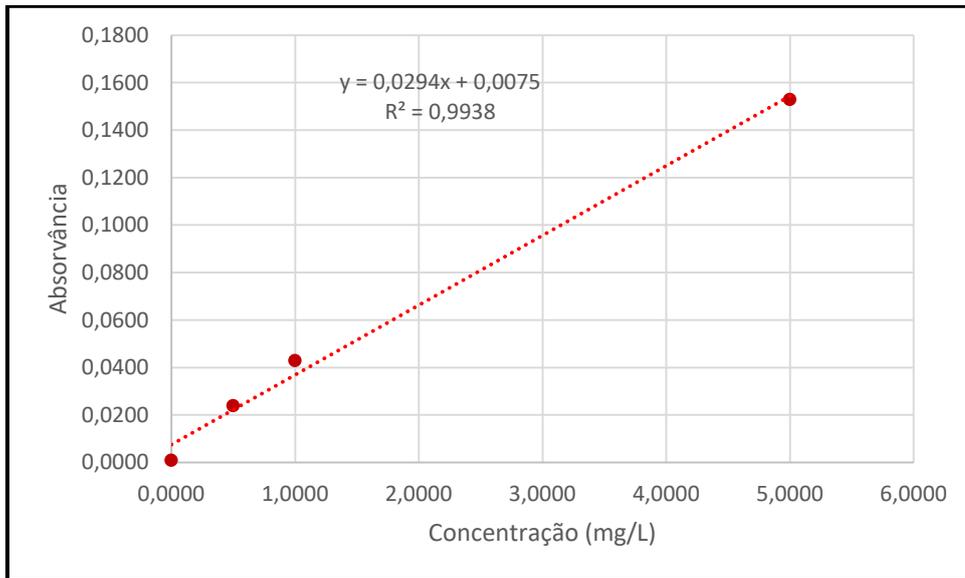


Figura C.7 - Reta de calibração do elemento crómio total.

## Ferro

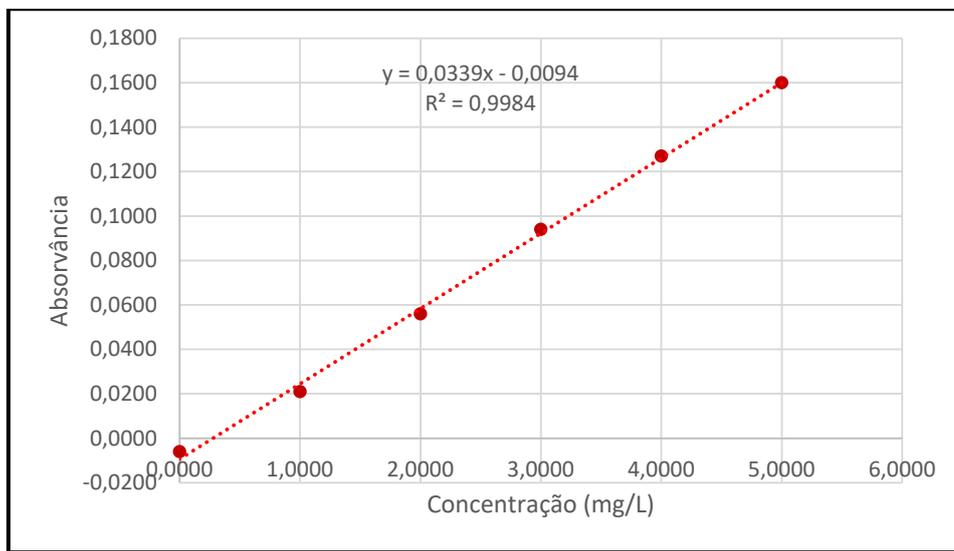


Figura C.8 - reta de calibração do elemento ferro.

## Níquel

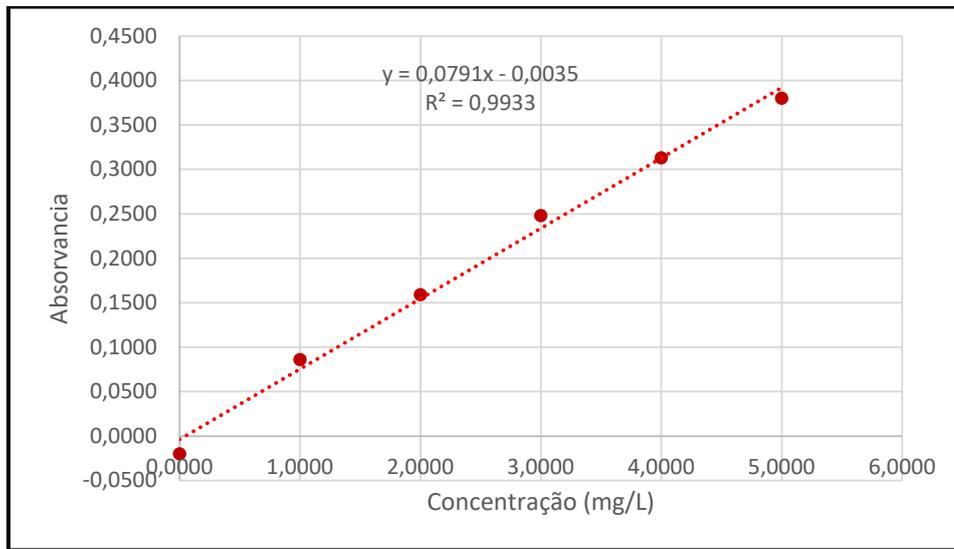


Figura C.9 - Reta de calibração do elemento Níquel.

