



# Estudo da funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha com aplicação na indústria do calçado

MARIANA CUNHA LOPES CARDOSO

Julho de 2021



## Estudo da funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha com aplicação na indústria do calçado

MARIANA CUNHA LOPES CARDOSO

Julho de 2021

# **Estudo da funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha com aplicação na indústria do calçado**

Dissertação Submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, ramo opcional de Energia e Biorrefinaria

CIETI & FEUP

Mariana Cunha Lopes Cardoso

**Orientado por:** António Crispim

Carlos Fonseca

Julho de 2021

## **Agradecimentos**

A realização da minha dissertação não seria possível sem o contributo de alguns intervenientes. Assim, agradeço a todas as pessoas que me ajudaram e apoiaram nesta etapa final do meu percurso académico.

Deste modo agradeço:

Ao CIETI e à FEUP por me terem recebido durante o tempo da realização do meu estágio, em especial ao Engenheiro António Crispim e ao Professor Carlos Fonseca, que foram os meus orientadores, pelo seu tempo e disponibilidade para esclarecer todas as minhas dúvidas. Obrigada por me darem sempre a vossa opinião que contribuiu em muito para a minha formação.

À empresa *Atlanta steps*, nas pessoas dos Engenheiros Meireles e Carlos Coelho e dos técnicos Sr. Miguel e Sr. Vítor, pela sua disponibilidade para me ajudar a produzir os compósitos que estudei e pela realização dos ensaios reométricos e mecânicos.

Ao Centro Tecnológico do Calçado de Portugal, que realizou todos os ensaios mecânicos, e pela prontidão com que os realizou para que eu pudesse escrever a minha tese.

À empresa *Dias Ruivo Curtumes e Produtos Industriais Lda* que forneceu os resíduos de couro curtido ao crómio e os taninos naturais.

Por último, mas não menos importante, à minha família, em especial, à minha mãe, por estarem sempre presentes quando eu preciso e por me darem sempre o seu apoio e amor incondicional.

Muito obrigada!



## Sumário

Esta dissertação foi desenvolvida numa parceria entre o Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial (CIETI) e a Faculdade de Engenharia do Porto (FEUP). Esta unidade curricular é designada por Dissertação/ Estágio, está inserida no 2º ano curricular do Mestrado de Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria.

A dissertação consistiu em estudar a funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha, com aplicação na indústria do calçado. A produção destes compósitos pretende valorizar os resíduos, que resultam da indústria do calçado, e diminuir a quantidade dos mesmos que são enviados para aterros sanitários. O problema é que o couro não se liga quimicamente à borracha. Assim, funcionalizou-se o couro utilizando diferentes silanos (*bis – (triethoxysilypropyl) tetrasulfide* e viniltrióxilano) e compostos naturais (taninos mimosa e castanheiro), de modo a que fosse possível estabelecer a ligação entre os dois materiais e desta forma melhorar as propriedades mecânicas. Após ensaios preliminares optou-se por funcionalizar o couro utilizando o silano *bis – (triethoxysilypropyl) tetrasulfide* (TESPT). Nos compósitos desenvolvidos incorporou-se 10, 15, 20, 25, 30 phr (unidade utilizada na indústria da borracha, que significa partes de carga por 100 g de borracha) de resíduos de couro curtido ao crómio.

Neste trabalho experimental verificou-se que quando se incorpora couro como não há ligação química entres os materiais e a matriz não envolve as fibras, fragilizando o compósito, que apresenta propriedades mecânicas inferiores à SBR. Contudo quando o couro é funcionalizado com TESPT há ligação por parte das fibras de couro à matriz melhorando as propriedades dos compósitos.

**Palavras – chave:** resíduos de couro, compósitos couro – borracha, silanos.



## **Abstract**

This dissertation was developed in a partnership between the Center for Innovation in Industrial Engineering and Technology (CIETI) and the Faculty of Engineering of Porto (FEUP). This curricular unit is called Dissertation/Internship and is inserted in the 2nd year of the Master in Chemical Engineering, in the branch of Energy and Biorefinery.

The dissertation consisted in studying the leather functionalization in order to develop leather-rubber composites, with application in the footwear industry. The production of these composites intends to valorize the residues, which result from the footwear industry, and to reduce the amount of them that are sent to landfills. The problem is that leather does not bond chemically with rubber. Thus, the leather was functionalized using different silanes (bis - (triethoxysilypropyl) tetrasulfide and vinyltriethoxylane) and natural compounds (mimosa and chestnut tannins), in order to bridge the gap between the two materials and improve the mechanical properties. After preliminary tests it was decided to functionalize the leather using the bis - (triethoxysilypropyl) tetrasulfide silane (TESPT). The composites developed incorporated 10, 15, 20, 25, 30 phr (unit used in the rubber industry, which means parts of filler per 100 g of rubber) of waste leather tanned with chromium.

In this experimental work it was found that for all the tests performed the SBR rubber is the one that presents the best properties, when leather is incorporated as there is no chemical bond between the materials and the matrix does not involve the fibers weakening the composite. However, when the leather is functionalized to an adhesion by the leather fibers to the matrix improving the properties of composites.

**Key words:** leather residues, leather-rubber composites, silanes.



## Índice

1.Introdução.....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Contextualização.....	1
1.3. Estrutura da dissertação.....	2
2. Estado da arte.....	3
2.1. Indústria de curtumes.....	3
2.1.1. Pele.....	3
2.1.2. Processo de conservação da pele.....	5
2.1.3. Processo de produção de curtumes.....	5
2.1.3. Processos de curtimento.....	8
2.2. Indústria do calçado.....	11
2.2.1. Processo produtivo.....	11
2.3. Valorização dos resíduos de couro.....	12
2.3.1. Compósitos couro-borracha.....	12
2.3.1.1 Borracha de Butadieno Estireno (SBR).....	13
2.3.1.2. Agentes de acoplamento de silanos.....	16
2.3.1.3. Taninos vegetais.....	20
3. Metodologia experimental.....	23
3.1. Matérias-primas.....	23
3.1. Pré-tratamento da amostra.....	23
3.2. Determinação do teor de humidade.....	24
3.2.1. Material e equipamento.....	24
3.2.2. Procedimento experimental.....	24
3.3. Determinação do teor de cinzas.....	25
3.3.1. Material e equipamento.....	25
3.3.2. Procedimento experimental.....	25

3.4. Determinação do teor de voláteis .....	26
3.4.1. Material e equipamento .....	26
3.4.2. Procedimento experimental .....	26
3.5. Determinação do poder calorífico .....	27
3.5.1. Material e equipamento .....	27
3.5.2. Procedimento experimental .....	27
3.6. Lixiviação .....	27
3.6.1. Material e equipamento .....	27
3.6.2. Procedimento experimental .....	27
3.7. Digestão ácida.....	28
3.7.1. Material e equipamento .....	28
3.7.2. Procedimento experimental .....	28
3.8. Determinação de cloretos pelo método de Mohr.....	28
3.8.1. Material e equipamento .....	28
3.8.2. Procedimento experimental .....	28
3.9. Funcionalização do couro.....	29
3.9.1. Material e equipamento .....	31
3.9.2. Procedimentos experimentais .....	31
3.10. Formação dos compósitos .....	33
3.11. Ensaio reológicos .....	34
3.12. Determinação da densidade de cross - linking .....	35
3.12.1. Material e equipamento .....	35
3.12.2. Procedimento experimental .....	35
3.13. SEM.....	36
3.14. Ângulo de contacto .....	37
4. Resultados e discussão .....	39
4.1. Caracterização química do couro .....	39

4.2. Caracterização do couro funcionalizado.....	41
4.2.1. Espectrofotometria de infravermelho.....	41
4.2.2. SEM.....	46
4.2.3. Ângulo de contacto.....	52
4.2.4. Densidade de cross - linking.....	53
4.2.5. Análise reométrica.....	53
4.2.6. Ensaios mecânicos.....	56
4.2.6.1. Alongamento e carga de rotura.....	56
4.2.6.2. Abrasão.....	58
4.2.6.3. Rasgamento.....	59
4.2.6.4. Dureza.....	59
5. Conclusão e propostas para trabalhos futuros.....	61
Bibliografia.....	63
Anexos.....	66
Anexo A – Registo dos resultados obtidos.....	66
Anexo A.1 – Teor de humidade.....	66
Anexo A.2 – Teor de cinzas.....	66
Anexo A.3 – Teor de matéria volátil.....	66
Anexo A.4 – Poder calorífico superior.....	67
Anexo A.5 – Densidade de cross - linking.....	67
Anexo A.6 – Determinação de cloretos pelo método de Mohr.....	68
Anexo A.8 – Caracterização do couro.....	68
Anexo B – Exemplos de cálculo.....	70
Anexo B.1.– Teor de humidade.....	70
Anexo B.2 – Teor de cinzas.....	70
Anexo B.3 – Teor de matéria volátil.....	70
Anexo B.4 – Teor de carbono fixo.....	70

Anexo B.5 – Densidade de cross - linking .....	71
Anexo C .....	72

## Índice de Figuras

Figura 2. 1 - Constituição da pele. <sup>[6]</sup> .....	4
Figura 2. 2 - Principais etapas da indústria de curtumes. ....	6
Figura 2. 3 – Mecanismo de curtimento ao crómio. <sup>[10]</sup> .....	10
Figura 2. 4 - Principais etapas da produção de um sapato.....	11
Figura 2.5 – Estrutura química da borracha natural. <sup>[15]</sup> .....	13
Figura 2. 6– Reações de síntese de polímeros utilizados na produção de borracha sintética. <sup>[15]</sup> .....	14
Figura 2.7 – Reação de vulcanização. <sup>[16]</sup> .....	15
Figura 2.8– Reação de formação da borracha de esturino butadieno.....	16
Figura 2.9 – Fórmula geral para um agente de acoplamento de silanos. <sup>[19]</sup> .....	16
Figura 2.10– Reação de um organossilano. <sup>[19]</sup> .....	17
Figura 2.11 – Deposição hidrolítica de silanos. <sup>[19]</sup> .....	18
Figura 2. 12 - Estrutura química do TESPT. <sup>[20]</sup> .....	19
Figura 2.13 – Reação de formação do compósito couro – TESPT – SBR.....	19
Figura 2.14 – Estrutura química do VTES. <sup>[21]</sup> .....	20
Figura 2.15 – Estrutura química de um tanino hidrolisável. <sup>[24]</sup> .....	21
Figura 2.16 - Estrutura química de um tanino condensado. <sup>[24]</sup> .....	22
Figura 3. 1 – Moinho de lâminas da Retsch. ....	23
Figura 3.2 – Imagem SEM de partículas de sílica sintetizadas pelo processo sol-gel. <sup>[26]</sup> .....	29
Figura 3.3 - Esquema de possível química de superfície couro tratado com nanopartículas de sílica e silanos mistos. <sup>[27]</sup> .....	30
Figura 3.4 – Representação esquemática dos ensaios realizados. ....	30
Figura 3.5 – Misturador de rolos. ....	33
Figura 3. 6– Prensa hidráulica. ....	33
Figura 3.7 – Reómetro. ....	35
Figura 3.8 – Ensaio da determinação do ângulo de contacto. ....	37
Figura 4.1 – Imagem SEM da superfície das fibras de couro.....	39
Figura 4.2. – Espectro FTIR do couro e do silano TESPT.....	42
Figura 4.3. – Espectro FTIR do couro com TESPT/TEOS.....	43
Figura 4.4 – Espectro FTIR do couro com TEOS/VTES.....	44
Figura 4.5 - Espectro FTIR do couro com Taninos Mimosa. ....	45

Figura 4.6 - Espectro FTIR do couro com Taninos Castanheiro. ....	46
Figura 4.7 – Imagens SEM da superfície dos diferentes compósitos vulcanizados. ....	47
Figura 4.10 – Imagens SEM das fraturas dos diferentes compósitos vulcanizados. ....	50
Figura 4.11 – Imagens SEM da fratura dos diferentes compósitos vulcanizados a 20phr. .....	51
Figura 4.12 – Densidade de cross - linking dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. ....	53
Figura 4.13 – Representação do torque mínimo para os diferentes compósitos vulcanizados. ....	54
Figura 4.14 – Representação do torque máximo para os diferentes compósitos vulcanizados. ....	55
Figura 4.15 – Representação do tempo em que se inicia a vulcanização. ....	55
Figura 4.16 – Representação da velocidade de vulcanização. ....	56
Figura 4.17 – Carga à rotura dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. .....	57
Figura 4.18 – Alongamento à rotura dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. ....	57
Figura 4.19 – Abrasão dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. ....	58
Figura 4.20 – Rasgamento dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. ....	59
Figura 4.21 – Dureza dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro. ....	60
Figura A.1 – Curva de calibração do chumbo. ....	68
Figura A.2 – Curva de calibração do crómio total. ....	69
Figura A.3 – Densidade de cross - linking dos compósitos vulcanizados para diferentes concentrações de TESPT. ....	72
Figura A.4 – Representação do torque mínimo para os diferentes compósitos vulcanizados. ....	72
Figura A.5 – Representação do torque máximo para os diferentes compósitos vulcanizados. ....	73
Figura A.6 – Representação do tempo em que se inicia a vulcanização. ....	73
Figura A.7 - Representação da velocidade de vulcanização. ....	74

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 – Composição da pele.....	3
Tabela 2.2 – Agentes de curtumes.....	9
Tabela 4.1 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização química no digerido. .....	40
Tabela 4.2 - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização química no eluato.	40
Tabela 4.3 – Registo das médias dos valores obtidos das propriedades da biomassa em estudo.....	40
Tabela 4.4 – Registo dos valores médios dos valores do ângulo de contacto. ....	52
Tabela A.1 – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de humidades... ..	66
Tabela A.2 – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de cinzas. ....	66
Tabela A.3 – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de matéria volátil. .....	67
Tabela A.4 – Registo dos resultados obtidos do poder calorífico superior. ....	67
Tabela A.5 – Média dos resultados obtidos nos ensaios da densidade de cross - linking. .....	67
TabelaA.6 – Registos dos volumes e concentrações obtidos na determinação de cloretos pelo método de Mohr.....	68
Tabela A.7 – Registo dos valores obtidos na digestão ácida do couro.....	69



## Nomenclatura

$A_d$  – Teor de cinzas da amostra (%);

$m_1$  – Massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  – Massa do cadinho com a amostra seca (g);

$m_3$  – Massa do cadinho com cinzas estabilizadas (g);

$M_{ad}$  – Humidade da amostra analisada (%);

$V_d$  – Teor de voláteis da amostra (%);

$V_0$  – Volume molar do solvente ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

$V_r$  – Volume de borracha envolvida em solvente;

$\nu_r$  – Densidade de crosslinking ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ );

$w_r$  – Massa inicial da borracha (g);

$w_{rs}$  – Massa da borracha inchada (g);

$\rho_r$  – Densidade da borracha ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\rho_s$  – Densidade do solvente ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

APIC – Associação Portuguesa da Indústria dos Curtumes;

CIETI – Centro de Inovação em Engenharia e Tecnologia Industrial;

CTCP – Centro Tecnológico do Calçado de Portugal;

CTIC – Centro Tecnológico das indústrias do couro;

FEUP – Faculdade de Engenharia do Porto;

FTIR – Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier;

$M_H$  – Torque máximo;

$M_L$  – Torque mínimo;

Phr – Partes de carga por 100g de borracha;

SBR – Borracha de Estireno Butadieno;

$t_{90}$  – Tempo necessário para atingir 90 % do torque máximo;

TEOS – Tetraetoxissilano;

TESPT – Bis – (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide;

VTES – Viniltrióxido;

$X$  – Parâmetro de interação do solvente com a borracha.

## 1.Introdução

### 1.1. Enquadramento

No âmbito da unidade curricular Dissertação/ Estágio, inserida no 2º ano curricular do Mestrado de Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria, pretendeu-se estudar a funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha, com aplicação na indústria do calçado. A produção destes compósitos pretende valorizar os resíduos, que resultam da indústria do calçado, e diminuir a quantidade dos mesmos que são enviados para aterros sanitários.

### 1.2. Contextualização

A indústria do calçado produz anualmente cerca de 88.502 toneladas de couro curtido ao crómio na Europa. Estima-se que, na produção de um par de sapatos - dependendo do tamanho e do modelo - são gerados 0,1 a 0,2 kg de resíduos deste material, para os quais não existem soluções económicas e ambientais consistentes com a capacidade para absorver as quantidades nacionais produzidas, e que, sendo assim, são enviados para aterros sanitários.<sup>[1]</sup>

Como alternativa, as fibras deste resíduo podem ser utilizadas como enchimentos para materiais termoplásticos, onde a aparência semelhante ao couro é importante, por exemplo, na incorporação dos mesmos na borracha das solas dos sapatos.<sup>[2]</sup> A vulcanização da borracha é um dos métodos mais usados para a produção de solas de sapato e o uso de fibras curtas como reforço para a vulcanização da borracha melhora certas propriedades mecânicas e reduz o custo dos compostos.<sup>[1]</sup>

Ainda que este material possa ser amplamente utilizado na indústria do calçado, é necessário melhorar a adesão entre as fibras de couro e a matriz polimérica sendo assim, existem três formas diferentes de compatibilizar o couro com a borracha:<sup>[2]</sup>

- Funcionalizando o couro;
- Funcionalizando a borracha;
- Adicionando um agente de compatibilização.

Neste trabalho objetiva-se explorar a primeira via, como forma de ligar o couro à borracha.

### **1.3. Estrutura da dissertação**

Esta dissertação encontra-se dividida em três capítulos, sendo estruturada da seguinte forma:

No capítulo 1 encontra-se o enquadramento e a contextualização do tema abordado.

No capítulo 2 aborda-se o estado da arte do tema em estudo.

No capítulo 3 descreve-se as metodologias experimentais utilizadas.

No capítulo 4 apresenta-se e discute-se os resultados obtidos.

No capítulo 5 conclui-se o trabalho e sugere-se propostas para trabalhos futuros.