## Zinco

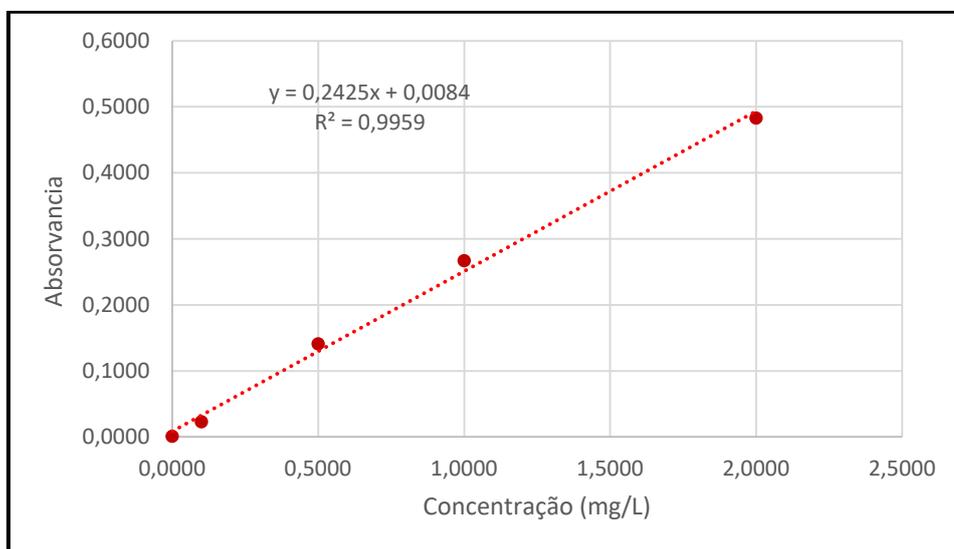


Figura C.10 - Reta de calibração do elemento zinco.

## Silício

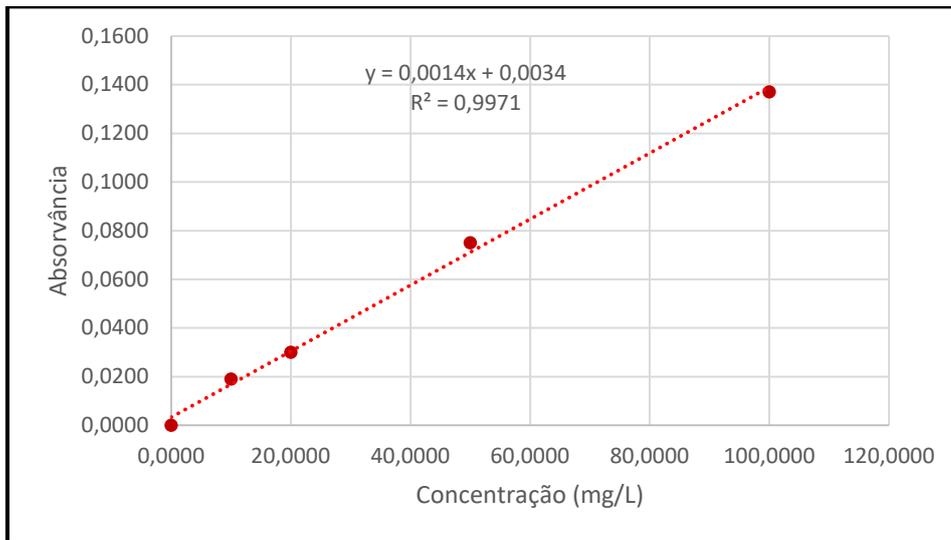


Figura C.11 - Reta de calibração do elemento silício.

## Anexo D- Exemplos de cálculo

### Ensaio Químicos

#### Teor de humidade

1. Massa amostra inicial = 2,003 g
2. Massa total antes da estufa = 51,214 g
3. Massa total após estufa = 51,050 g
4. Massa de água = 51,214 - 51,050 = 0,164 g
5. Massa de amostra seca = 2,003 - 0,164 = 1,839 g
6.  $\% \text{ Massa seca} = \frac{1,839 \times 100}{2,003} = 91,831 \%$
7.  $\% \text{ Humidade} = 100 \% - 91,831 \% = 8,17 \%$

#### Teor de Cinzas

- Massa de amostra inicial = 2,0092 g
- Massa total após mufla = 29,8566 g
- Massa de amostra final = (29,7204 + 2,0092) - 29,8566 = 1,8730 g
- Massa de cinzas = 2,0092 - 1,8730 = 0,1362 g

$$\% \text{Cinzas} = \frac{0,1362}{2,0092} \times 100 = 6,78 \%$$

#### Teor de sulfatos

$$\text{mg } SO_4^{2-} = \frac{\text{mg } BaSO_4 \times 411,6}{\text{ml amostra}}$$

- Massa do filtro = 0,6157 g
- Massa cadinho + massa filtro + precipitado = 31,3044 g
- Precipitado + papel de filtro = 31,3044 - 29,7187 = 1,5857 g
- Massa precipitado antes de ir á mufla = 1,5857 - 0,6157 = 0,9700 g
- Cadinho + precipitado depois de ir a mufla = 29,7758 g
- Precipitado final = 29,7758 - 29,7187 = 0,0571 g

$$SO_4^{2-} = \frac{0,0571 \times 411,6}{50} \times 1000 = 47,01 \text{ mg}$$

## Parâmetros de caracterização físico-química do eluato

### Exemplo: cloretos

Figura D.1 - Dados para determinação do teor de cloretos na amostra de eluato.