## 2. Estado da arte

### 2.1. Indústria de curtumes

A indústria dos curtumes está ligada à história da humanidade, pois não é possível falar-se em curtumes, sem recordar que os nossos antepassados já vestiam peles de animais. Este foi o início desta indústria que evoluiu até aos dias de hoje, melhorando o processamento das peles e a qualidade do produto final. Contudo, é um processo que origina uma grande quantidade de subprodutos, efluentes líquidos, efluentes gasosos e resíduos sólidos, pelo que 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 inculcar novas práticas em todas as indústrias do subsector, como por exemplo, a incorporação de resíduos de couro em produtos cerâmicos de construção.<sup>[3] [4]</sup>

Hoje em dia a indústria dos curtumes, é uma indústria na qual o design, a moda e as exigências do produto final são preponderantes para o sucesso das empresas, já que o consumidor tem preferência pelo couro, que é um produto natural, único, que não absorve pó, sendo um produto nobre que apresenta ainda boas propriedades como elasticidade, durabilidade e adaptabilidade à temperatura e humidade ambiente.<sup>[3]</sup>

#### 2.1.1. Pele

A pele é a estrutura externa do corpo dos animais e é constituída maioritariamente por água e proteínas. A sua composição, expressa em massa, encontra-se apresentada na Tabela 2.1.<sup>[5]</sup>

**Tabela 2.1** – Composição da pele.

Substância	%
Água	64
Proteínas	33
Gorduras	2
Substâncias minerais	0,5
Outras substâncias	0,5

As proteínas que constituem a pele podem ser fibrosas (colagénio, queratina e elastina) ou globulares (albuminas e globulinas).

O colagénio é a proteína mais importante, sendo responsável por aproximadamente 94% do conteúdo proteico. [5]

A pele possui importantes propriedades, nomeadamente, uma grande resistência ao rasgamento e uma grande capacidade de absorção de água. Contudo, devido à sua estrutura proteica, a pele apresenta uma baixa temperatura de contração. Significa isto que, a pele, quando colocada em água quente, contrai-se a uma temperatura de aproximadamente 60 °C. Este fenómeno é evitado se a pele sofrer uma etapa de estabilização do colagénio durante o processo de curtimento.

A pele não tem uma estrutura e espessura uniformes, e quando se encontra em bruto, pode-se dividir em três camadas, que são a epiderme, derme e tecido subcutâneo, como representado na Figura 2.1.

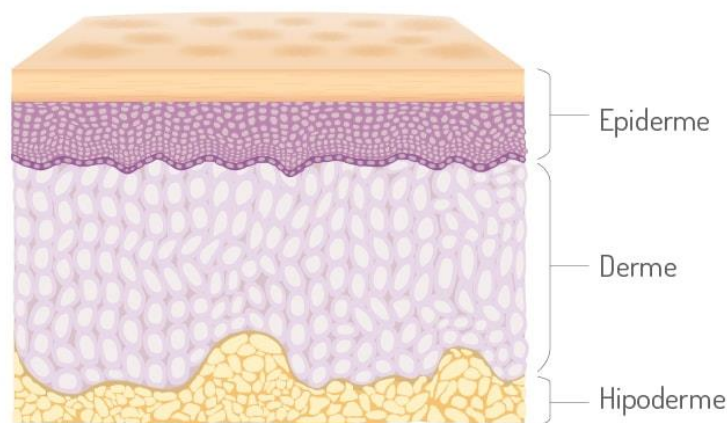


Figura 2.1 - Constituição da pele. [6]

A epiderme é constituída por camadas superpostas. As camadas mais próximas à derme detêm células mais jovens, enquanto as células mais velhas são continuamente empurradas para cima, constituindo as células superiores da epiderme ricas em queratina. A epiderme é destruída durante o processo de depilação. O sistema epidérmico é ainda constituído por pelos, glândulas sebáceas e sudoríferas. Estes materiais são removidos na operação de ribeira, que irá ser abordada no próximo capítulo.

A derme representa a camada mais importante para o curtidor, dado que é ela que se irá transformar em couro. É constituída por duas partes, uma superior e uma inferior. A superior, também conhecida como flor, é penetrada por glândulas sebáceas e sudoríferas, bem como de folículos pilosos. A camada inferior, ou camada reticular, apresenta entrelaçamento de fibras colagénicas, e para além de ser rica em colagénio, também possui elastina. Durante o curtume com crómio, o tecido elástico torna-se duro.

O tecido subcutâneo é uma camada constituída por tecido adiposo, conectivo amarelo, vasos sanguíneos, nervos e músculos. Esta camada é removida durante a operação de descarna, que consiste em remover as gorduras e o tecido subcutâneo da pele.

### **2.1.2. Processo de conservação da pele**

Na fase seguinte a pele necessita de ser tratada, pois após ser retirada do animal, começa a decompor-se e, por isso, é necessário tomar precauções para travar este fenómeno. Sendo assim, logo que as peles são retiradas dos animais e devidamente refrigeradas, deve-se iniciar o processo de conservação. Estes processos, quando realizados corretamente, impedem o processo de putrefação e permitem manter uma pele em boas condições até que se inicie a sua transformação numa indústria de curtumes.

A conservação da pele é um processo que se baseia na sua desidratação, impedindo o desenvolvimento bacteriano e a ação enzimática. Existem vários métodos para conservar a pele, porém, o mais utilizado é a conservação por salga, pois o sal permite a obtenção de uma pele de melhor qualidade. Todavia, um incorreto procedimento de salga pode originar vários defeitos de origem microbiológica e química.

A desvantagem da utilização do sal é que, devido à grande quantidade utilizada, sucedem-se problemas de poluição. Para além deste composto, são ainda adicionados outros conservantes, como agentes antissépticos.

As peles salgadas, sendo bem armazenadas em ambientes frios, podem guardar-se durante 2 a 3 anos, ainda que não seja aconselhável um período de conservação tão prolongado.<sup>[7]</sup>

### **2.1.3. Processo de produção na indústria de curtumes**

A produção de couro segue um conjunto de processos e operações, com o intuito de limpar, conservar e dar o aspeto desejado ao produto final. <sup>[5]</sup>

Na Figura 2.2 encontram-se esquematizadas as principais etapas de produção na indústria de curtumes.

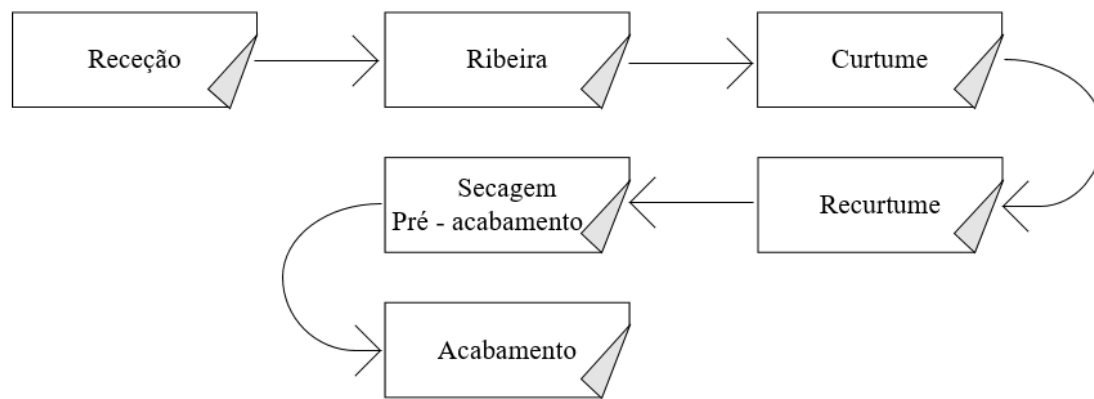


Figura 2.2 - Principais etapas da indústria de curtumes.

### **Receção**

As peles são submetidas a um controlo adequado da sua qualidade, do peso total e do peso por peça. Quando necessário, são aparadas, originando resíduos sólidos designados por aparas de cabelo. Seguidamente, são colocadas em lotes para a produção com base na sua origem e no seu peso individual. [8]

### **Ribeira**

Nesta fase, a pele é submetida a vários processos físico-químicos e operações mecânicas, com o objetivo de a preparar para o curtume. As operações que constituem esta fase são: [8]

- Bater o sal – Coloca-se a pele num fulão e esta é batida, de forma a eliminar o sal superficial.
- Pré – molho – Coloca-se a pele noutro fulão com água para retirar sujidades, sal e hidratar ligeiramente a pele. Hidratar a pele é fundamental para facilitar a etapa que se segue.
- Pré – descarna – A pele passa por uma máquina de descarna, eliminando parcialmente os tecidos adiposos.
- Molho – Trata-se a pele num banho aquoso com a utilização de químicos como tensoativos, eletrólitos ou bactericidas. Esta etapa pretende dessalinizar as peles, hidratá-las, para que estas atinjam o seu estado de hidratação natural e remover sujidades, como sangue e excrementos.

- Caleiro - Insere-se a pele num meio alcalino recorrendo a produtos químicos para relaxar a estrutura fibrosa e depilar totalmente a pele. A pele abandona esta etapa com um pH alcalino de cerca de 12.
- Descarna mecânica – Remove-se gorduras e tecido subcutâneo por meio de rolos de laminas. Após este estágio, o produto passa a ser designado por tripa.<sup>[4]</sup>

### **Curtume**

Esta é a fase mais importante de todo o processo produtivo, já que vai conceder ao produto final estabilidade térmica e resistência à putrefação. As etapas que o constituem são:

- Desencalagem e purga – Redução do pH para valores de aproximadamente de 8. De seguida, introduz-se no banho aquoso uma mistura de próteases e lípases com o intuito de eliminar o resto da epiderme, pelos e gorduras.
- Piquelagem – Transfere-se a pele para outro banho aquoso para reduzir novamente o pH, desta vez para valores entre 2,5 e 4,5. Interrompe-se, assim, definitivamente a purga, ficando pronta para receber o agente de curtume.
- Curtume – Adiciona-se ao mesmo banho aquoso da fase anterior, o agente de curtume que se considerar mais adequado, com o objetivo de conferir à pele propriedades mecânicas e térmicas apropriadas à sua utilização. Os processos de curtume serão abordados na Secção 1.3.3.
- Escorrimento – A pele é espremida para retirar a água que possui. Após esta fase, a pele passa a ser designada de acordo com o curtume efetuado.<sup>[4]</sup>

### **Recurtume**

Esta fase inicia-se com duas operações mecânicas (divisão e rebaixamento), que têm como finalidade acertar a espessura da pele, de acordo com o produto final desejado.

Na divisão, como o nome indica, a pele é dividida em duas partes - a pele e a crosta. Ambas sofrem o rebaixamento, que consiste na passagem num rolo de lâminas para acertar a espessura. Posteriormente, realiza-se um conjunto de operações químicas:

- Lavagem ácida – Esta operação só se realiza quando o agente de curtume é o crómio e esta visa a sua eliminação da superfície das peles curtidas.
- Neutralização – Pretende-se eliminar o ácido livre presente na pele e ajustar o pH para valores entre os 4,5 e os 6, para tratamentos futuros.

- Recurtume – Etapa responsável por conferir algumas das propriedades físico-mecânicas do couro acabado, como a elasticidade, textura, o enchimento, entre outras.
- Tingimento e engorduramento – Utilizam-se corantes para conferir ao couro a cor pretendida. Finalizada esta etapa, as peles são engorduradas com uma gordura animal, vegetal ou sintética para conferir maciez e resistência ao couro. <sup>[4]</sup>

### **Secagem e pré-acabamento**

A secagem das peles é antecedida de uma operação mecânica em que as peles são espremidas e alisadas, para minimizar o teor de humidade e atenuar irregularidades. Após esta operação mecânica, a secagem pode ser realizada de diversos modos, entre os quais ao ar livre, no vazio ou em estufa. O tipo de curtume realizado influencia as condições e o tipo de secagem a utilizar. Após esta fase, a pele designa-se por Crust, é amaciada e aberta numa máquina que utiliza movimentos de martelos que bate e estica a pele. <sup>[4]</sup>

### **Acabamento**

É a fase final do processo de fabrico do couro e é onde são conferidas as características finais, particularmente a resistência superficial, brilho, toque, entre outras.

O Crust pode ser lixado ou prensado dependendo do produto final pretendido. A lixagem permite a homogeneização da superfície e confere o aspeto necessário em função do produto em que esta vai ser utilizada. São aplicados compostos de acabamento que vão conferir proteção ao couro. Por fim, a pele é prensada a quente para obter brilho ou acrescentar gravações. Terminada esta etapa o processo está concluído e o produto final designa-se por couro. <sup>[4]</sup>

## **2.1.3. Processos de curtume**

Como referido anteriormente, o processo de curtume é o mais importante de todo o processo produtivo, sendo responsável pela estabilidade térmica da pele, transformando-a num produto resistente à putrefação.

Os agentes de curtume podem ser agrupados em dois grandes grupos são eles os inorgânicos e os orgânicos. Na Tabela 2.2 encontram-se exemplos para cada um destes grupos. <sup>[5]</sup>

**Tabela 2.2** – Agentes de curtumes.

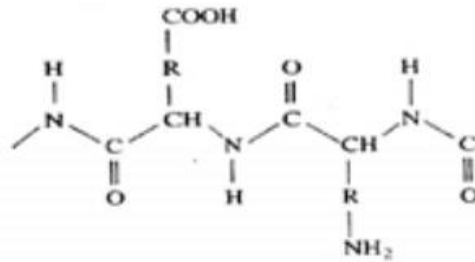
<b>Agentes inorgânicos</b>	<b>Agentes orgânicos</b>
Sais de crómio	Extratos vegetais
Sais de alumínio	Taninos sintéticos
Sais de zircónio	Aldeídos
Sais de ferro	Oxazolidinas
Sais de titânio	Resinas

### **Curtume ao crómio**

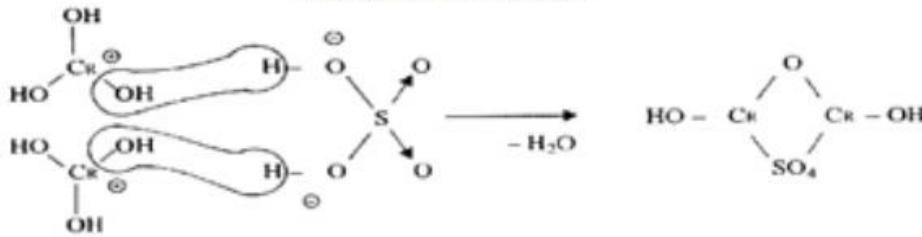
O couro curtido ao crómio é o mais utilizado, devido ao fácil processamento e às excelentes propriedades que confere ao couro, nomeadamente a alta resistência mecânica e térmica. <sup>[9],[10]</sup>

A estabilidade do couro deve-se à ligação covalente estabelecida entre a proteína e o crómio. Os sais de crómio são capazes de formar macromoléculas que se ligam à cadeia polipeptídica do colagénio. Estas reações estão ilustradas na Figura 2.3. <sup>[5], [10]</sup>

### Cadeia Polipeptídica



### Sal básico de Crómio



### Cadeia Polipeptídica + Sal básico de crómio

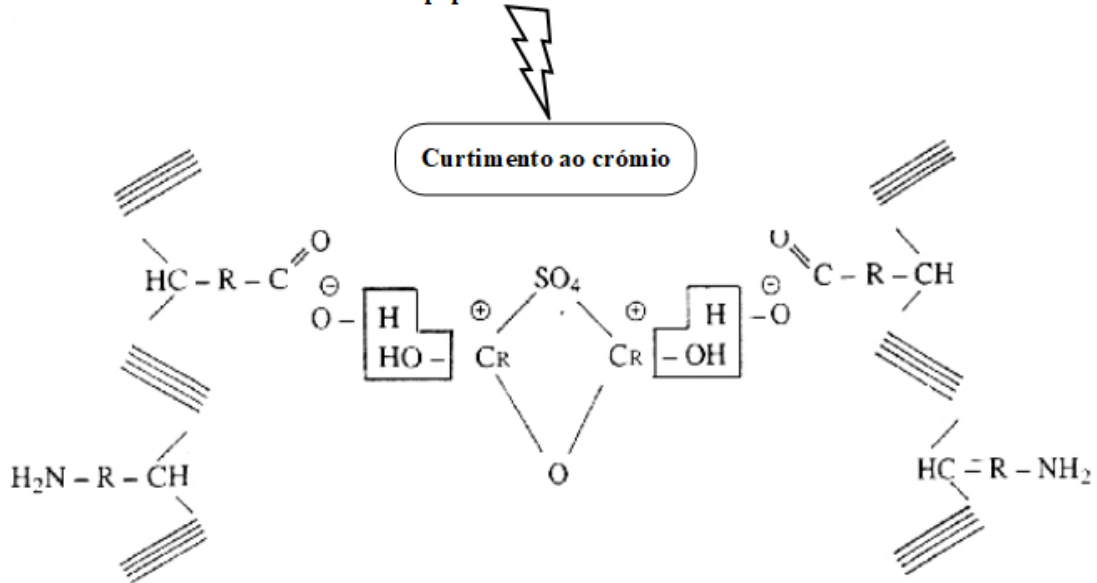


Figura 2. 3 – Mecanismo de curtume ao crómio. <sup>[10]</sup>

Após a etapa de curtume, todos os resíduos gerados contêm crómio III, é um composto classificado como não nocivo para os seres vivos. Contudo, uma rejeição incorreta destes resíduos, pode dar origem à conversão de crómio III em crómio VI, o que o torna extremamente tóxico. <sup>[9]</sup>

## 2.2. Indústria do calçado

A indústria do calçado tem um grande contributo na economia portuguesa, devido à sua forte posição competitiva e à dinâmica das suas exportações. <sup>[11]</sup>

É uma indústria moderna, que trabalha com outros setores, como a pecuária e os curtumes. Esta última, como mencionado no Capítulo anterior, processa o couro cru e, por isso, os curtumes são os responsáveis pela qualidade do material que será utilizado e pela seleção adequada das características físicas do animal de origem. <sup>[12]</sup>

### 2.2.1. Processo produtivo

Na indústria do calçado a matéria-prima é submetida a várias transformações, passando por fases definidas até à obtenção do produto final. Esta indústria usa cerca de 40 matérias-primas sendo que estas podem ser de origem natural (couro e borracha) ou sintética (espuma e plástico).

As etapas de transformação são determinadas de acordo com o tipo de calçado que se pretende obter e, por este motivo, o fluxo de produção é descontínuo e não totalmente universalizado. <sup>[12], [4]</sup>

Na Figura 2.4 encontram-se esquematizadas as principais etapas de produção de sapatos.

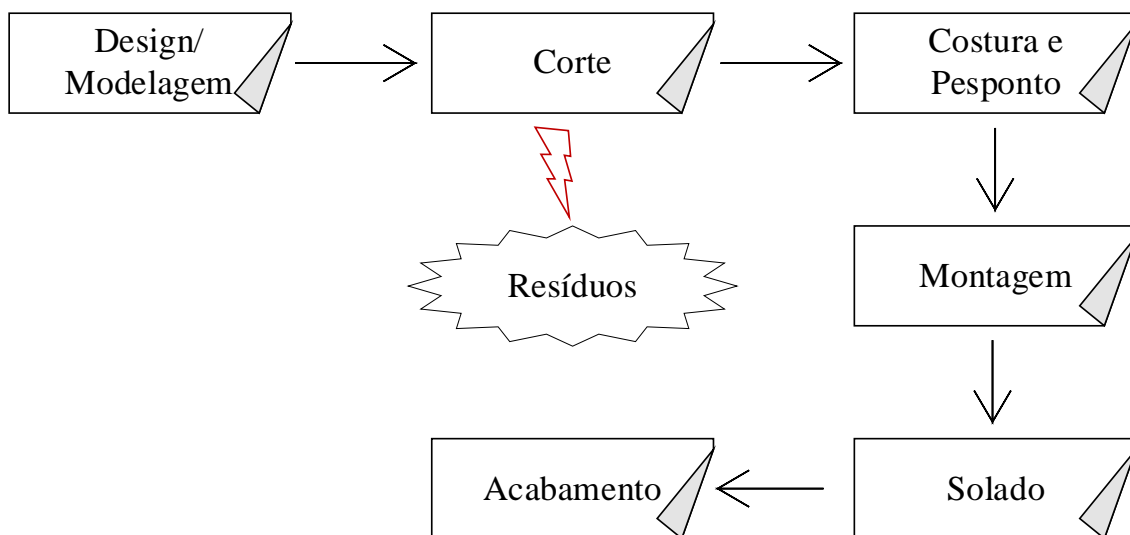


Figura 2. 4 - Principais etapas da produção de um sapato.

O processo de produção inicia-se com a criação do projeto, de seguida é necessário cortar as peças que irão constituir a forma superior do sapato. Nesta etapa são gerados

resíduos e, por isso, é necessária uma grande habilidade para estes serem mínimos, principalmente quando o material é couro. <sup>[12]</sup>

Após esta etapa, pretende-se unir os materiais que foram cortados e marcados anteriormente, por costura ou pesponto. É também nesta fase que são adicionados todos os adornos necessários, terminando assim a parte superior do sapato.

De seguida, ocorre a montagem, que consiste na fixação da parte superior à palmilha de moldagem, podendo esta fixação ser realizada por meio de vulcanização, colagem, pregagem ou costura.

Posteriormente, realiza-se o solado – que, como o nome indica, é a fixação da sola à palmilha de moldagem por meio de vulcanização, colagem, pregagem ou costura. <sup>[4]</sup>

Terminada esta fase, realiza-se um tratamento térmico, para assegurar uma boa aderência. Por fim, os sapatos são limpos e, dependendo do material e do seu uso final, podem ser pintados, polidos ou encerados para conferir um acabamento mais atraente. <sup>[12]</sup>

### **2.3. Valorização dos resíduos de couro**

Como referido anteriormente, os resíduos de couro são enviados para aterros o que polui o meio ambiente e implica custos para as empresas (cerca de 80€/tonelada). Portanto, tem-se estudado modos de valorizar estes resíduos. As metodologias mais estudadas são a utilização dos resíduos para reduzir de crómio (VI) a crómio (III) que não é prejudicial à saúde, na preparação do agente de curtume, de corantes e outros produtos químicos presentes em águas residuais oriundas do processo de tratamento do couro; como aditivo para argila (tijolos e telhas); como compósitos termoplásticos, de borracha vulcanizada, couro para calçado e outras utilizações.

Ainda assim, apesar das soluções existentes, nem todas são economicamente viáveis e, por isso, em Portugal, mais de 95 % dos resíduos produzidos vão para aterros.

Os compósitos em estudo neste trabalho pretendem ser uma solução que possa ser colocada em prática e que resultem num real contributo para a diminuição da percentagem de resíduos enviados para aterros. Estes são bastante atrativos pela elevada incorporação de couro, que mantém as propriedades adequadas para a aplicação em calçado.

#### **2.3.1. Compósitos couro-borracha**

A reciclagem do couro, será efetuada a partir da formação de compósitos incluindo SBR e couro. O problema é que estes compósitos apresentam propriedades mecânicas

inferiores às da SBR sem o couro. Este facto é atribuído à falta de afinidade entre os resíduos e a matriz do material. <sup>[13]</sup>

O processo de produção dos compósitos couro – borracha requer a preparação dos resíduos de couro através de trituração/ moagem e aplicação de agentes ligantes e aditivos, de modo a ativar-se quimicamente as superfícies da borracha e dos polímeros, para melhorar a sua compatibilidade e, quando possível, obter a ligação química dos componentes à matriz. Os compostos usados serão à base de silanos e de taninos.

### 2.3.1.1 Borracha de Butadieno Estireno (SBR)

As borrachas são materiais poliméricos que se distinguem pela sua capacidade de voltar rapidamente à sua forma inicial quando submetidas a uma força externa.

É um material que começou a ser utilizado na indústria no início do século XIX e, atualmente, consomem-se cerca de 15 milhões de toneladas por ano em todo o mundo, sendo 1/3 de borracha natural e 2/3 sintética. <sup>[14]</sup>

A borracha natural é obtida a partir da coagulação do latex presente nas árvores, quimicamente é constituída por repetições de unidades isoprénicas, como se pode verificar na Figura 2.5. <sup>[15]</sup>

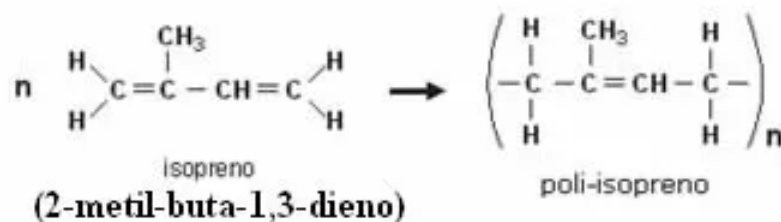


Figura 2.5 – Estrutura química da borracha natural. <sup>[15]</sup>

Através desta borracha, é possível sintetizar um polímero de adição que apresenta a mesma constituição da borracha natural. Esse poli-isopreno é um polímero diénico porque a sua estrutura possui monómeros de dieno conjugados.

Por meio de reações químicas é possível obter outros polímeros diénicos, como o polibutadieno e o policlopreno, ou neopreno, que são os mais comuns para a produção de borrachas sintéticas. <sup>[15]</sup>

Na Figura 2.6 é possível observar as reações que ocorrem para a formação dos polímeros mencionados.

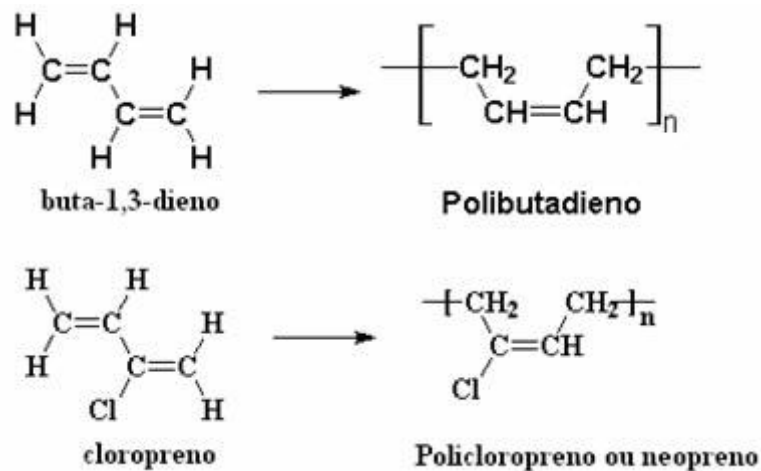


Figura 2. 6– Reações de síntese de polímeros utilizados na produção de borracha sintética.<sup>[15]</sup>

Comparando as borrachas sintéticas com as naturais, verifica-se que apresentam elasticidades semelhantes, contudo as primeiras são mais resistentes a variações de temperaturas e ao ataque de produtos químicos. Porém é de notar que esta borracha só se torna resistente depois de passar por um processo denominado por vulcanização.

A vulcanização consiste na adição de 2 a 30 % de enxofre à borracha, sob aquecimento e na presença de catalisadores, formando um polímero tridimensional onde o enxofre serve de ponte entre as cadeias carbónicas.<sup>[15]</sup>

A reação de vulcanização encontra-se esquematizada na Figura 2.7.

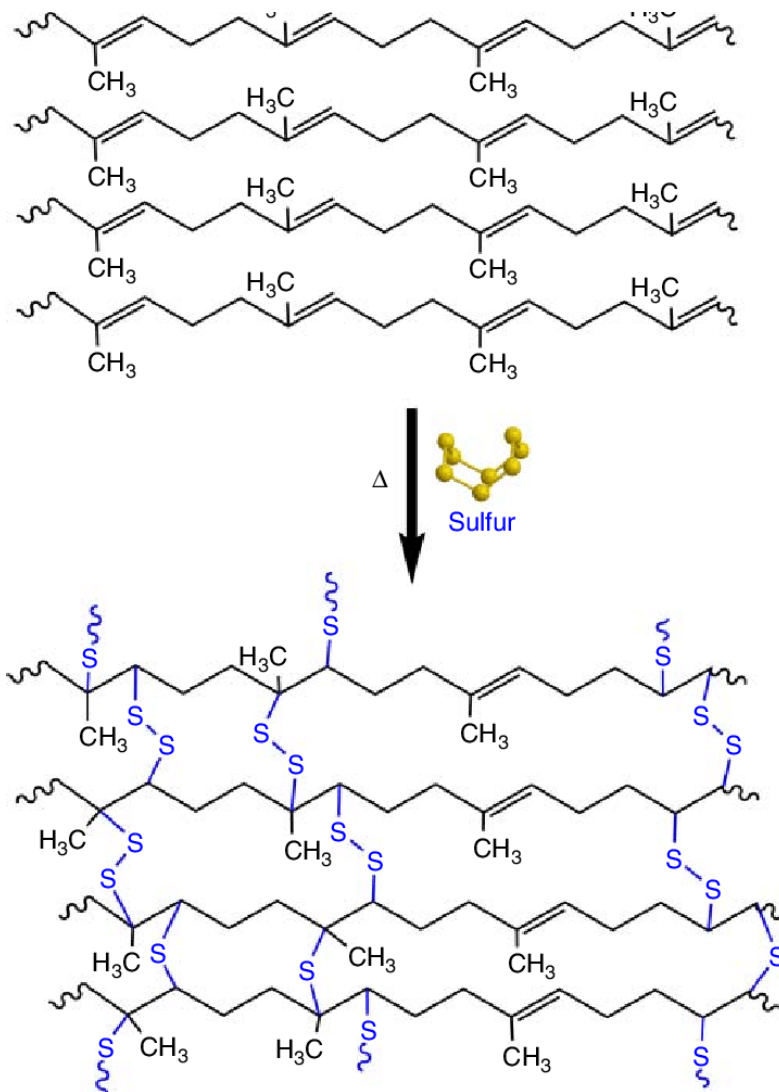


Figura 2.7 – Reação de vulcanização.<sup>[16]</sup>

Algumas borrachas sintéticas são compostas por copolímeros, isto é, são formadas pela união de monómeros diferentes. De entre estas, a mais importante é a borracha de estireno butadieno (SBR). Esta borracha é formada pela união dos monómeros de eritreno (buta – 1,3 – dieno) e do estireno, conforme a reação de polimerização expressa na Figura 2.8.<sup>[17]</sup>

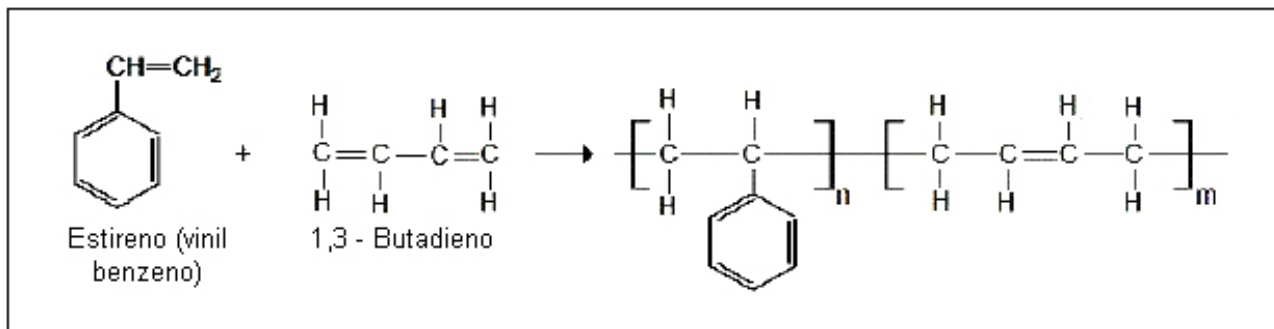


Figura 2.8– Reação de formação da borracha de esturino butadieno.

A borracha de estireno-butadieno apresenta alta resistência ao desgaste, excelente processabilidade e propriedades físicas, como por exemplo, alta elasticidade à temperatura ambiente. Porém, possui fracas propriedades mecânicas, condutividade elétrica e térmica, nomeadamente baixa resistência à tração.

É dada uma especial atenção à modificação das fracas propriedades mecânicas, baixa condutividade térmica e elétrica do SBR para realizar suas aplicações práticas, sendo necessária a composição de borrachas com a incorporação de diversos enchimentos. Tais como, partículas de sílica, negro de fumo, grafeno e argila, e/ou fibras de reforço, como carbono, nylon, e vidro são incorporados para aumentar a resistência mecânica, térmica, propriedades elétricas de vários compostos de borracha.<sup>[18]</sup>

### 2.3.1.2. Agentes de acoplamento de silanos

Os agentes de acoplamento de silano têm a capacidade de formar uma ligação duradoura entre materiais orgânicos e inorgânicos. A sua forma geral demonstra duas classes de funcionalidades e estão representadas na Figura 2.9.

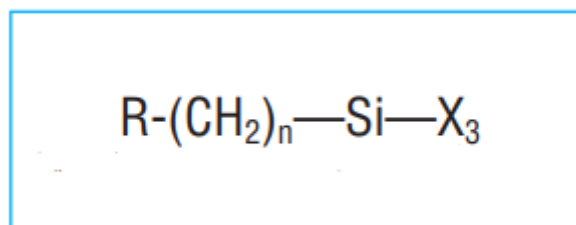


Figura 2.9 – Fórmula geral para um agente de acoplamento de silanos.<sup>[19]</sup>

O grupo X é hidrolisável, assim liga-se ao substrato enquanto o grupo R é um radical orgânico não hidrolisável e, por isso, irá ligar-se ao polímero, como se pode ver na Figura 2.10.

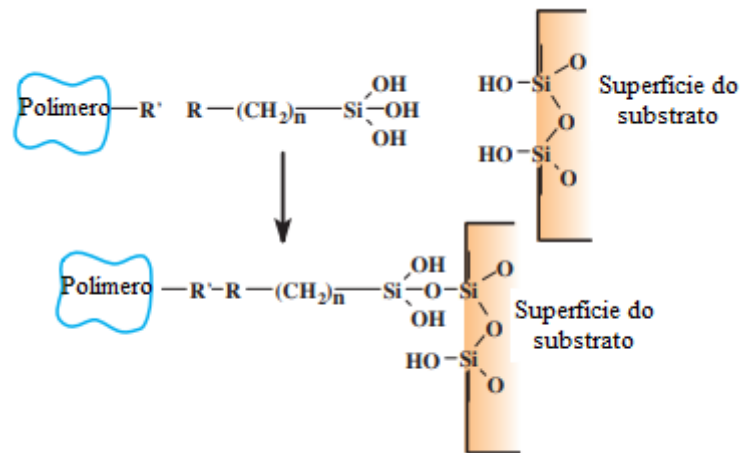


Figura 2.10– Reação de um organossilano. <sup>[19]</sup>

Normalmente, os organossilanos utilizados são constituídos por um substituinte orgânico e três substituintes hidrolisáveis. Estes últimos são hidrolisáveis para formar espécies contendo silanol. Esta é uma reação que evolue quatro etapas, como se pode aferir através da Figura 2.11.

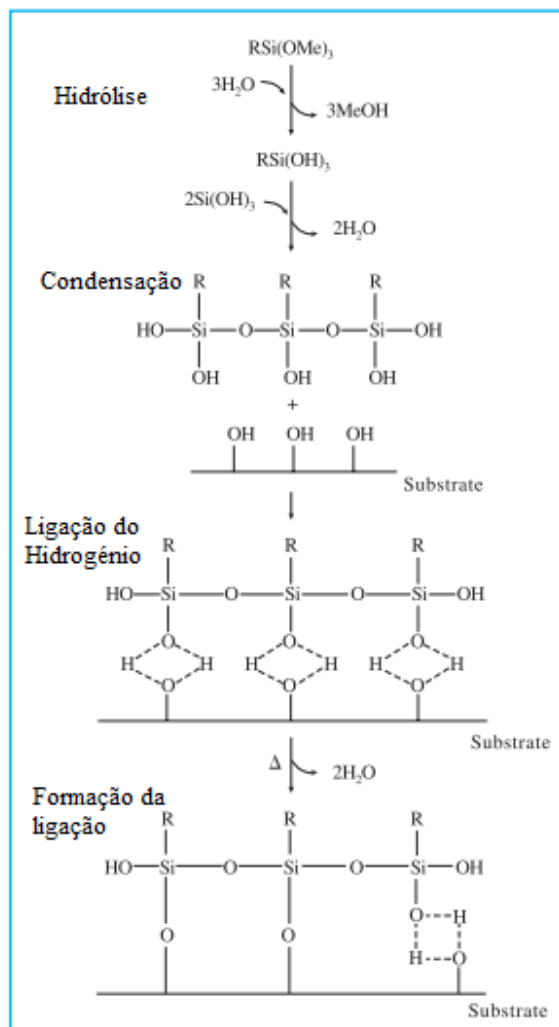


Figura 2.11 – Deposição hidrolítica de silanos. <sup>[19]</sup>

Inicialmente, dá-se a hidrólise dos três grupos lábeis, que condensam e formam a ligação do hidrogénio com os grupos OH do substrato. Posteriormente, durante a secagem e cura, forma-se uma ligação covalente com o substrato ao mesmo tempo que se perde água. <sup>[19]</sup>

Estes silanos podem ser compostos por moléculas bis-funcionais ou di-funcionais. Tal acontece quando o silano é simétrico ao grupo funcional não hidrolisável e se houver dois grupos trialkoxy ( $X_3$ ) na molécula.