Couro curtido a crómio com acabamento	
Massa de cloretos (mg)	28,36
Massa da amostra de couro (g)	100,0
Massa de couro base de cálculo (kg)	1,000
% Humidade	8,17%
Massa de couro base seca (kg)	0,092
Massa cloretos (mg/Kg)	308,3

Massa de couro base seca =  $28,36 - (28,36 \times 0,0817) = 91,83 \text{ g} \times 0,001 = 0,092 \text{ g}$

$$\text{Massa cloretos para 1 kg de couro} = \frac{1 \times 28,36}{0,092} = 308,3 \frac{\text{mg}}{\text{kg}}$$

Os restantes parâmetros de caracterização do eluato são calculados da mesma forma.

## Parâmetros de caracterização química para o digerido

### Exemplo: crómio total

O ensaio foi realizado em duplicado partindo de duas amostras de couro com massas de 1,0326 g e 1,0222 g designadas por amostra 1 e amostra 2 respetivamente.

Figura D.2 - Dados para determinação do teor de crómio total na amostra de digestão.

Digestão		
	Amostra 1	Amostra 2
Concentração Crómio total, EAA (mg/L)	683,7	717,7
Volume solução de digestão (ml)	25,00	25,00
Volume de água (ml)	1000	1000
Massa de crómio para 25 ml (mg)	17,09	17,94
Massa de crómio total base húmida (g)	1,0326	1,0222
% Humidade	8,17	8,17
Massa de crómio total em base seca (Kg)	0,00095	0,00094
Concentração crómio total em base seca (mg/Kg)	$1,799 \times 10^4$	$1,909 \times 10^4$

Relativamente á amostra 1:

$$\text{Massa crómio total para 25 ml} = \frac{683,7 \times 25,00}{1000}$$

$$\text{Massa crómio total base seca} = [1,0326 - (1,0326 \times 0,0817)] \times 0,001$$

$$\text{Concentração crómio total base seca} = \frac{17,09 \times 1}{0,00095}$$

## Ensaio mecânicos

### Tensão máxima e alongamento á rotura

Figura D.3 - Parâmetros e resultados do ensaio de tração.

Parâmetro	Valor
Força máxima (Mpa)	198,2
Alongamento máximo (mm)	407,9
Zona útil inicial (mm)	25,00
Zona útil final (mm)	432,9
Espessura provete (mm)	3,710
Altura do provete (mm)	5,560
Área secção útil (mm <sup>2</sup> )	20,63
Tensão de rotura máxima (N/mm)	9,608
Deformação máxima (%)	1632

Os valores da força de rotura e alongamento à rotura máximos foram retirados diretamente do *software* do equipamento de tração. A espessura e a altura do provete apresentadas representam as médias respetivas efetuadas através da medição dos dois parâmetros em 3 pontos marcados previamente dentro da zona útil. Por sua vez, com estes dados, foi calculada a área da secção útil do provete, a tensão de rotura máxima e a deformação máxima recorrendo, respetivamente, às equações abaixo apresentadas.

### Equações utilizadas

$$\text{Area secção útil} = \text{Espessura provete} \times \text{Altura do provete}$$

$$\text{Tensão de rotura máxima} = \frac{\text{Força}_{\text{máx}}}{\text{Area secção útil}}$$

$$\text{Deformação máxima} = \frac{\text{Zona útil}_{\text{final}} - \text{Zona útil}_{\text{inicial}}}{\text{Zona útil}_{\text{inicial}}} \times 100$$

Os parâmetros foram calculados para cada um dos 5 provetes e posteriormente fez-se a média dos valores e os respetivos desvios-padrão sendo essa informação a que consta

nos gráficos da seção resultados e discussão. O mesmo procedimento foi realizado para todas as placas compósitas formadas.

### Dureza Shore A

A dureza analisada inicialmente é a dureza *Shore D* e posteriormente convertida em dureza *Shore A*. O exemplo apresentado corresponde ao compósito com incorporação de 10 phr de couro de 1 mm em borracha com 21 % Sílica.

Figura D.4 - Valores de dureza *Shore D* e respectiva conversão para dureza *Shore A*.

Ensaio	Dureza Shore D	Dureza Shore A
10 phr	27,2	78
	27	78
	30,6	82
	26	76
	30,9	82
Média	28,3	79
Desv.padrão	-	2,8

A conversão de dureza *Shore D* para dureza *Shore A* foi feita recorrendo à tabela de conversão de durezas apresentada no anexo B sendo que, para valores intermédios, foi necessário fazer interpolação utilizando a equação abaixo descrita.

Figura D.5 - Excerto da tabela de conversões de dureza.

Dureza Shore D	Dureza Shore A
25	75
29	80
33	85

$$y = y_0 + (y_1 - y_0) \times \frac{x - x_0}{x_1 - x_0}$$

Um exemplo de aplicação é o representado no cálculo seguinte.

$$y = 75 + (80 - 75) \times \frac{27,2 - 25}{29 - 25} = 78$$

## Anexo E- Propriedades mecânicas do compósito pigmentado

### Tensão de rotura

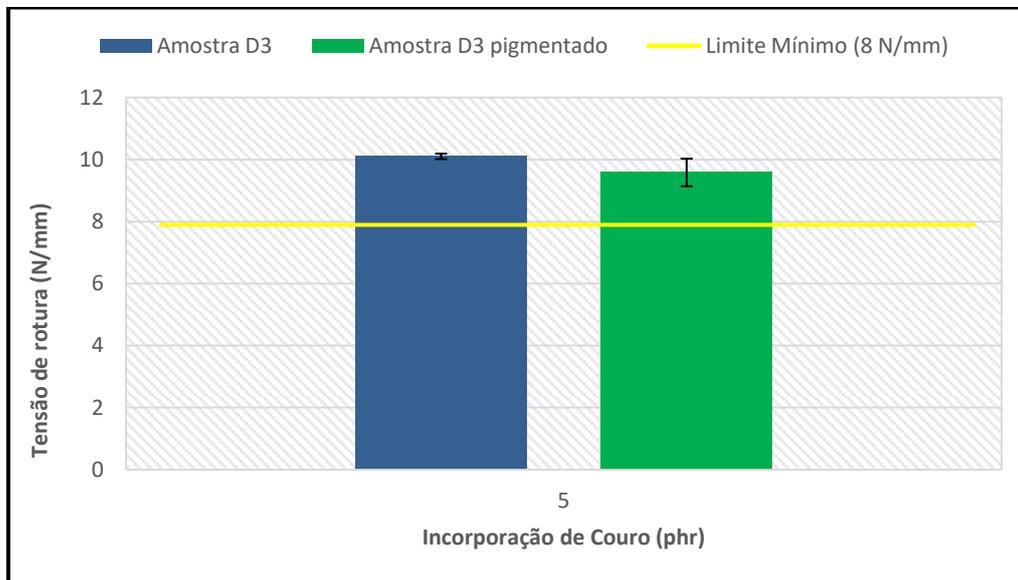


Figura E.1 - Gráfico comparativo da tensão de rotura para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.

### Alongamento à rotura

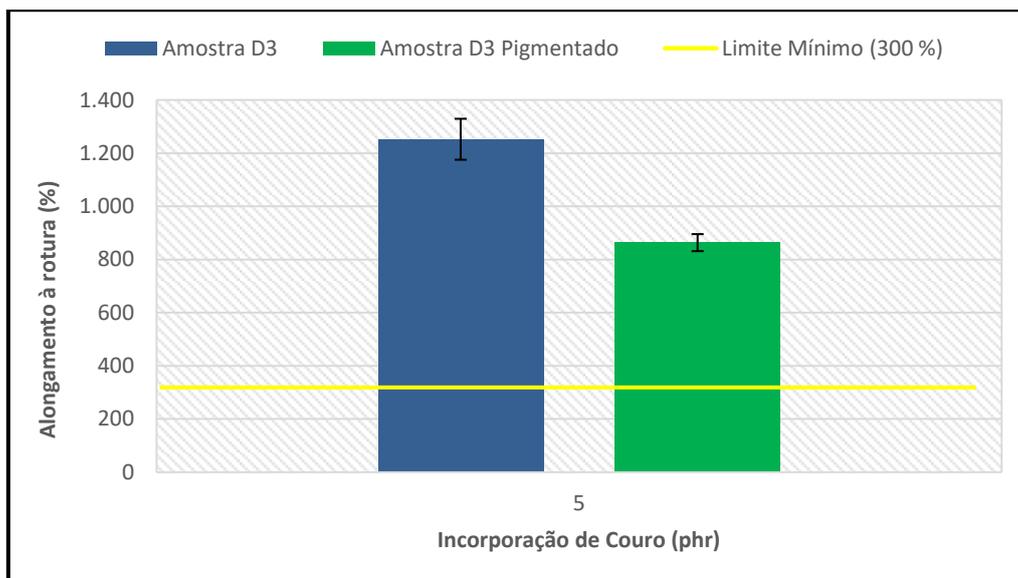


Figura E.2 - Gráfico comparativo alongamento à rotura para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.

## Dureza Shore A

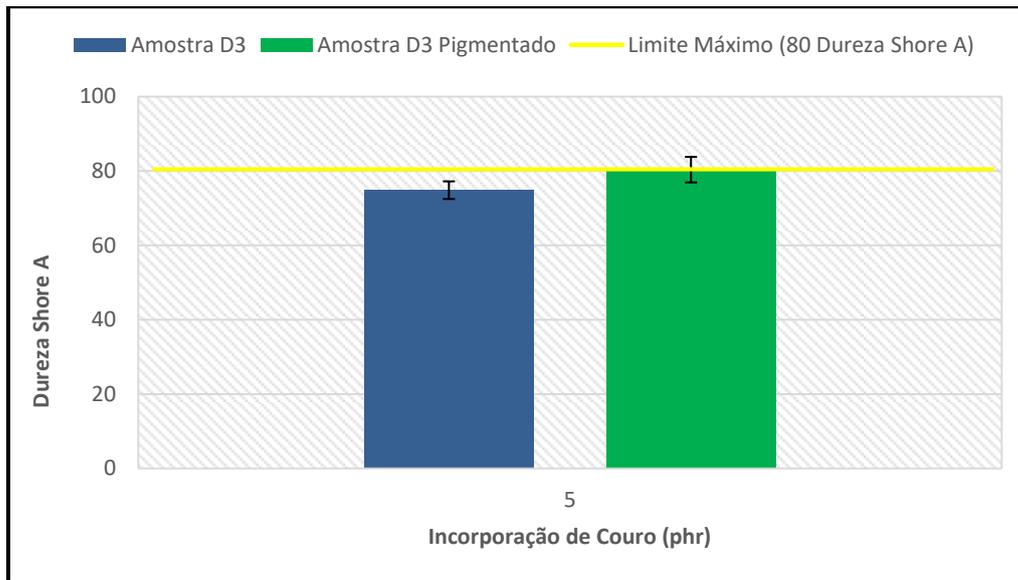


Figura E.3 - Gráfico comparativo da dureza Shore A para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.