Nesta dissertação, um dos silanos utilizados para a funcionalização do couro irá ser bis – (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT), cuja estrutura química se encontra na Figura 2.12. <sup>[20]</sup>

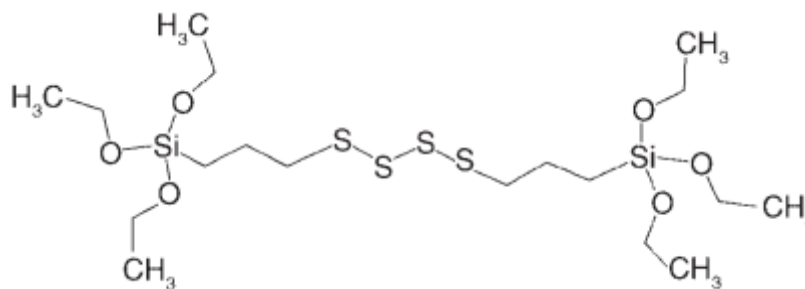


Figura 2. 52 - Estrutura química do TESPT.<sup>[20]</sup>

Este é um composto facilmente obtido e de baixo custo, muito utilizado na indústria da borracha onde é designado por Si69.

A reação de formação do compósito couro – TESPT – SBR por meio de vulcanização é demonstrada na Figura 2.13.

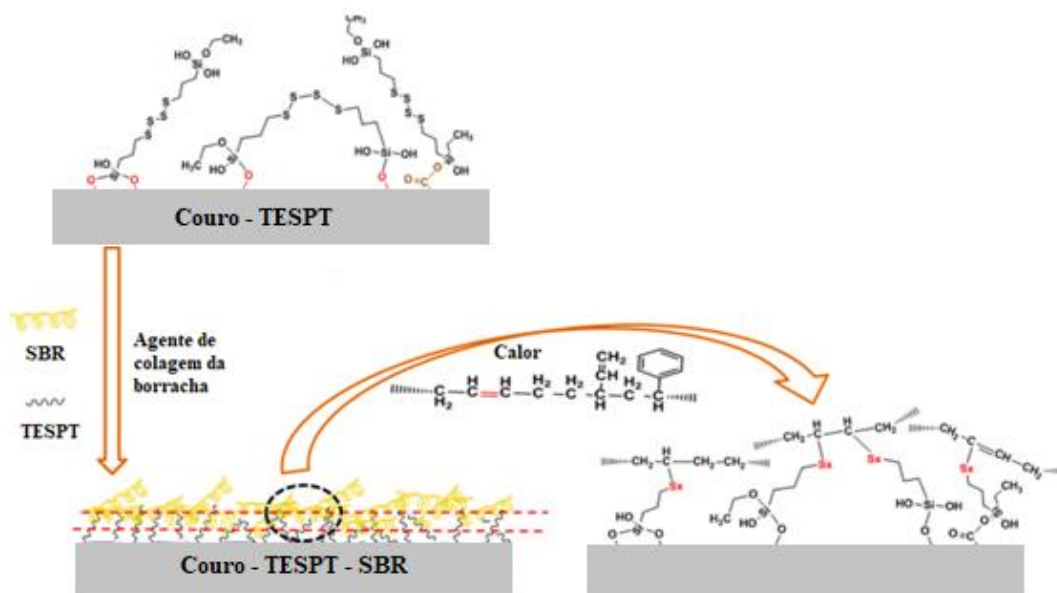


Figura 2.13 – Reação de formação do compósito couro – TESPT – SBR.

Na utilização deste composto há alguns fatores a ter em conta, pois influenciam a cinética, o equilíbrio da hidrólise e condensação, entre os quais a natureza dos grupos organofuncionais, a razão água/ silano, o pH, o catalisador usado, o solvente e o envelhecimento da solução.

Assume-se que para uma melhor funcionalização do couro as moléculas de TESPT deveriam ser completamente hidrolisadas antes da solução ser utilizada para obter a ligação química dos componentes à matriz. Contudo, quando as moléculas estão completamente hidrolisadas, já se iniciou a condensação das mesmas. Assim, a

concentração máxima de silanol não coincide com o ponto de hidrólise completa. Aferiu-se que o tempo ótimo de hidrólise é de 15 a 20 h.<sup>[20]</sup>

Nesta dissertação, estudou-se ainda o desempenho de outro silano designado por viniltrietoxilano (VTES). O monómero deste composto é monofuncional e encontra-se na Figura 2.14.<sup>[21]</sup>

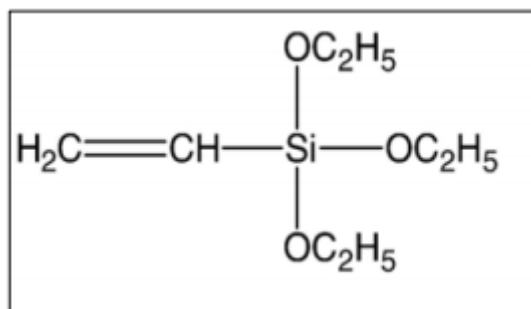


Figura 2.14 – Estrutura química do VTES.<sup>[21]</sup>

### 2.3.1.3. Taninos vegetais

Os taninos vegetais, conhecidos por taninos naturais, podem ser encontrados em várias partes do vegetal, como no cerne da madeira, casca, frutos e sementes. Estes são o quarto constituinte vegetal mais abundante, antecedido pela celulose, hemicelulose e lenhina.<sup>[22],[23]</sup>

Os taninos são polifenóis ecológicos, de origem biológica e altamente reativos. Estes diferem da maioria dos compostos fenólicos pela sua capacidade de formar complexos insolúveis com água, com proteínas, com polissacarídeos e alcaloides. Para apresentarem capacidade de se ligar e precipitar proteínas, é necessário que pelo menos três grupos hidroxilo da molécula glicose estejam esterificados. Esta reatividade específica com proteínas é denominada adstringência.<sup>[24],[25]</sup>

Esta propriedade é a responsável pela defesa e proteção dos vegetais, o que impede o ataque de herbívoros. Porém, nos frutos verdes, a sua concentração decresce à medida que eles amadurecem, tornando-os mais vulneráveis a ataques.<sup>[22]</sup>

Os taninos são considerados como substâncias secundárias das plantas, uma vez que não estão envolvidos em rotas metabólicas principais. Como metabólitos secundários têm valor económico e ecológico. São importantes nas interações entre a planta e o seu ecossistema, possuindo uma atividade antimicrobiana que atua na proteção do vegetal contra o ataque de microorganismos patogénicos.

Este constituinte vegetal pode ser classificado com base nas suas estruturas e propriedades, dividindo-se assim em taninos hidrolisáveis e taninos condensados. Os primeiros, representados na Figura 2.15, são compostos por uma unidade central, a D-glicose, esterificada a unidades de galoílo, no caso dos galotaninos, ou unidades HHDP (hexa-hidroxidifenoila), no caso de elagitaninos, sendo facilmente hidrolisadas em produtos monoméricos por ácidos ou enzimas. Assim, os componentes básicos dos taninos são açúcares, ácido gálico, ácido elágico e flavonoides.<sup>[24]</sup>

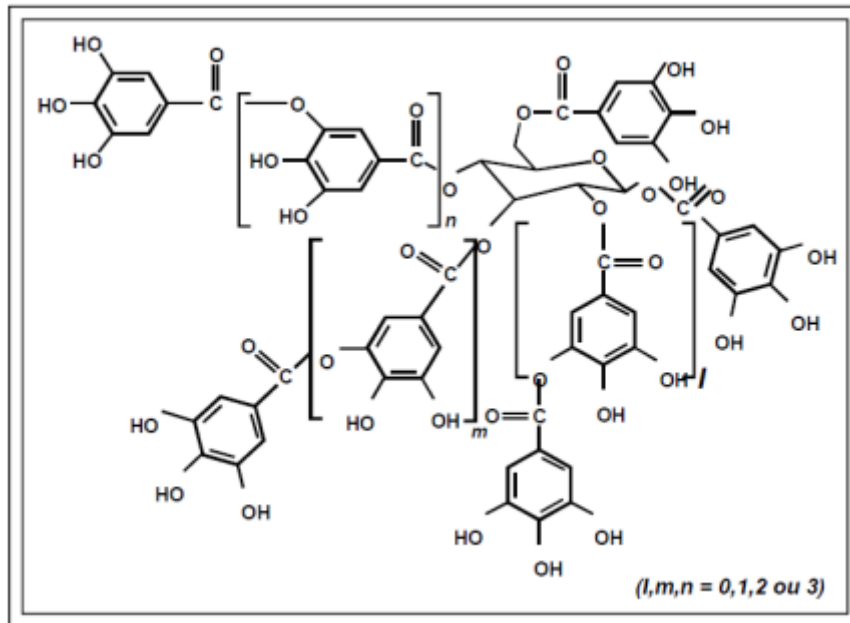


Figura 2.15 – Estrutura química de um tanino hidrolisável.<sup>[24]</sup>

Os taninos condensados, apresentados na Figura 2.16, são formados por subunidades de catequina (fitonutriente da família dos polifenóis) polimerizadas, encontradas na natureza com diferentes graus de polimerização. São compostos de unidades flavonóides e normalmente são mais abundantes em cascas de árvores que os seus homólogos hidrolisáveis.<sup>[24]</sup>

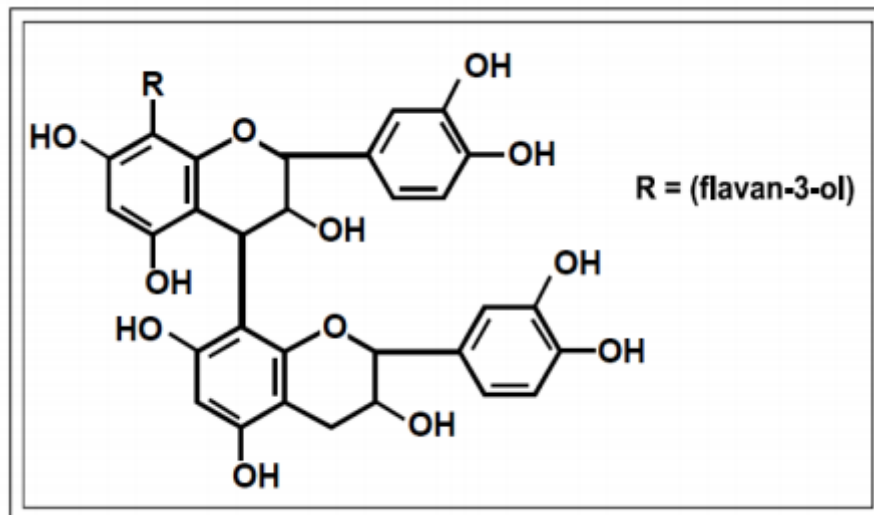


Figura 2.16 - Estrutura química de um tanino condensado.<sup>[24]</sup>

As fontes de taninos são variadas. As espécies vegetais ricas em taninos são muitas e são notáveis pela sua importância económica e industrial. Existem taninos mimosa (*Acacia mearnsii*), quebracho (*Schinopsis balansae*), carvalho (*Quercus* spp.), castanheiro (*Castanea sativa*), divi-divi (*Caesalpinia coraria*), algarobilla (*Caesalpinia brevifolia*), tara (*Caesalpinia spinosa*), entre outros.

Os taninos são de grande importância no curtimento e recurtimento de peles, na indústria de petróleo, como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração dos poços, no tratamento de água de abastecimento e residuais, na produção de tintas e adesivos para madeira e seus derivados e, em virtude das suas propriedades antissépticas, são estudados contra organismos xilófagos (insetos que se alimentam da madeira).<sup>[24]</sup>

### 3. Metodologia experimental

Nesta dissertação o couro foi funcionalizado utilizando compostos à base de silanos e taninos (mimosa e castanheiro). Neste capítulo, encontram-se os procedimentos experimentais realizados para a caracterização química do couro e para a formação e análise dos compósitos couro-borracha.

#### 3.1. Matérias-primas

Ao longo deste trabalho experimental utilizou-se diferentes matérias-primas, entre elas, couro, taninos, borracha SBR 1502 e silanos.

A empresa *Dias Ruivo Curtumes e Produtos Industriais Lda*, cedeu o couro curtido ao crómio com acabamento e os taninos do tipo mimosa e castanheiro.

A empresa *Atlanta Steps* forneceu a borracha SBR 1502. Por último, os produtos químicos utilizados foram do laboratório de investigação do departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da FEUP.

#### 3.1. Pré-tratamento da amostra

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 Erdwisch com crivo de 4mm, obtendo-se couro com essa granulometria. De seguida, moeu-se o couro num moinho de laminas da Retsch, representado na Figura 3.1, com um crivo de 750 µm.



Figura 3. 1 – Moinho de lâminas da Retsch.

## 3.2. Determinação do teor de humidade

(Método adaptado da norma “EN 14774-3” de março de 2004)

### 3.2.1. Material e equipamento

- Cadinhos de porcelana;
- Exsiccador;
- Estufa (TRADE Raypa);
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S).

### 3.2.2. Procedimento experimental

- Colocou-se 3 cadinhos na estufa a uma temperatura de 105 °C durante 30 minutos;
- Retirou-se os cadinhos e colocou-se no exsiccador até atingir a temperatura ambiente;
- Pesou-se os cadinhos previamente identificados e registou-se as respetivas massas;
- Pesou-se aproximadamente 1 g de amostra e registou-se as massas das amostras nos cadinhos;
- Colocou-se as amostras na estufa a 105 °C durante 2-3 horas;
- Retirou-se os cadinhos da estufa e colocou-se novamente nos exsiccadores;
- Pesou-se os cadinhos e registou-se as respetivas massas.

Expressão para o cálculo do teor de humidade:

$$M_{\text{ad}} (\%) = \frac{(m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \quad (1)$$

Em que,

$m_1$  – Massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  – Massa do cadinho com a amostra antes da secagem (g);

$m_3$  – Massa do cadinho com a amostra ao fim do tempo total de secagem (g).

### 3.3. Determinação do teor de cinzas

#### 3.3.1. Material e equipamento

- Cadinhos de porcelana;
- Exsiccador;
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S);
- Mufla (Termolab).

#### 3.3.2. Procedimento experimental

- Pesou-se cada um dos cadinhos, previamente identificados, e registou-se as respetivas massas;
- Pesou-se, aproximadamente, 1 g de amostra no cadinho de forma a ficar uma camada uniforme;
- Colocou-se os cadinhos com a amostra na mufla durante 30 minutos a  $550^{\circ}\text{C}$ ;
- Deixou-se os cadinhos arrefecer na mufla até temperatura ambiente;
- Pesou-se as amostras na balança analítica e registou-se as respetivas massas.

Expressão para o cálculo do teor de cinzas:

$$A_d (\%) = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (2)$$

Em que,

$m_1$  – Massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  – Massa do cadinho com a amostra seca (g);

$m_3$  – Massa do cadinho com cinzas estabilizadas (g);

$M_{ad}$  – Humidade da amostra analisada, determinada de acordo com a EN 14774 –3, (%).

### 3.4. Determinação do teor de voláteis

#### 3.4.1. Material e equipamento

- Cadinhos de porcelana;
- Luva para altas temperaturas;
- Exsiccador;
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S);
- Mufla (Termolab).

#### 3.4.2. Procedimento experimental

- Pesou-se cada um dos cadinhos, previamente identificados, e registou-se as respetivas massas;
- Pesou-se, aproximadamente, 1 g de amostra no cadinho de forma a ficar uma camada uniforme;
- Colocou-se os cadinhos com a amostra na mufla durante 7 minutos a  $900^{\circ}\text{C}$ ;
- Deixou-se os cadinhos arrefecer na mufla até temperatura ambiente;
- Pesou-se as amostras na balança analítica e registou-se as respetivas massas.

Expressão para o cálculo de teor de voláteis:

$$V_d(\%) = \left[ \frac{100 \times (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad} \right] \times \frac{100}{100 - M_{ad}} \quad (3)$$

Em que,

$m_1$  – Massa do cadinho vazio (g);

$m_2$  – Massa do cadinho com a amostra antes de ir à mufla (g);

$m_3$  – Massa do cadinho com a amostra depois de ir à mufla (g);

$M_{ad}$  – Humidade da amostra analisada, determinada de acordo com a EN 14774 –3, (%).

### **3.5. Determinação do poder calorífico**

(Procedimento presente no Laboratório de Tecnologia do ISEP)

#### **3.5.1. Material e equipamento**

- Equipamento Parr 6772 Calorimetric Thermometer;
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S).

#### **3.5.2. Procedimento experimental**

- Pesou-se a cápsula de combustão;
- Pesou-se 0,5 g de amostra;
- Pesou-se, no balde do calorímetro, 2 kg de água;
- Colocou-se a cápsula dentro da bomba calorimétrica;
- Pressurizou-se a bomba calorimétrica, muito lentamente, até um máximo de 30 bar;
- Colocou-se a bomba calorimétrica dentro do balde;
- Inseriu-se as bananas dos cabos de ignição nos terminais dos elétrodos existentes na cabeça da bomba;
- Colocou-se a tampa do calorímetro e ligou-se o agitador;
- Procedeu-se à leitura do poder calorífico.

### **3.6. Lixiviação**

#### **3.6.1. Material e equipamento**

- Material corrente de laboratório;
- Balança  $\pm 0,01$  g (METTLER – PB5001 – S);
- Agitador.

#### **3.6.2. Procedimento experimental**

- Pesou-se 100g de resíduos de couro curtido ao crómio num frasco de polietileno de 2 L;
- Adicionou-se 1 L de água desionizada à amostra;
- Colocou-se a mistura em num agitador a 60rpm durante 24h;

- Filtrou-se o eluato obtido para posteriormente se determinar por espectrofotometria de absorção atómica.

### **3.7. Digestão ácida**

#### **3.7.1. Material e equipamento**

- Material corrente de laboratório;
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S);
- Banho de água desionizada.

#### **3.7.2. Procedimento experimental**

- Pesou-se 1 g de couro para um balão de kjedahl;
- Adicionou-se 10 mL de água régia numa razão de 1:3 (v/v), uma parte de ácido nítrico e três partes de ácido clorídrico;
- Colocou-se os balões num banho de água desionizada a 90 °C durante 3h;
- Deixou-se arrefecer as soluções;
- Adicionou-se, novamente, 10 mL de água régia numa razão de 1:3 (v/v);
- Colocou-se os balões num banho de água desionizada a 90 °C durante 3h;
- Filtrou-se a solução digerida para um balão de 50 mL e completou-se com água desionizada até ao menisco;
- Repetiu-se o procedimento em triplicado.