## Resistência ao rasgamento

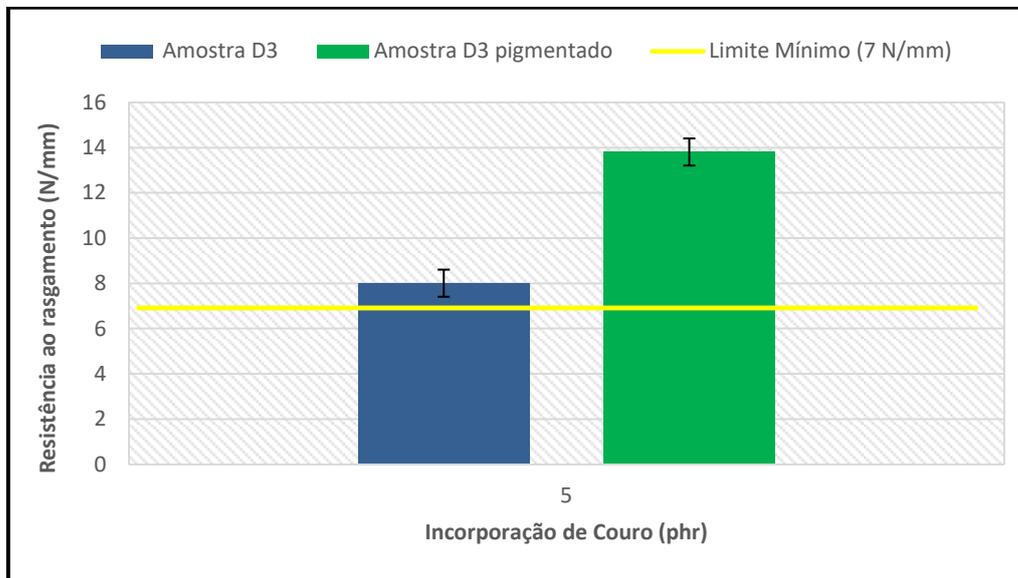
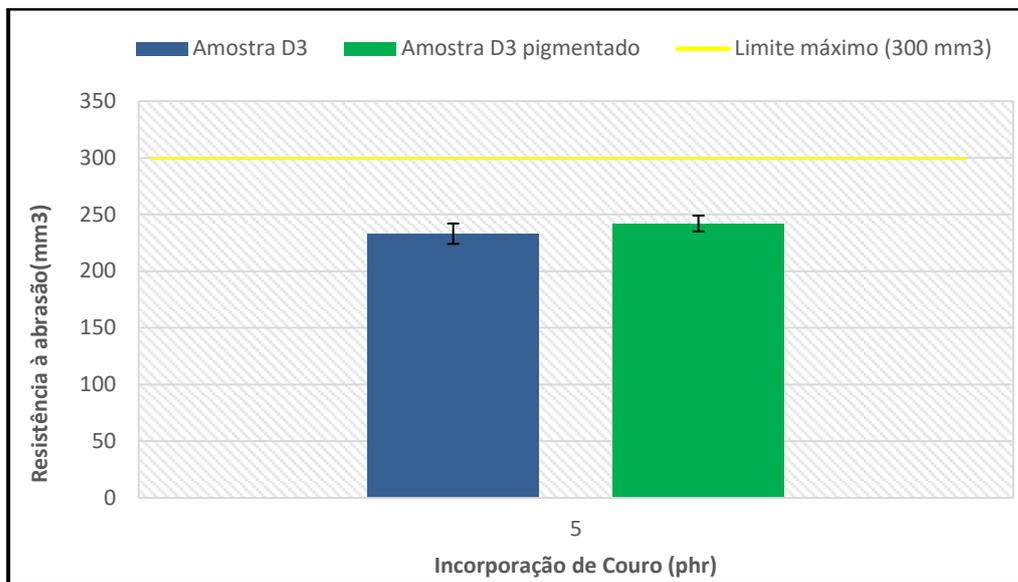


Figura E.4 - Gráfico comparativo da resistência ao rasgamento para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.

## Resistência à Abrasão



**Figura E.5** - Gráfico comparativo da resistência à abrasão para couro micronizado com e sem pigmento para incorporação de 5 phr.



## Anexo F- Alternativas de processamento e outros ensaios

### Dispersão do couro em óleo de processamento de borracha

Um das alternativas abordadas durante o estudo foi a dispersão do couro micronizado em óleo de processamento de borracha criando uma espécie de “pasta” de couro. Esta pasta foi depois adicionada, no misturador de rolos, à SBR formando então os pré-vulcanizados. Os ensaios foram realizados para incorporações de couro de 2,5 phr e 10 phr. Nesse sentido inicialmente adicionou-se 85 g de couro a óleo de processamento até ter a textura desejada obtendo-se uma massa de mistura de 300 g. De seguida foi necessário determinar a massa de mistura necessária para realizar os 2 ensaios.