### **3.8. Determinação de cloretos pelo método de Mohr**

#### **3.8.1. Material e equipamento**

- Material corrente de laboratório.

#### **3.8.2. Procedimento experimental**

- Colocou-se 50 mL de eluato, obtido na lixiviação, num matraz;
- Adicionou-se 20 gotas de solução indicadora de dicromato de potássio a 5%;
- Titulou-se a amostra com uma solução de nitrato de prata a 0,1 M;
- Repetiu-se o procedimento até se obter três resultados concordantes para o volume gasto;

- Realizou-se um ensaio em branco.

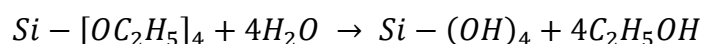
### 3.9. Funcionalização do couro

Apesar dos silanos referidos no capítulo 2 melhorarem a adesão do couro à borracha, pode-se ainda tentar outra abordagem de modo a esta adesão ser maximizada, pois este composto liga-se aos grupos hidroxilo do couro. Contudo, estes estão quimicamente ligados aos metais existentes no substrato, como por exemplo, o crómio. Desta forma, utilizam-se nanopartículas de sílica, de modo a aumentar a área de contacto dos grupos hidroxilo e conseqüentemente existirem mais locais para se formarem ligações com o TESPT.

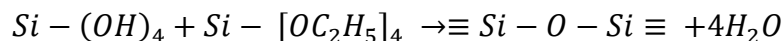
As nanopartículas de sílica podem ser sintetizadas através do método sol-gel, que inclui a hidrólise do tetraetoxissilano (TEOS) e a condensação das espécies de sílica hidrolisada na presença de um catalisador de amônia.

O processo sol-gel envolve as seguintes reações:<sup>[26]</sup>

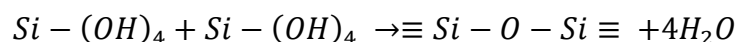
1. Hidrolise



2. Condensação do álcool



3. Condensação da água



As nanopartículas de sílica possuem um formato parcialmente esférico, como pode ser visto na Figura 3.2.

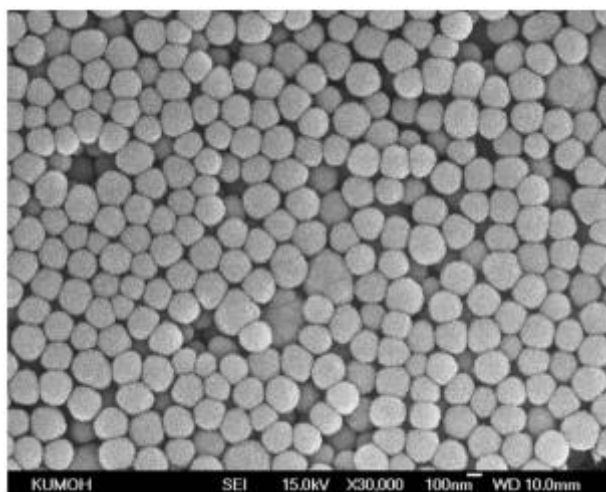


Figura 3.2 – Imagem SEM de partículas de sílica sintetizadas pelo processo sol-gel.<sup>[26]</sup>

As nanopartículas de sílica têm grandes quantidades de grupos hidroxilo de superfície e estão covalentemente ligadas à superfície do couro por silanos através de ligações –O – Si – O, tal como se pode aferir através da Figura 3.3.<sup>[27]</sup>

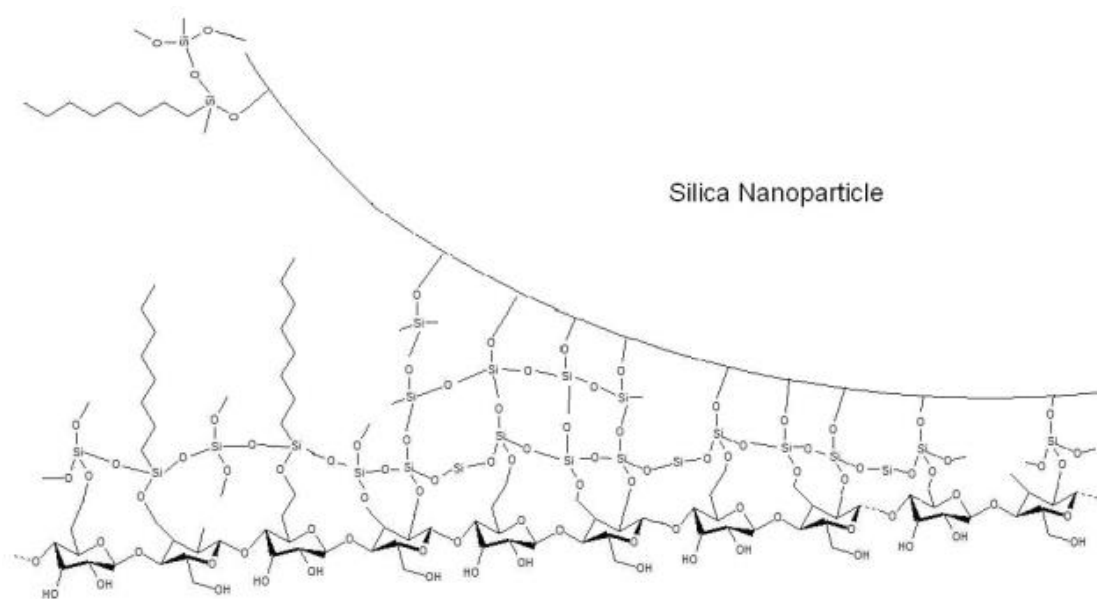
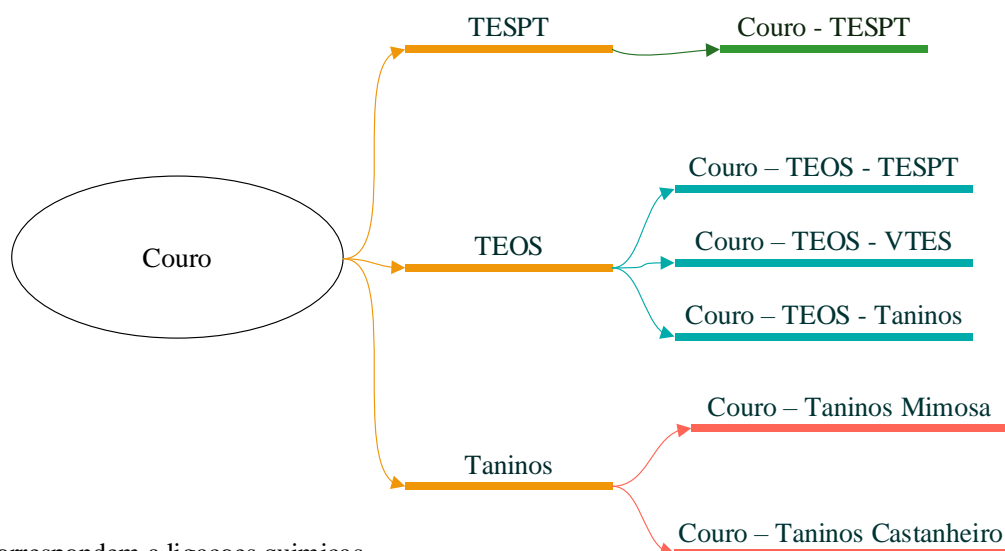


Figura 3.3 - Esquema de possível química de superfície couro tratado com nanopartículas de sílica e silanos mistos.<sup>[27]</sup>

Na Figura 3.4 encontra-se a representação esquemática dos métodos utilizados para funcionalizar o couro.



As setas correspondem a ligações químicas.

Figura 3.4 – Representação esquemática dos ensaios realizados.

### **3.9.1. Material e equipamento**

- Material corrente de laboratório
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S);
- Placa de aquecimento e agitação
- Pulverizador;
- Estufa (TRADE Raypa).

### **3.9.2. Procedimentos experimentais**

#### **Método 1 - TESPT**

- Preparou-se uma solução de 155mL de etanol, 2,5 mL de água desionizada e 17,5mL de TESPT;
- Deixou-se em agitação durante 18h;
- Pesou-se 3 g de couro;
- Pulverizou-se 1,5 mL, 2,5 mL, 3,5 mL e 7,5 mL solução de TESPT por cada grama de couro;
- Deixou-se secar à temperatura ambiente durante 24h.

#### **Método 2 – TEOS/TESPT**

- Fez-se uma solução de 2 mL de amónia e 15 mL de etanol, adicionou-se a amónia ao etanol a 50 °C e deixou-se em agitação durante 30 minutos;
- Fez-se uma solução de 3 mL de TEOS e 10 mL de etanol;
- Adicionou-se a solução de TEOS/etanol sobre a solução de TEOS/ etanol lentamente e em três porções com agitação forte, ao longo de 30 minutos;
- Deixou-se reagir durante mais 30 minutos e retirou-se o aquecimento;
- Adicionou-se 2 mL de TESPT e 1 mL de água desionizada;
- Deixou-se em hidrólise durante 24h;
- Pesou-se 3 g de couro;
- Pulverizou-se 2 mL e 4 mL de solução TEOS/ TESPT por cada grama de couro;
- Deixou-se secar à temperatura ambiente durante 24h.

### **Método 3 – TEOS/VTES**

- Fez-se uma solução de 2 mL de amónia e 15 mL de etanol, adiciona-se a amónia ao etanol a 50 °C e deixa-se em agitação durante 30 minutos;
- Fez-se uma solução de 3 mL de TEOS e 10 mL de etanol;
- Adicionou-se a solução de TEOS/etanol sobre a solução de TEOS/ etanol lentamente e em três porções com agitação forte, ao longo de 30 minutos;
- Deixou-se reagir durante mais 30 minutos e retira-se o aquecimento;
- Adicionou-se 4 mL de VTES e 1 mL de água desionizada;
- Deixou-se em hidrólise durante 24h;
- Pesou-se 3 g de couro;
- Pulverizou-se 2 mL e 4 mL de solução TEOS/ VTES por cada grama de couro;
- Deixou-se secar à temperatura ambiente durante 24h.
- Colocou-se na estufa a 110 °C durante 90 minutos.

### **Método 4 - Taninos**

- Fez-se uma solução com 1g de taninos e 100 mL de água desionizada;
- Pesou-se 2g de couro e juntou-se à solução;
- Deixou-se em agitação durante 6h;
- Filtrou-se e deixou-se a secar à temperatura ambiente durante 24h.

### **Método 5 – TEOS/Taninos**

- Fez-se uma solução de 2 mL de amónia e 15 mL de etanol, adicionou-se a amónia ao etanol a 50 °C e deixou-se em agitação durante 30 minutos;
- Fez-se uma solução de 3 mL de TEOS e 10 mL de etanol;
- Adicionou-se a solução de TEOS/etanol sobre a solução de TEOS/ etanol lentamente e em três porções com agitação forte, ao longo de 30 minutos;
- Deixou-se reagir durante mais 30 minutos e retirou-se o aquecimento;
- Adicionou-se 1g de taninos;
- Deixou-se em hidrólise durante 24h;
- Pesou-se 3 g de couro;
- Pulverizou-se 2 mL solução de TEOS/ taninos por cada grama de couro;
- Deixou-se secar à temperatura ambiente durante 24h.

### 3.10. Formação dos compósitos

A incorporação do couro na borracha SBR 1502 é realizada na empresa *Atlanta*. Inicialmente, a borracha SBR 1502 é previamente aditivada, utilizado nomeadamente sílica e enxofre (agente de vulcanização), este processo é realizado de acordo com a receita da empresa que não é divulgada. De seguida, estira-se a borracha num misturador de rolos juntamente com o couro (Figura 3.5). É de notar, que o couro é previamente seco.



Figura 3.5 – Misturador de rolos.

De seguida, esta mistura que é designada por pré-vulcanizado, é vulcanizada numa prensa hidráulica a 160 °C durante 5 minutos (Figura 3.6).



Figura 3. 6– Prensa hidráulica.

Neste trabalho experimental, variou-se o tratamento dado ao couro e a quantidade de couro incorporada na borracha. Sendo que, se realizaram ensaios de 10 phr, 15 phr e 20 phr em 300 g de borracha. Para cada ensaio é necessário ter uma amostra padrão, dado que as propriedades mecânicas da SBR variam. As amostras vulcanizadas ficam a curar durante 7 dias e, por fim, são cortados os provetes de alongamento e tração para a realização dos ensaios mecânicos. Estes são realizados pelo Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP).

### **3.11. Ensaios reológicos**

Os dados reológicos traduzem a mudança na rigidez (torque) da borracha conforme a vulcanização ocorre. O torque mínimo ( $M_L$ ) – e o tempo correspondente – indica a processabilidade da borracha. Enquanto, o torque máximo ( $M_H$ ) indica a conclusão da vulcanização. O tempo para atingir 90 % ( $t_{90}$ ) do torque máximo é considerado o tempo de cura ideal.

A natureza da curva reométrica após atingir o torque máximo é uma indicação da estabilidade do material e das reticulações introduzidas. Se este parâmetro começar a diminuir indica a reversão e degradação do material.

Os ensaios reométricos foram realizados na empresa *Atlanta steps*, de acordo com a norma NP ISO 3417:2001.

Esta atividade experimental, consiste em comprimir um provete de borracha, numa cavidade estanque, sob uma pressão inicial positiva e mantida a uma temperatura elevada. Um disco biónico é embebido no provete que oscila com uma pequena amplitude de rotação. Esta ação exerce uma distorção no provete e o binário necessário para oscilar o disco, depende da rigidez (módulo de corte) da borracha. O binário é registado automaticamente num gráfico em função do tempo, obtido através do reómetro presente na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Reómetro.

Para cada ensaio, utiliza-se um provete de aproximadamente 30 mm de diâmetro e 12,5 mm de espessura ou volume equivalente, considera-se que o volume ótimo é 8cm<sup>3</sup>. O provete deve ser envolvido numa folha plástica de modo a não danificar o equipamento.

### **3.12. Determinação da densidade de cross - linking**

(Método adaptado da norma “EN 14774-3” de março de 2004)

#### **3.12.1. Material e equipamento**

- Material corrente de laboratório;
- Estufa (TRADE Raypa);
- Balança  $\pm 0,0001$  g (METTLER – AB204 – S);

#### **3.12.2. Procedimento experimental**

- Pesou-se 10 g de borracha vulcanizada;
- Realizou-se a extração de soxhlet com acetona durante 7h;
- Secou-se na estufa a 70 °C durante 16h;
- Arrefeceu-se a amostra até 23° C;
- Colocou-se a amostra em 200 cm<sup>3</sup> ciclohexano durante inchar 72 h;
- Removeu-se o líquido e secou-se rapidamente com papel o excesso;
- Pesou-se a amostra num recipiente fechado;

- Removeu-se a tampa do frasco e colocou-se tudo na estufa a 70° C durante a noite;
- Removeu-se o frasco da estufa, tapou-se e deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente;
- Pesou-se 0,5 g de borracha seca e utilizando o método de Arquimedes, mediu-se a densidade da mesma.

As expressões utilizadas para o cálculo da densidade de cross - linking são:[28]

$$v_r = \frac{\ln(1-V_r) + v_r + XV_r^2}{V_0(V_r^{1/3} - 0,5V_r)} \quad (4)$$

e

$$V_r = \frac{\frac{w_r}{\rho_r}}{\frac{w_r}{\rho_r} + \frac{w_{rs} - w_r}{\rho_s}} \quad (5)$$

Onde,

$v_r$  – Densidade de cross - linking (mol/cm<sup>3</sup>);

$V_r$  – Volume de borracha envolvida em solvente;

$X$  – Parâmetro de interação do solvente com a borracha;

$V_0$  – Volume molar do solvente (mol/cm<sup>3</sup>);

$w_r$  – Massa inicial da borracha (g);

$\rho_r$  – Densidade da borracha (g/cm<sup>3</sup>);

$w_{rs}$  – Massa da borracha inchada (g);

$\rho_s$  – Densidade do solvente (g/cm<sup>3</sup>).

### 3.13. SEM

Os ensaios de SEM foram realizados utilizando o Microscópio Eletrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difração de Eletrões Retrodondidos: FEI Quanta 400FEG ESEM/EDAX Genesis X4M.

As amostras foram revestidas com filme fino de Au/Pd, por pulverização catódica (sputtering), utilizando o equipamento SPI Module Sputter Coater.

As condições em que foram obtidas as imagens e os espectros estão nas respetivas legendas.

### 3.14. Ângulo de contacto

Os ensaios do ângulo de contacto foram realizados utilizando o equipamento KSV-CAM101, onde as imagens foram retiradas ao fim de 1s.

Na Figura 3.8 está representada uma imagem ilustrativa dos ensaios realizados.

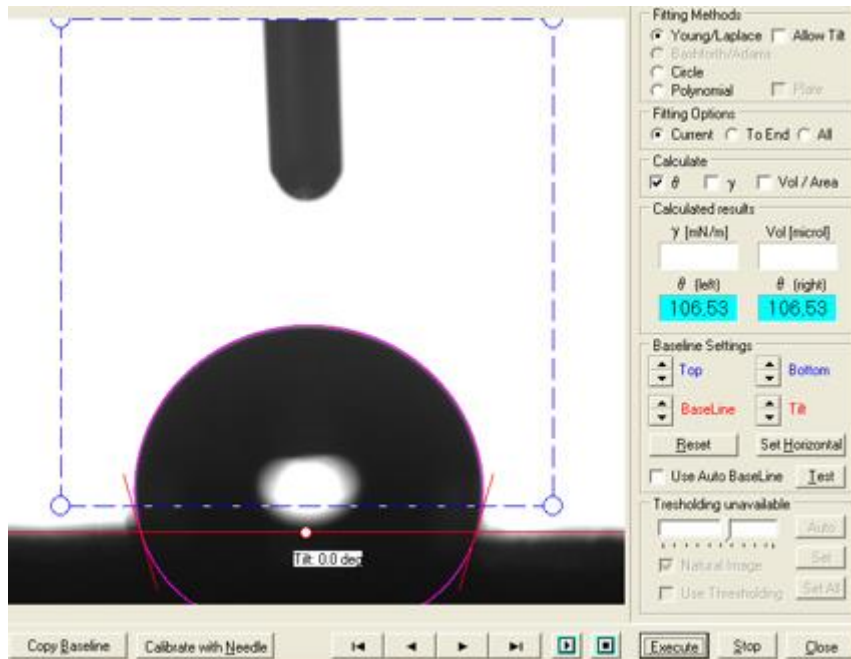


Figura 3.8 – Ensaio da determinação do ângulo de contacto.



## 4. Resultados e discussão

### 4.1. Caracterização química do couro

A caracterização do couro é um fator importante, pois como referido anteriormente o destino da maioria dos resíduos de couro são os aterros sanitários. O couro em contacto com o meio ambiente degrada-se e como consequência, libertam-se metais para o solo, se estes forem poluentes irão contaminar a fauna e a flora. Assim, inicialmente neste trabalho experimental determinou-se a composição química do couro e qual o seu potencial energético, uma vez que, se este for significativo uma alternativa é usar os resíduos de couro como combustível para caldeiras a biomassa.

Ao longo do estudo foram registados valores fundamentais às determinações pretendidas que se encontram no Anexo A. Por outro lado, os resultados obtidos tiveram por base os cálculos apresentados no Anexo B.

Na Figura 4.1 é possível observar as fibras de couro utilizadas para os ensaios experimentais realizados nesta dissertação. Estas apresentam um diâmetro de 5  $\mu\text{m}$ , apesar de o couro ter sido moído com um crivo de 75  $\mu\text{m}$ , isto acontece, porque as fibras se agregam.

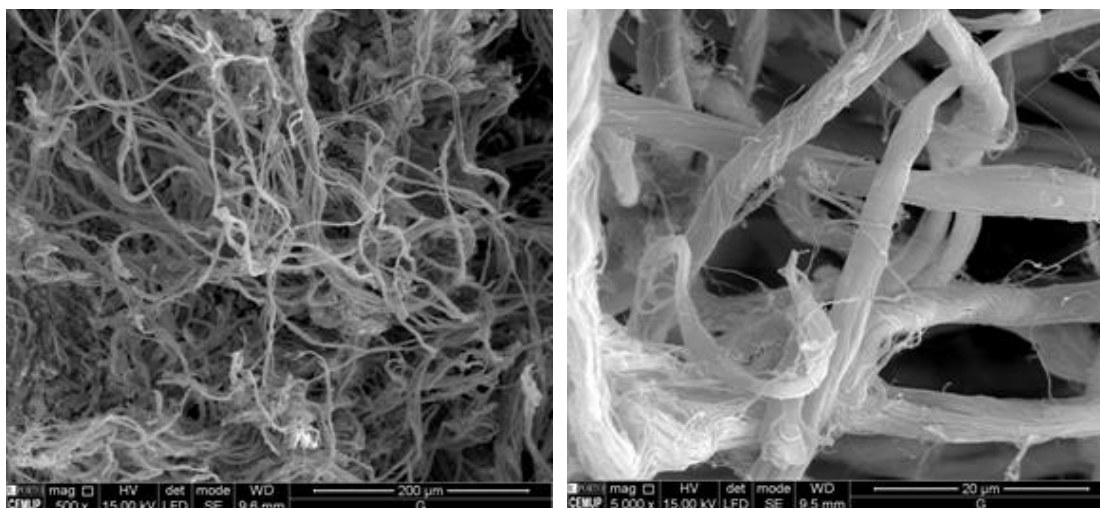


Figura 4.1 – Imagem SEM da superfície das fibras de couro.

Nas Tabelas 4.1 e 4.2 encontram-se as concentrações de dois metais pesados presentes no couro e a concentração de carbono total presente no eluato. Estas quantidades são importantes controlar, pois estes são metais pesados, sendo por isso, prejudiciais ao meio ambiente.

**Tabela 4.1** - Resultados relativos aos parâmetros de caracterização química no digerido.

<b>Digestão</b>	
<b>Chumbo (mol/L)</b>	0,2310
<b>Crómio total (mol/L)</b>	1,70

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

<b>Lixiviação</b>	
<b>Chumbo (mol/L)</b>	0,2310
<b>Crómio total (mol/L)</b>	1,70
<b>Carbono orgânico total (TOC) (mg/L)</b>	36,01

Na Tabela 4.3 encontram-se os resultados obtidos das propriedades da biomassa em estudo.

**Tabela 4.3** – Registo das médias dos valores obtidos das propriedades da biomassa em estudo.

<b>Análise</b>	<b>Resultado</b>
Teor de humidade (%)	6,09
Teor de cinzas (%)	6,44
Teor de matéria volátil (%)	86,2
Teor de carbono fixo (%)	1,29
PCS (MJ/kg)	19,74

Analisando a Tabela 4.3, verifica-se que o teor de humidade obtido foi 6,09% e como é relativamente baixo tem-se um poder calorífico superior mais elevado. Uma vez que quanto maior a percentagem de água na amostra, maior a energia necessária para evaporá-la, logo será menor o calor disponível para a combustão da biomassa e, consequentemente, menor o poder calorífico. Este é definido como a quantidade de energia libertada na forma de calor durante a combustão completa da unidade de massa do combustível e é um parâmetro extremamente importante no tratamento térmico dos resíduos.

O teor de cinzas foi de 6,44 % o que está um pouco acima dos valores presentes na literatura (3 a 6%). Pretende-se que este valor seja baixo, pois as cinzas são os compostos

inorgânicos que depositam nos equipamentos, formando incrustações que danificam os mesmos e dificultam a transferência de calor. Posto isto, quanto menor a transferência de calor menor o poder calorífico.

O teor da matéria volátil foi de 86,2 % e, uma vez que este expressa a facilidade de queima de um combustível, pretende-se que este seja elevado, pois significa que uma maior percentagem de reagente se transforma em produto.

O teor de carbono fixo obtido foi de 1,29, ou seja, é o teor de carbono que permaneceu no resíduo sólido e foi carbonizado.

## **4.2. Caracterização do couro funcionalizado**

### **4.2.1. Espectrofotometria de infravermelho**

Os resíduos de couro curtido ao crómio foram funcionalizados utilizando diferentes compostos químicos, nomeadamente silanos e taninos. Os procedimentos utilizados encontram-se no Capítulo 3.9.

Neste trabalho experimental utilizou-se a espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), com o objetivo de conferir se os compostos aplicados ao couro se encontram quimicamente ligados ao mesmo. Contudo, estes ensaios funcionam como uma prova indireta que existe uma ligação, pois o couro é lavado com água após ser funcionalizado, assim se a adsorção do composto ao material for forte ele permanece ligado e não sai com a lavagem.

Na Figura 4.2 estão representados os espectros do couro funcionalizado com diferentes concentrações de TESPT.

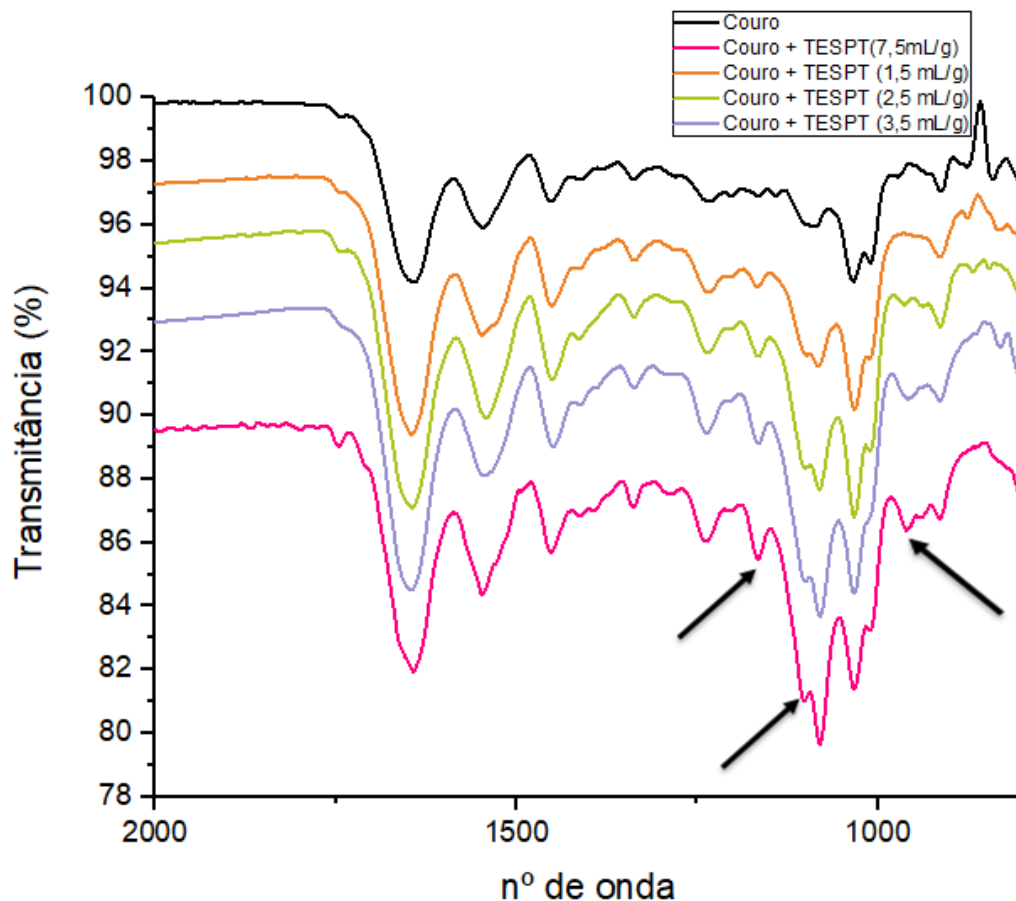


Figura 4.2. – Espectro FTIR do couro e do silano TESPT.

Analisando a figura verifica-se que os espectros do couro tratado apresentam três bandas característicos do silano TESPT a  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1100\text{ cm}^{-1}$  e  $960\text{ cm}^{-1}$  (assinaladas pelas setas).<sup>[29]</sup> É possível observar que quanto maior a concentração de composto maior é a intensidade da banda.

De modo, a obter-se diferenças mais significativas adicionou-se TEOS, o espectro resultante encontra-se na Figura 4.3.

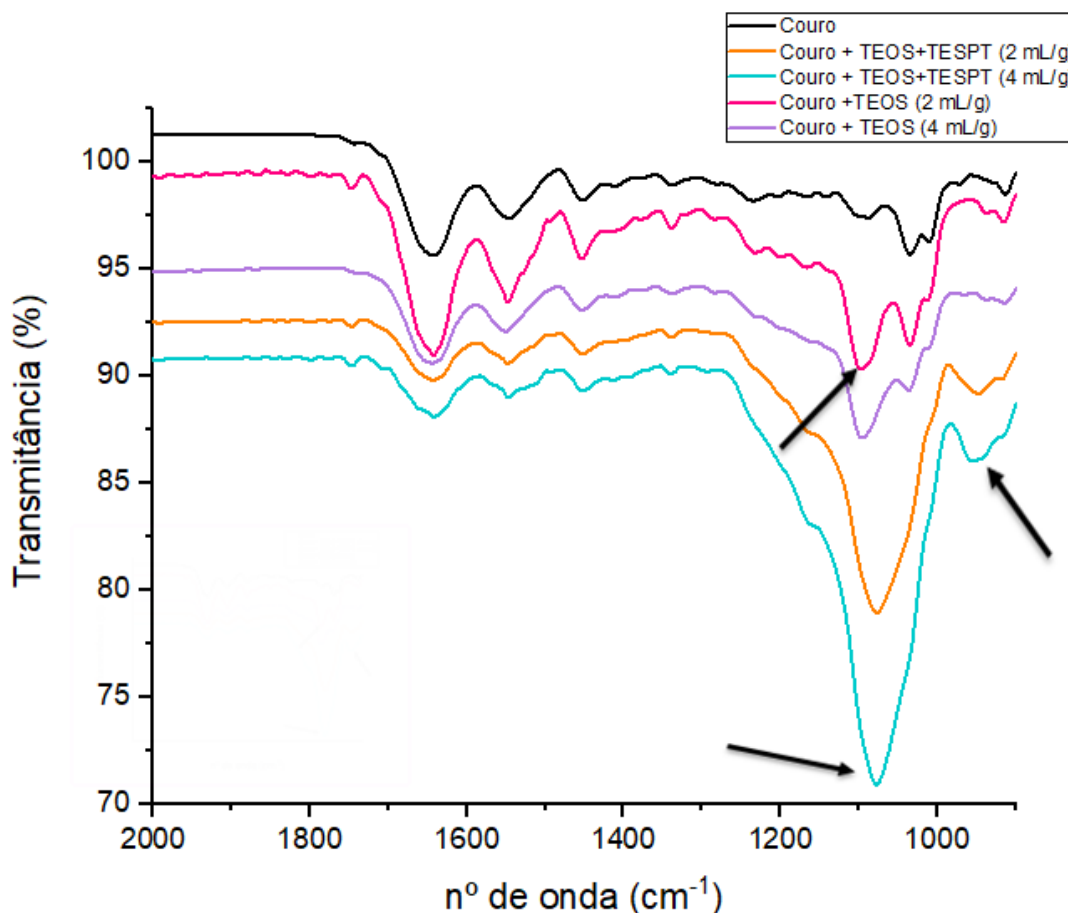


Figura 4.3. – Espectro FTIR do couro com TESPT/TEOS.

Através desta figura é possível ver que ao adicionar-se o TEOS ao couro este apresenta uma banda característica deste composto a  $1100\text{ cm}^{-1}$ , contudo quando se adiciona ao couro o TESPT com o TEOS este apresenta uma banda de maior intensidade para além de se poder observar uma banda característica do TESPT a  $950\text{ cm}^{-1}$ .<sup>[29]</sup> O mesmo se verifica quando se altera a concentração de composto usada. As bandas referidas estão assinaladas na figura.

De seguida, substituiu-se o silano mencionado anteriormente, pelo VTES obtendo-se os espectros da Figura 4.4.

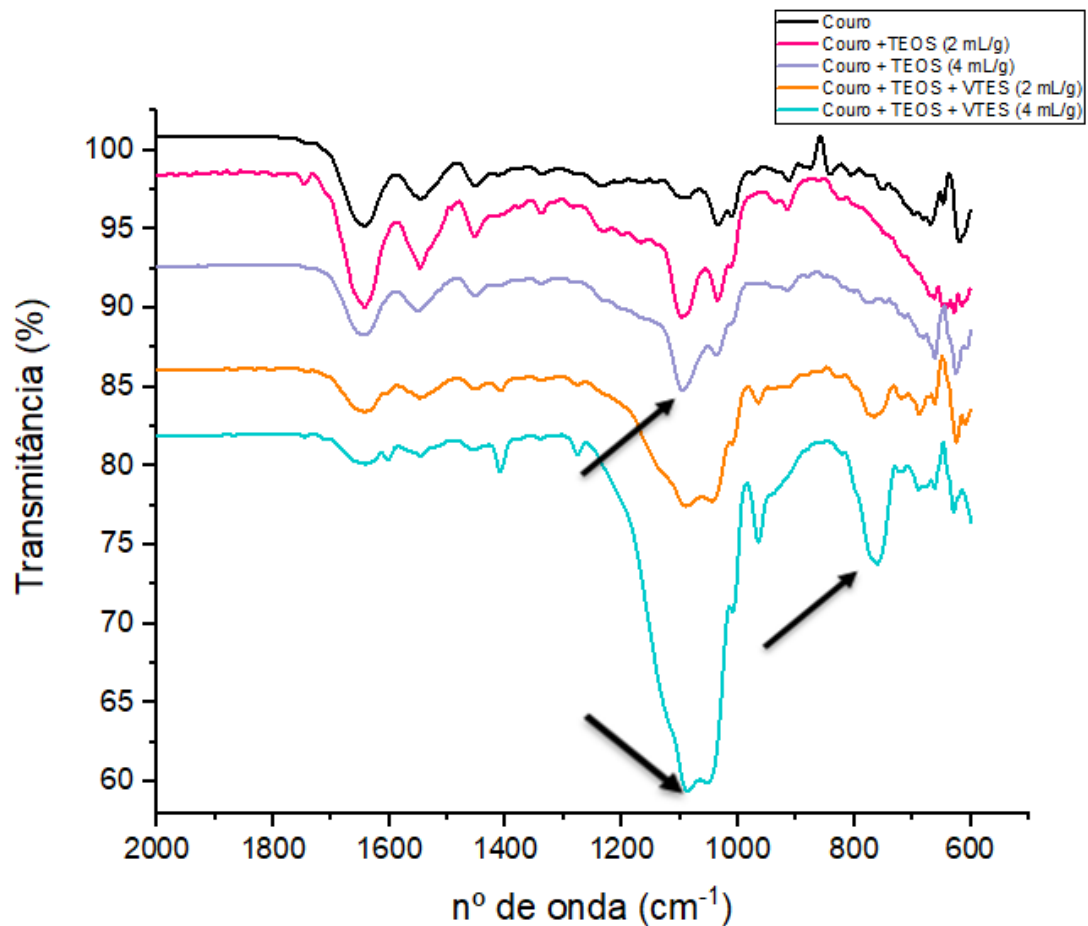


Figura 4.4 – Espectro FTIR do couro com TEOS/VTES.

Através desta figura verifica-se que à semelhança das anteriores, quando aumentamos a concentração de composto usada, aumenta-se a intensidade das bandas. Quando adiciona VTES ao TEOS aumentamos a largura e intensidade da banda característica do TEOS a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Verifica-se também uma banda característica do VTES a  $760\text{ cm}^{-1}$ . As bandas referidas estão assinaladas na figura.

Nesta dissertação estudou-se também a adição de taninos, pois estes são produtos naturais, amigos do ambiente e são facilmente adsorvidos pelo couro, dado que são usados no processo de curtimento. Como referido anteriormente, usou-se taninos mimosa e taninos castanheiro, os seus espectros encontram-se na Figuras 4.5 e 4.6, respetivamente.