Tabela F.1 - Parâmetros quantitativos utilizados na formação de compósitos com dispersão do couro em óleo de processamento de SBR.

Quantidade de couro (phr)	Relação mássica pasta de couro/ SBR1723 (g/g)
2,5	53 / 600
10	212 / 600

Com os 2 ensaios experimentais concluiu-se que a mistura nos rolos ficava dificultada com a incorporação do couro na forma de pasta aumentando a dificuldade de adesão à matriz do elastómero, tal como demonstra a Figura F.1. Desta forma, foi necessário um maior tempo de mistura relativamente à abordagem realizada ao longo de todo o trabalho experimental. Também foi observado que quanto maior a quantidade incorporada, maior foi tempo e a dificuldade de mistura. No caso dos 10 phr de incorporação foi necessário adicionar sílica diretamente no misturador de rolos para facilitar a aderência tendo-se registado um tempo de incorporação de 8 minutos. Os vulcanizados formados apresentaram-se pegajosos e os ensaios mecânicos realizados, dureza e resistência á tração, demonstraram propriedades mais baixas relativamente às mesmas quantidades de incorporação pelo processo normal.



Figura F.1 - Etapa de mistura da pasta de couro na SBR no misturador de rolos laboratorial.

### Utilização de compostos silanos

Com o objetivo de melhorar as ligações entre as fibras de couro e a matriz de borracha SBR foi testado misturar couro com 3 tipos de silanos distintos uma vez que estes, em teoria, atuam como “ponte” entre as fibras de couro e a borracha SBR através de uma ligação química. Os silanos testados foram bis[3-(trieroxissilil)propil]tetrasulfureto, 3-Mercaptopropiltrióxissilano e (3 Glicidoxipropil) trimetoxissilano. Para verificar a existência, ou a ausência de ligação entre o couro e os compostos silanos foi utilizada a análise de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os resultados estão representados no seguinte gráfico.

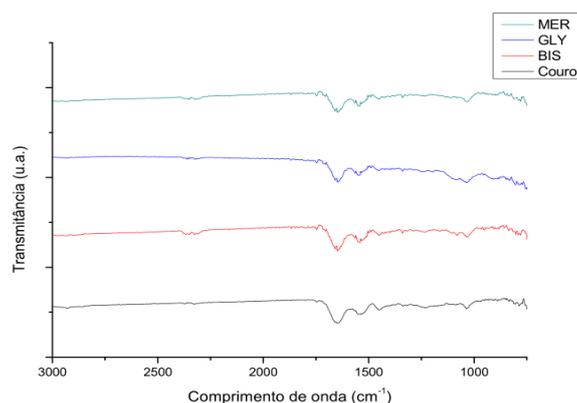


Figura F.2 - Espectro por infravermelho das amostras de couro com os compostos silanos.

A análise do gráfico demonstra um espectro muito semelhante entre o couro e as misturas de couro-silano. Por outro lado todos os espectros encontram-se ininterruptos. Desta forma pôde concluir-se que nenhuma das 3 misturas apresentava ligação. Este facto pode dever-se ao processo de curtume do couro, onde este é sujeito a

variadíssimos processos químicos que poderão, eventualmente, deixá-lo sem grupos livres para uma ligação do tipo química com os compostos silanos.

### **Moagem micronizada com sílica e incorporação em SBR 1723 com 21 % de sílica**

Inicialmente, para além das duas granulometrias de couro analisadas ao longo de todo o trabalho, foram produzidos, em paralelo, ensaios com incorporação de partículas de couro com granulometria de 200 - 300  $\mu\text{m}$ . Este foi obtido micronizando 315 g de couro no moinho de anéis vibratórios com adição de sílica na moagem. O objetivo da introdução do composto foi auxiliar o processo tentando criar fricção por forma a desagregar as fibras para partículas com dimensões inferiores às obtidas sem a presença de sílica como auxiliar. Toda a restante metodologia, condições e parâmetros foram iguais à série D obtendo-se uma nova série que foi designada por E. Os compósitos foram analisados quanto à sua macroestrutura e microestrutura, densidade e propriedades mecânicas. Contudo, este conjunto experimental não foi alvo de comparação com os restantes ensaios uma vez que, à medida que a incorporação de partículas de couro aumentou, também se incrementou a quantidade de sílica presente no compósito final. Por exemplo para a incorporação máxima, 20 phr, a percentagem de sílica presente na borracha rondou os 24 %. Este fator afeta as propriedades mecânicas e o termo de comparação entre granulometrias. As tabelas e gráficos seguintes são demonstrativos dos resultados das análises.

#### **Macroestrutura**



**Figura F. 3** - Aspeto macroscópico das placas compósitas com incorporação de mistura couro - sílica em SBR com 21 % de sílica, série E.

## Microestrutura

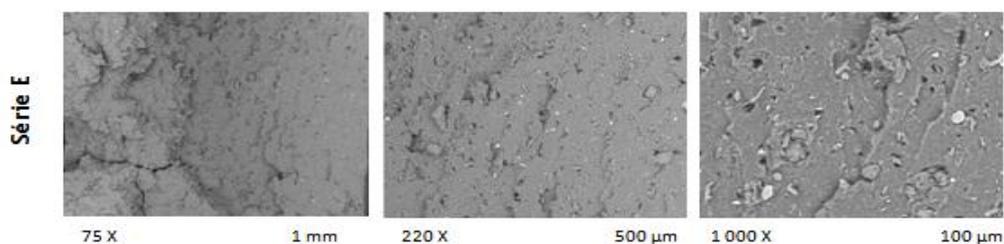


Figura F. 4 - Imagens de SEM de fratura da placa compósito na gama de 5 phr de incorporação de mistura couro - sílica em SBR com 21 % de sílica, série E.