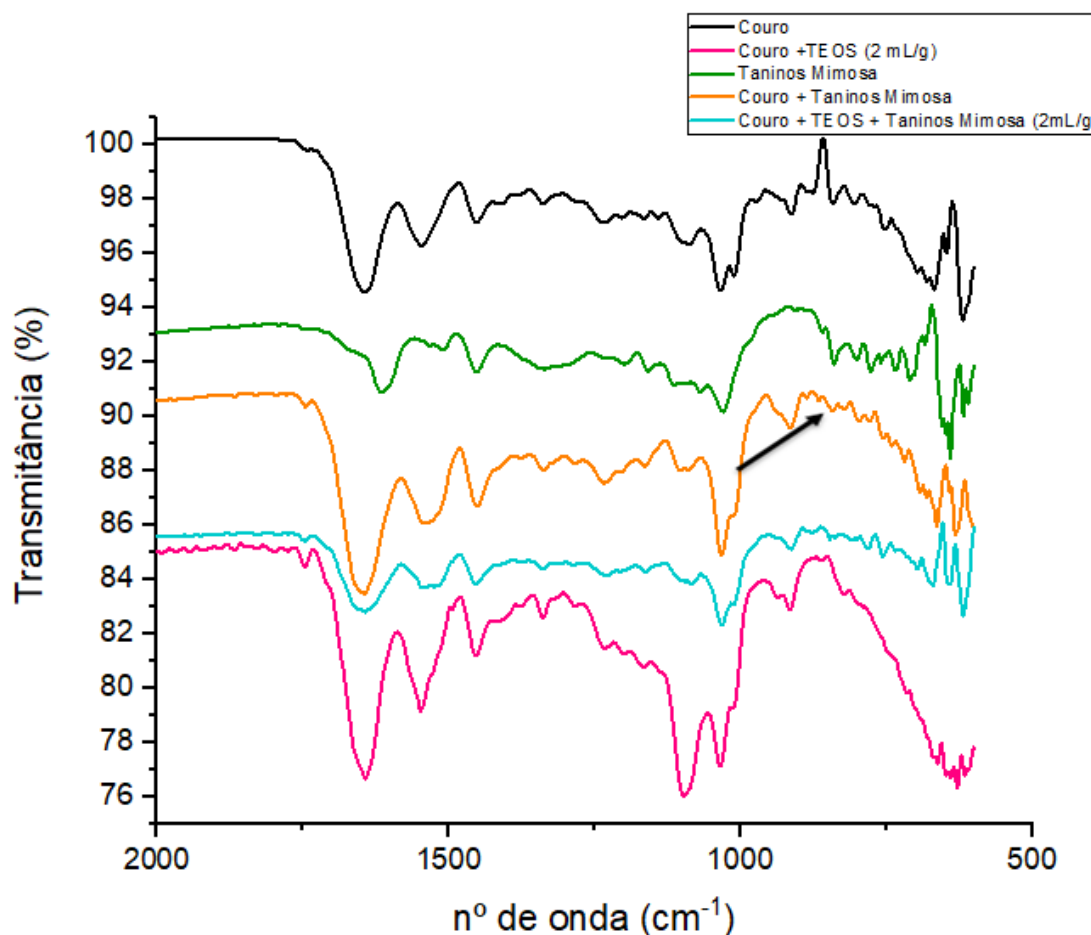


Figura 4.5 - Espectro FTIR do couro com Taninos Mimosa.

Pode-se observar que no comprimento de onda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda coincidente com couro e os taninos tornando a banda do espectro couro + taninos mais larga, enquanto a  $840\text{ cm}^{-1}$  as bandas coincidem com o espectro dos taninos mimosa. É de notar que não é evidente a identificação das bandas dos taninos no espectro do couro, apesar de haver uma elevada adsorção dos taninos no couro (22%), tal como se verificou por ensaios de diferença. Ao adicionar-se taninos à solução de TEOS verifica-se um aumento de intensidade da banda característico deste composto, situada a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso em particular não é necessário a adição de TEOS para facilitar a ligação do couro aos taninos, pois através de ensaios por diferença de massa determinou-se que o couro absorve taninos em elevadas quantidades.

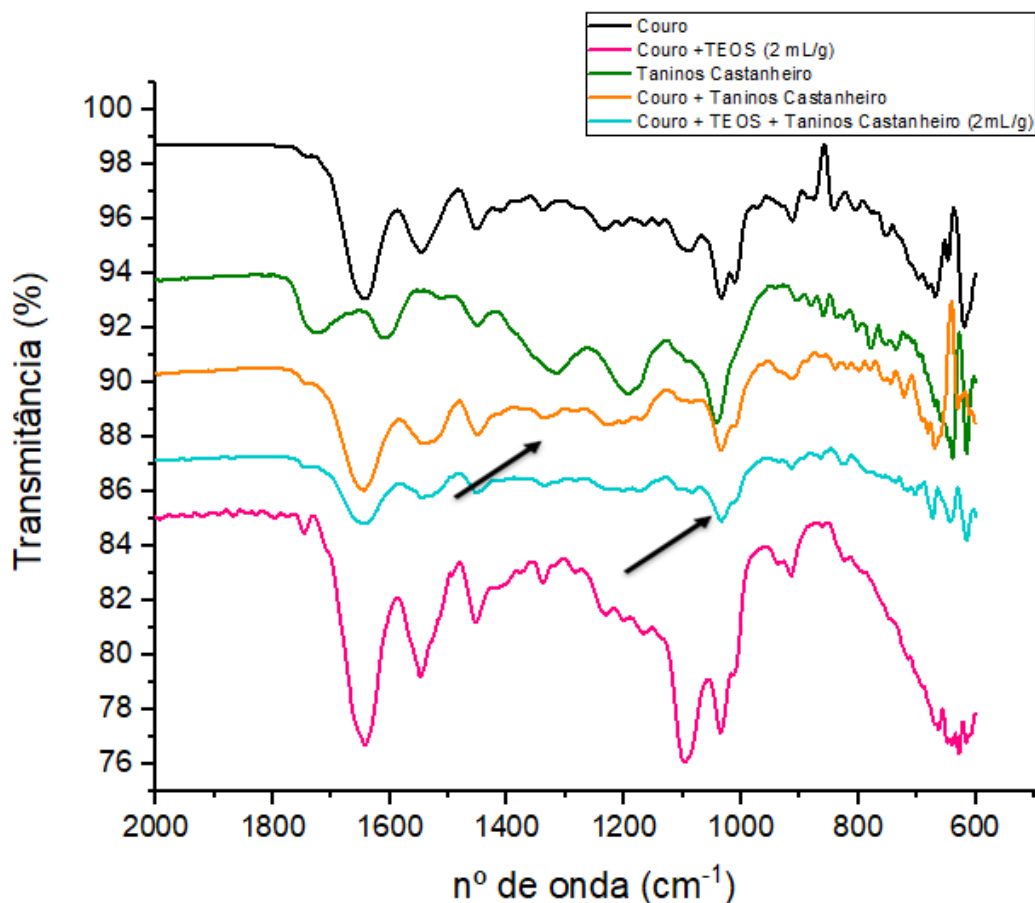
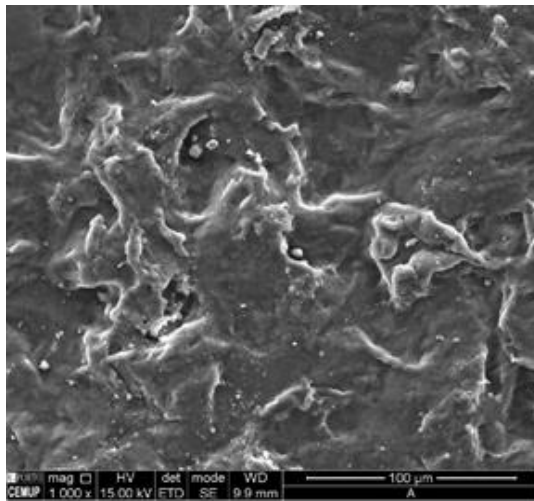


Figura 4.6 - Espectro FTIR do couro com Taninos Castanheiro.

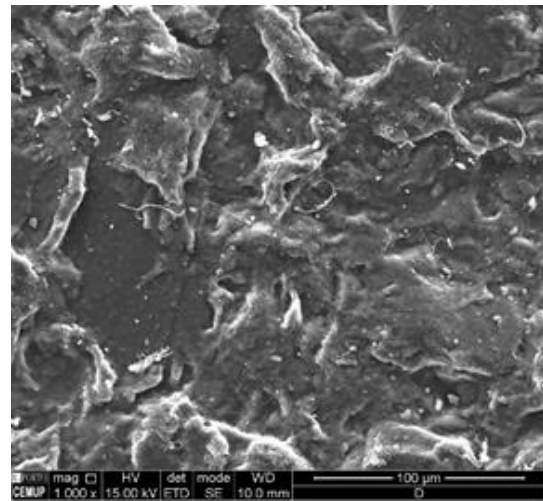
Pode-se observar que no comprimento de onda de  $1600\text{ cm}^{-1}$  existe uma banda coincidente com couro tornando, enquanto a  $1200$  e  $1300\text{ cm}^{-1}$  são bandas dos taninos castanheiro, sendo assim possível afirmar que existem taninos ligados quimicamente ao couro. Tal como nos taninos mimosa a identificação das bandas não é muito evidente, mas por ensaios de diferença de massa verifica-se que há uma elevada adsorção dos taninos no couro (18%) Ao adicionar-se taninos à solução de TEOS verifica-se um aumento de intensidade da banda característica deste composto, situado a  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Neste caso em particular não é necessário a adição de TEOS para facilitar a ligação do couro aos taninos, pois através de ensaios por diferença de massa determinou-se que o couro adsorve taninos em elevadas quantidades.

#### 4.2.2. SEM

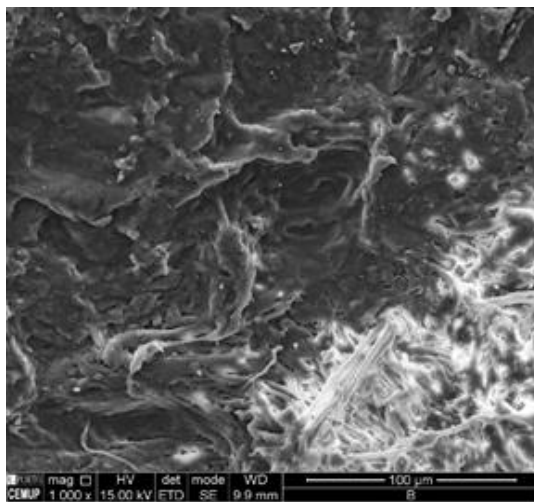
Na Figura 4.7 encontram-se imagens representativas de SEM das superfícies dos diferentes compósitos.



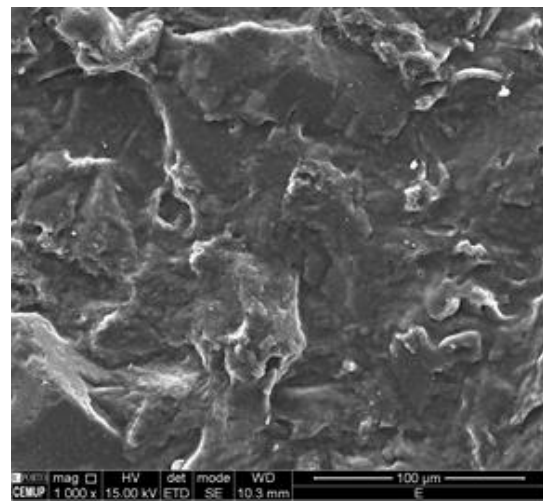
a) Couro 10 phr



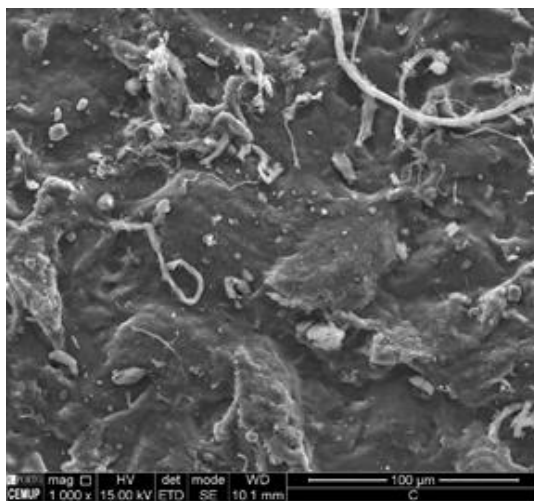
b) Couro/TESPT 10 phr (1,5 mL/g)



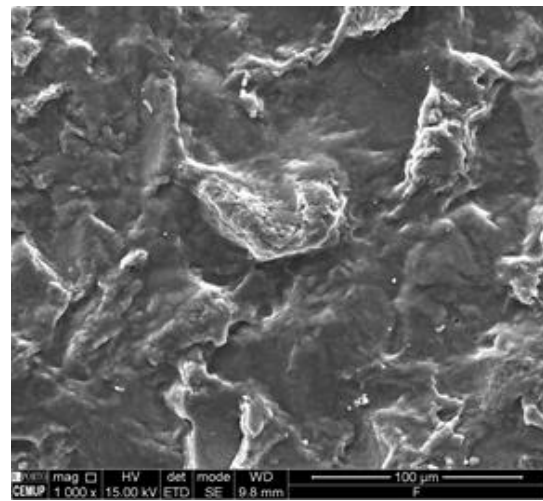
c) Couro 20 phr



d) Couro/TESPT 20 phr (1,5 mL/g)



e) Couro 30 phr



f) Couro/TESPT 30 phr (1,5 mL/g)

Figura 4.7 – Imagens SEM da superfície dos diferentes compósitos vulcanizados.

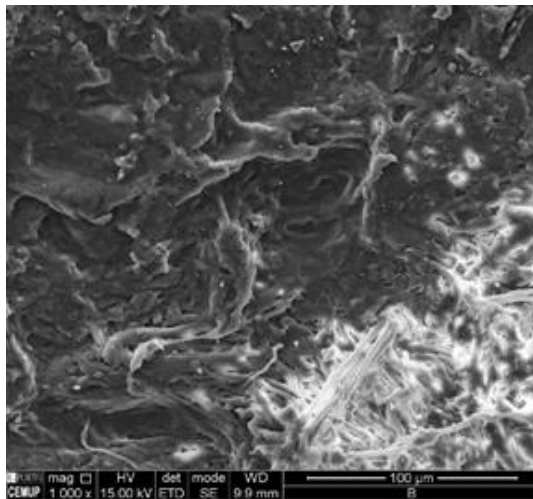
Analisando a figura verifica-se que na imagem a) as fibras não estão visíveis, pois encontram-se em pequenas quantidades e envoltas na borracha, adicionando o TESPT,

para a mesma percentagem de couro, as fibras encontram-se mais dispersas devido à ação do silano, para além de que se encontram presas dentro da borracha, contudo a sua incorporação não é muito profunda.

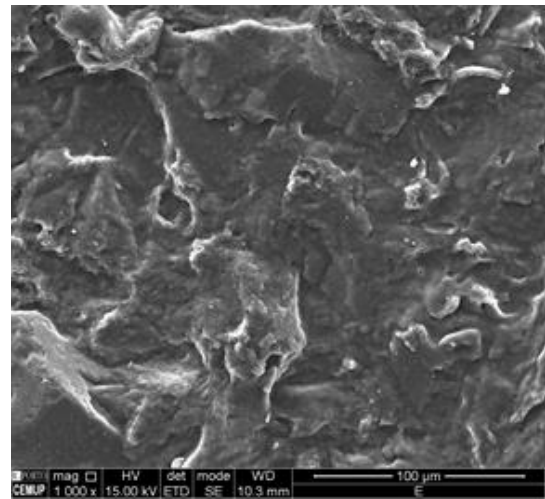
Aumentando a percentagem de couro (20 phr) verifica-se que na maioria das zonas as fibras estão pousadas na superfície, enquanto que nas outras as fibras começam a ficar embebidas na matriz. Adicionando o TESPT as fibras deixam de ser visíveis à superfície, ou seja, encontram-se envolvidas pela borracha.

Para a maior quantidade de couro (30 phr), vê-se que na ausência de TESPT existe uma grande quantidade de fibras na superfície. Na presença de TESPT a quantidade de fibras, não embebidas diminui, embora ainda sejam visíveis, dada a elevada concentração de couro na borracha.

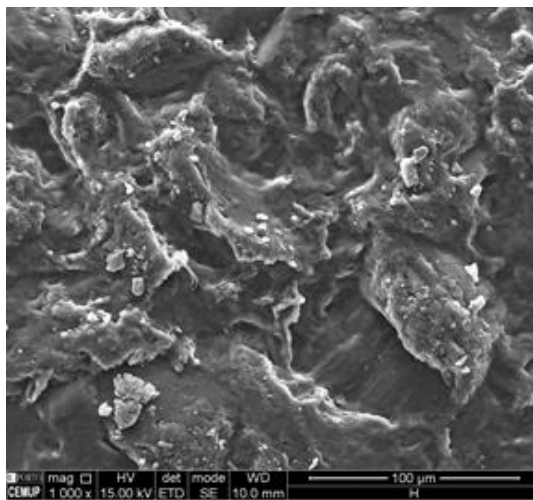
Quando se varia a concentração de TESPT adicionado ao couro, verifica-se que a superfície se mantém inalterada (Figura 4.8). Na imagem b3) a superfície está contaminada, esta contaminação pode ter sido externa, ou ser um aditivo que não ficou bem misturado com a SBR. Eventualmente 1.5 ml/g de couro será suficiente para induzir a mistura do couro na SBR, para 20 phr de couro.