## Dimensão e densidade médias do compósito

Tabela F.2 - Dimensões e densidade médias do compósito pigmentado.

Referência	Espessura média dos compósitos (mm)	Altura média dos compósitos (mm)	Densidade dos compósitos (mg/cm <sup>3</sup> )
Compósito E	3,86	5,75	1,15

## Propriedades mecânicas

### Tensão de rotura

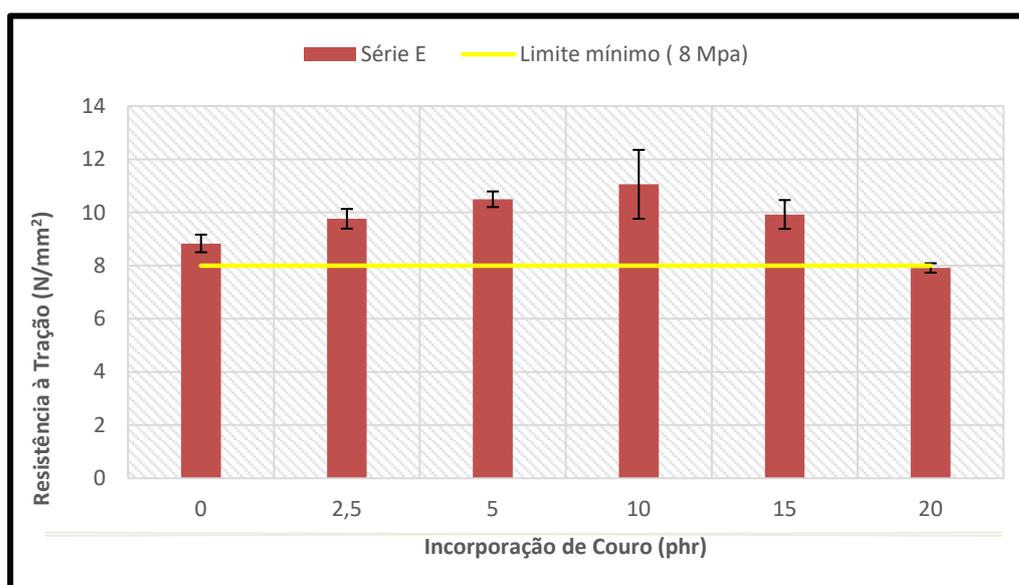


Figura F.5 - Gráfico da tensão de rotura em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica.

## Alongamento à rotura

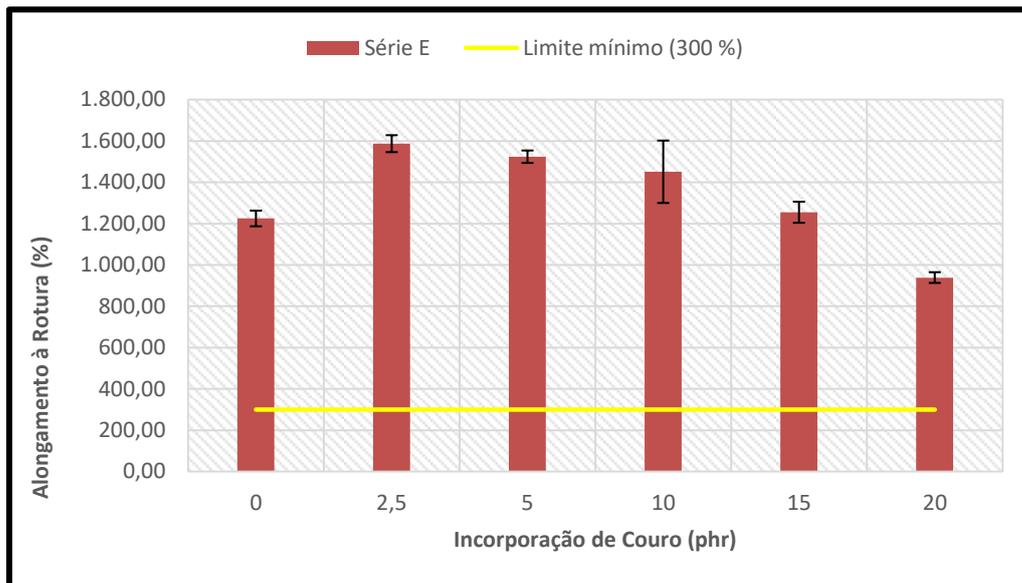


Figura F.6 - Gráfico do alongamento à rotura em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica.

## Dureza Shore A

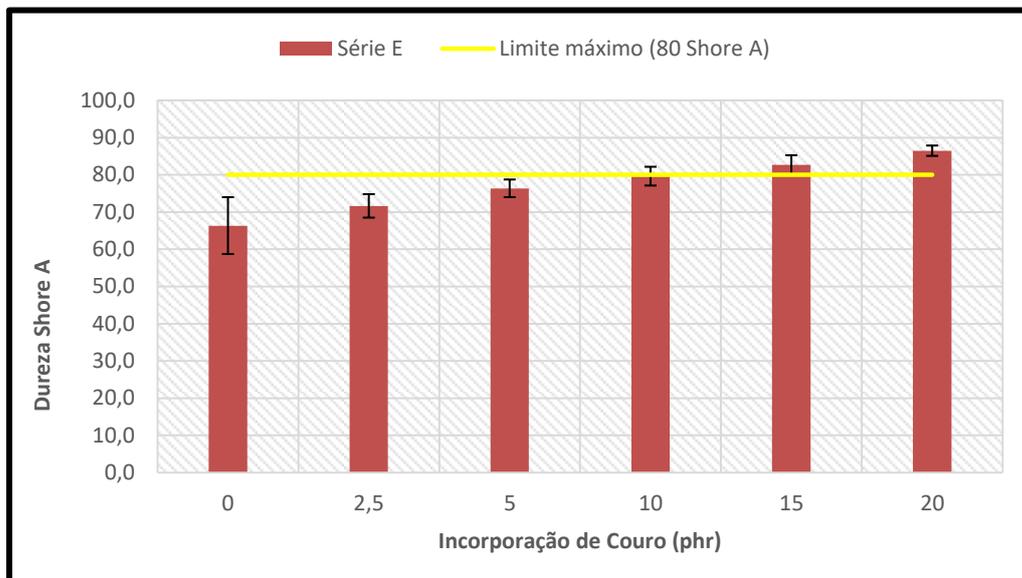


Figura F.7 - Gráfico de dureza Shore A em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica.

## Resistência ao rasgamento

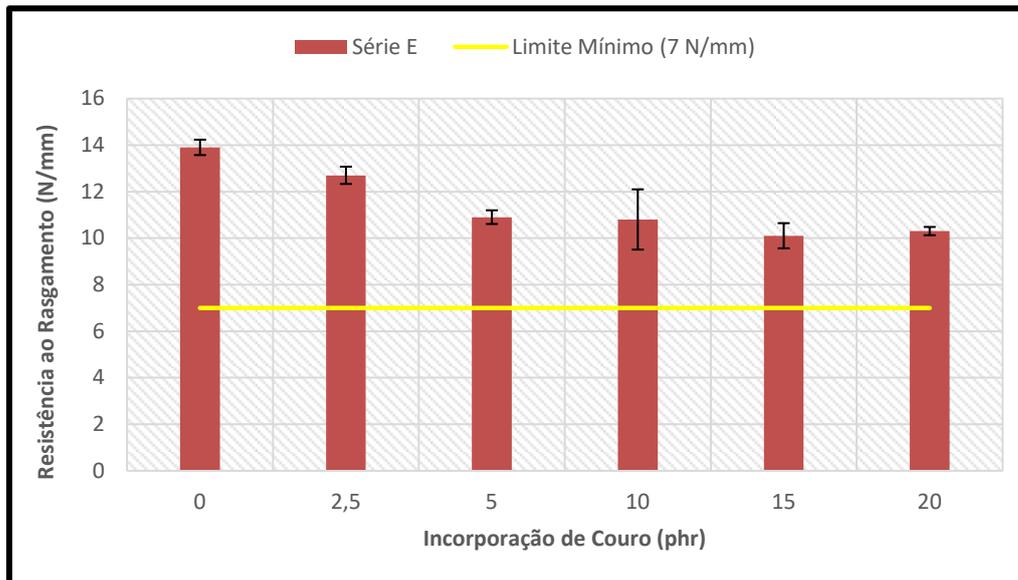


Figura F.8 - Gráfico da resistência ao rasgamento em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica.

## Resistência à abrasão

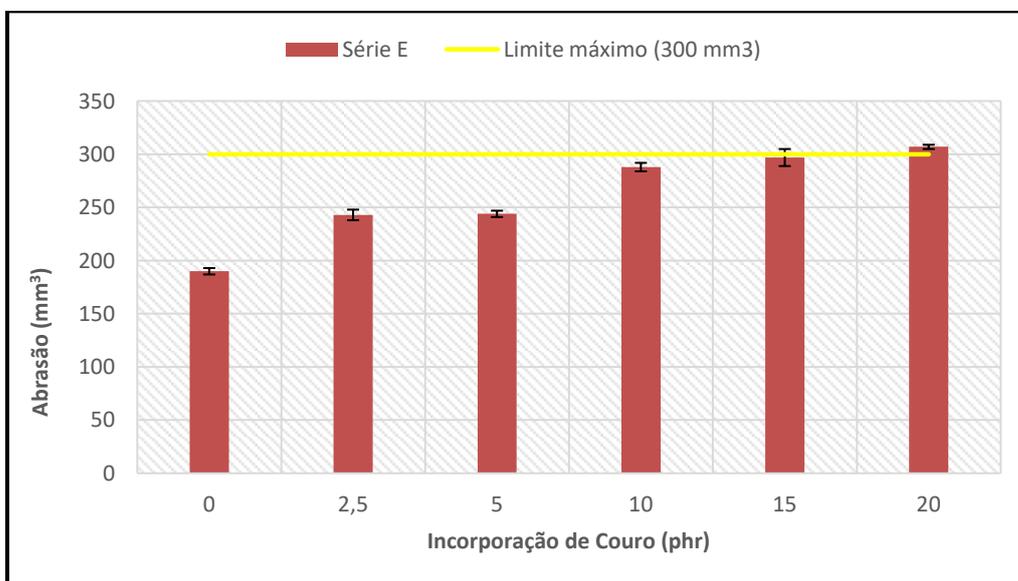


Figura F.9 - Gráfico da resistência à abrasão em função da incorporação da mistura couro-sílica em SBR com 21 % de sílica.