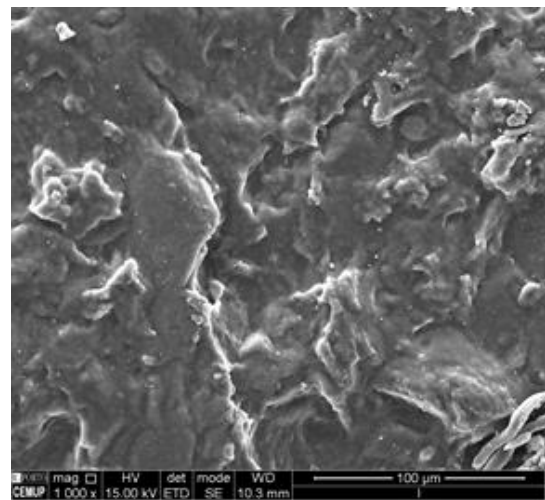
**a2) Couro 20 phr**



**b2) Couro/TESPT 20 phr (1,5 mL/g)**



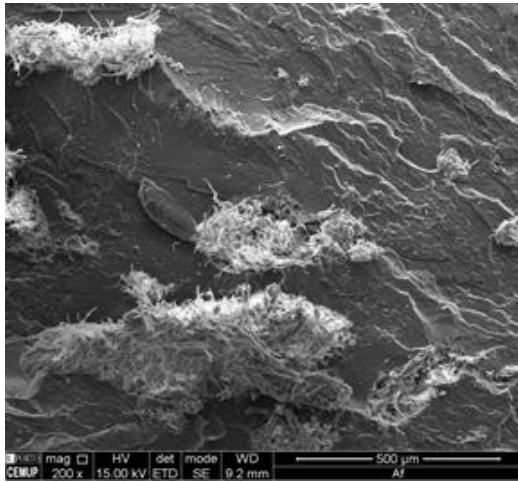
**b3) Couro/TESPT 20 phr (2,5 mL/g)**



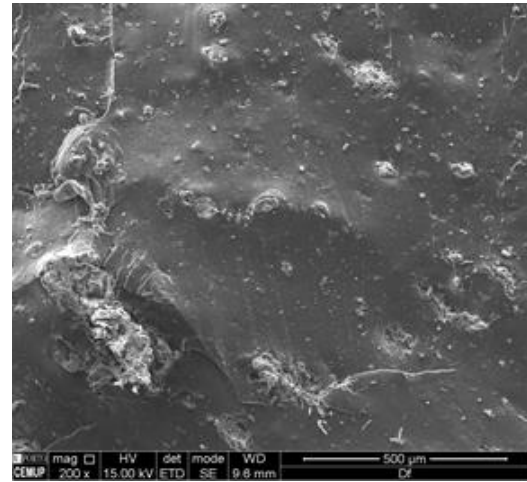
**b4) Couro/TESPT 20 phr (3,5 mL/g)**

Figura 4.9 – Imagens SEM da superfície dos diferentes compósitos vulcanizados a 20phr.

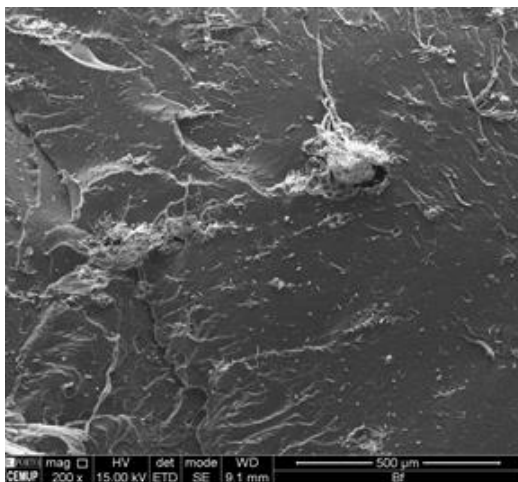
De seguida, está apresentada a Figura 4.10, onde se observam as imagens das secções transversais de amostras discutidas em cima, após fratura.



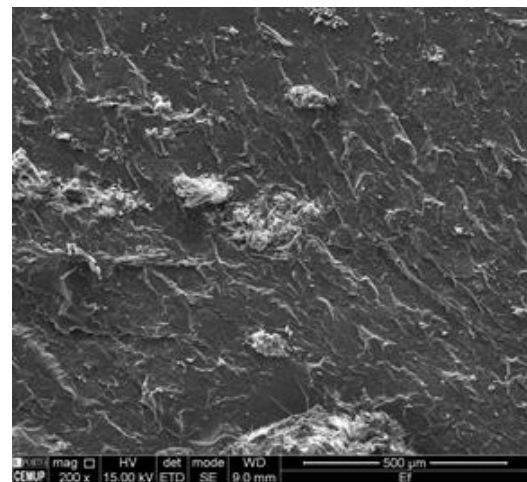
**a1)** Couro 10 prh



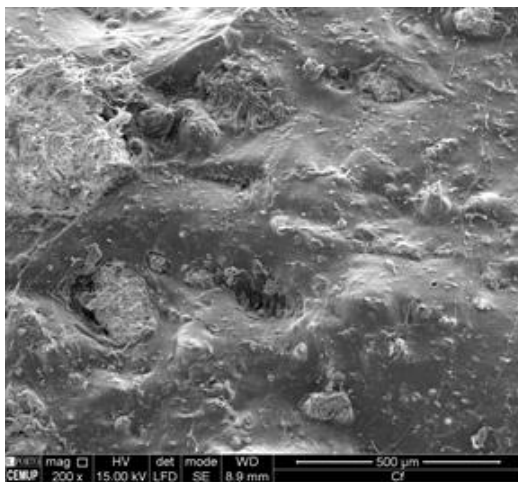
**b1)** Couro/tespt 10 prh (1,5 mL/g)



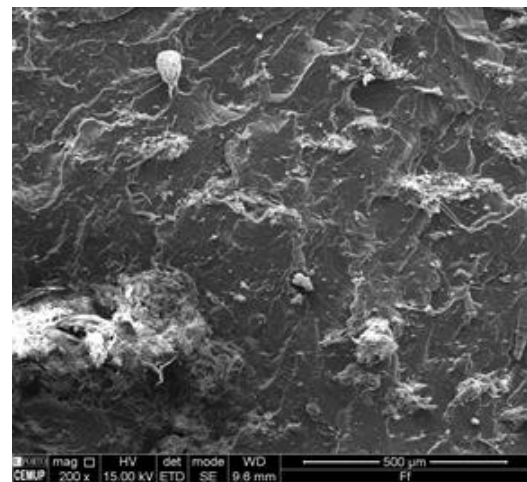
**c1)** Couro 20 prh



**d1)** Couro/tespt 20 prh (1,5 mL/g)



**e1)** Couro 30 prh



**f1)** Couro/tespt 30 prh (1,5 mL/g)

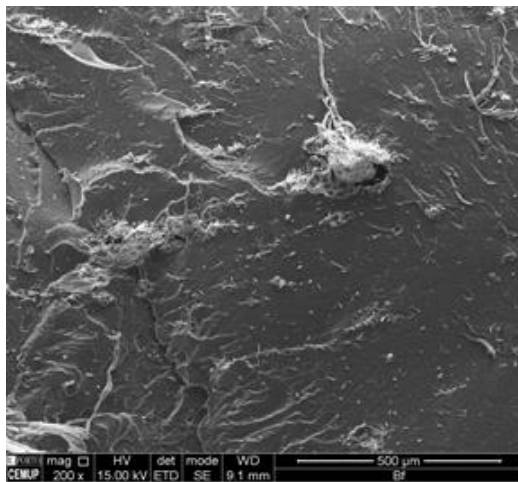
Figura 4.10 – Imagens SEM das fraturas dos diferentes compósitos vulcanizados.

Estas imagens complementam e confirmam as conclusões das figuras anteriores. Examinando a figura, é possível verificar que quando o couro não é tratado este tende a

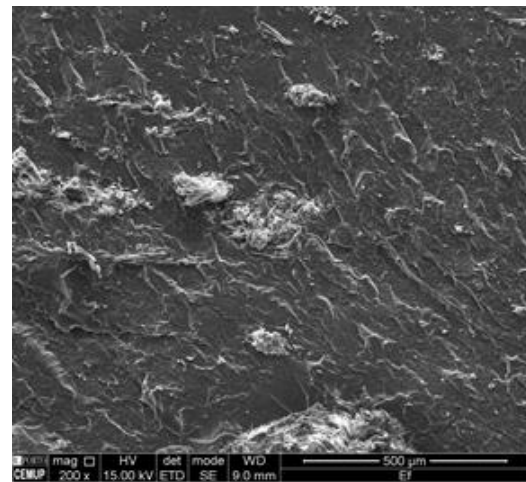
agregar-se, ficando com o aspeto de novelos de lã, sem se dispersar na SBR. Por vezes veem-se mesmo espaços vazios entre as fibras e a SBR, como no caso da Figura a3).

À semelhança do que se tinha observado na Figura 4.10, quando se adiciona o silano as fibras tentem a dispersar melhorando, assim, a adesão das mesmas à matriz e levando a uma maior homogeneidade do compósito.

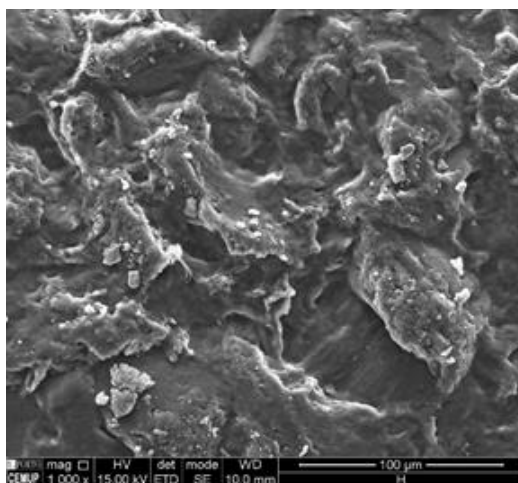
Ao variar-se a concentração de TESPT, ao contrário do que acontecia na superfície, altera o comportamento das fibras de couro como se pode aferir através da Figura 4.11.



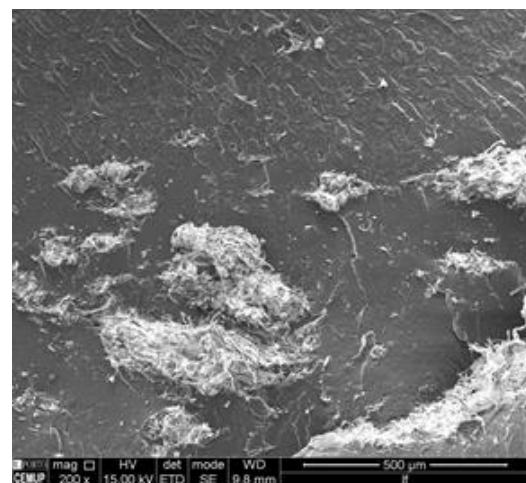
**a3)** Couro 20 phr



**b3)** Couro/TESPT 20 phr (1,5 mL/g)



**c3)** Couro/TESPT 20 phr (2,5 mL/g)



**d3)** Couro/TESPT 20 phr (3,5 mL/g)

Figura 4.11 – Imagens SEM da fratura dos diferentes compósitos vulcanizados a 20phr.

Nesta figura observa-se que para as concentrações de 1,5 e 2,5 mL/g as fibras tem o mesmo comportamento, apesar de tal como anteriormente a imagem c3) apresenta a mesma contaminação que se via na superfície da amostra. A amostra com maior concentração do silano formou agregados de couro, isto acontece, porque em elevadas

quantidades o composto pode reagir entre si, pois cada molécula do mesmo apresenta seis grupos OH.

### 4.2.3. Ângulo de contacto

Na Tabela 4.4 estão registados os valores médios obtidos, com o respetivo desvio padrão.

**Tabela 4.4** – Registo dos valores médios dos valores do ângulo de contacto.

	$\bar{\theta}$ (°)	$\sigma$
<b>SBR</b>	112,46	3,814991
<b>SBR + Couro 10 phr</b>	113,75	2,026789
<b>SBR + Couro 20 phr</b>	105,43	0,485
<b>SBR + Couro 30 phr</b>	106,90	1,822763
<b>SBR + Couro + TESPT 10 phr (1,5 mL/g)</b>	111,25	0,993336
<b>SBR + Couro + TESPT 20 phr (1,5 mL/g)</b>	114,71	1,477889
<b>SBR + Couro + TESPT 30 phr (1,5 mL/g)</b>	110,07	3,776441
<b>SBR + Couro + TESPT 20 phr (2,5 mL/g)</b>	117,68	0
<b>SBR + Couro + TESPT 20 phr (3,5 mL/g)</b>	116,31	0
<b>Pastilha de couro</b>	75,56	3,979003
<b>Pastilha de couro + TESPT (1,5 mL/g)</b>	83,16	7,979074
<b>Pastilha de couro + TESPT (2,5 mL/g)</b>	93,53	4,215817
<b>Pastilha de couro + TESPT (3,5 mL/g)</b>	106,82	2,392576

O TESPT é adicionado ao couro porque ele é capaz de se ligar a este material pelos grupos hidroxilo e à borracha através do enxofre. Sendo que o couro é um composto hidrofílico e a borracha hidrofóbica.

Assim, através da tabela anterior é possível aferir-se que o composto aumenta a hidrofobicidade do couro, pois o couro tem um ângulo de contacto de 75,56° e as pastilhas de couro tratado tem um ângulo superior, que aumenta com a concentração de composto adicionado.

Quanto aos compostos vulcanizados o ângulo de contacto aproxima-se do ângulo de contacto do SBR, isto pode ser atribuído ao facto de o couro estar bem embebido na SBR e dado que durante a vulcanização ocorre reticulação dos compostos, formando ligações covalentes, passando o composto a ter as propriedades de hidrofobicidade do composto em maior quantidade, que neste caso é a borracha.

#### 4.2.4. Densidade de cross - linking

As ligações cruzadas que se formam nos compósitos durante a vulcanização afetam as propriedades dos mesmos. A densidade destas ligações depende da quantidade de agente de reticulação, do tipo de carga utilizada e da dispersão dessas cargas na matriz. Na Figura 4.12 mostra-se a influência de diferentes cargas na densidade de cross-linking.<sup>[30]</sup>

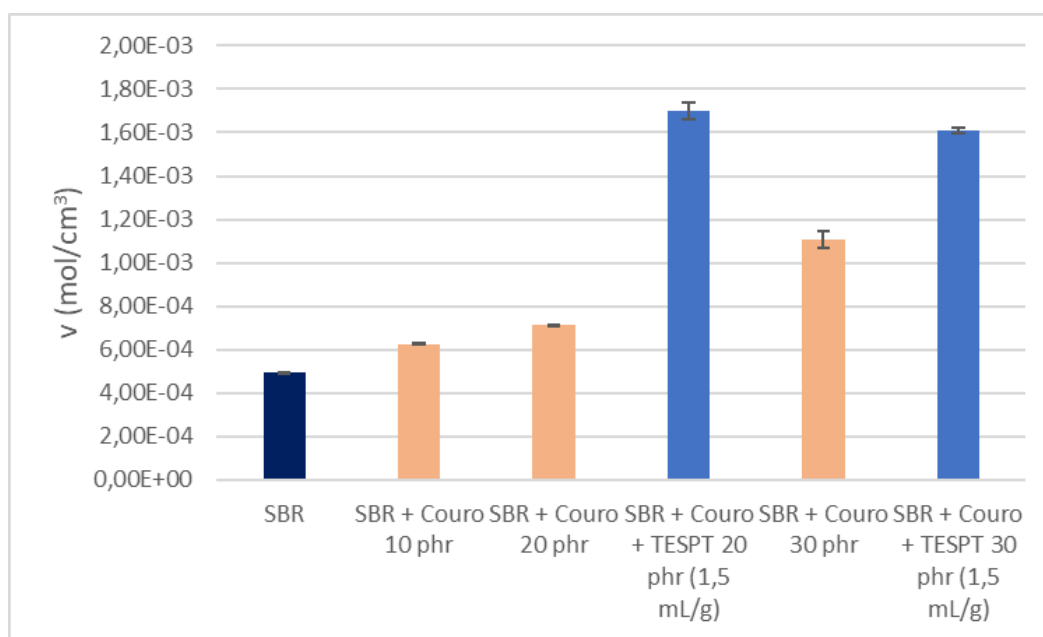


Figura 4.12 – Densidade de cross - linking dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

A densidade de cross-linking aumenta com a incorporação de couro, o que tem sido atribuído aos metais presentes no couro que funcionam como ativadores da vulcanização formando as ligações de cross-linking<sup>[31]</sup>. Comparando os compósitos com couro e com o couro tratado, este último compósito apresenta uma maior densidade de cross-linking, dado que para além dos metais do couro, ainda tem o enxofre presente no TESPT, o que irá contribuir juntamente com os metais para uma maior densidade de ligações de cross-linking. É de notar que a variação da concentração de TESPT não influencia a densidade de cross-linking para a mesma percentagem de couro (Figura A.3).

#### 4.2.5. Análise reométrica

Nas Figuras A.4 a A.7 encontram-se as figuras descrevendo as propriedades reológicas dos compósitos.

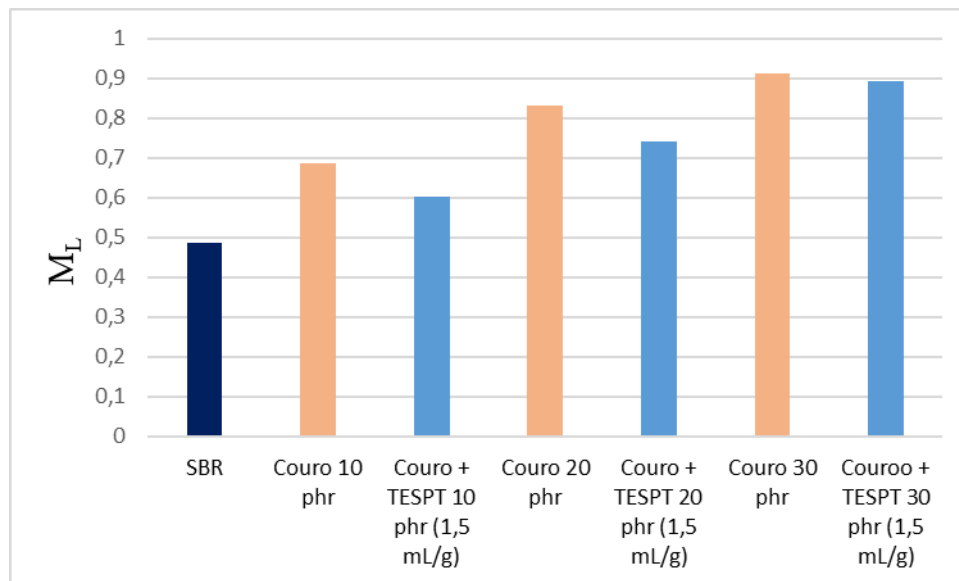


Figura 4.13 – Representação do torque mínimo para os diferentes compósitos vulcanizados.

Os valores do torque mínimo ( $M_L$ ) cresce com o aumento do teor de couro (carga) inserido nos compósitos. O valor do torque mínimo de um compósito é obtido no estágio de pré-cura não havendo formação de ligações cruzadas nesta etapa, pois o acelerador ainda não está a reagir, logo este torque está relacionado com a viscosidade do composto, ou seja, com grau de processabilidade dos materiais que o compõem. O SBR apresentou valores de torque mínimo inferiores ao dos compósitos com resíduo de couro. Estes acréscimos verificados devem-se ao facto de as fibras de couro e os seus agregados aumentarem as tensões de corte no fluido.

Ao adicionar-se o TESPT  $M_L$  diminui, o que significa uma melhor compatibilização do couro com a matriz de SBR e um efeito lubrificante do TESPT, tal é consistente com os resultados de SEM discutidos anteriormente.

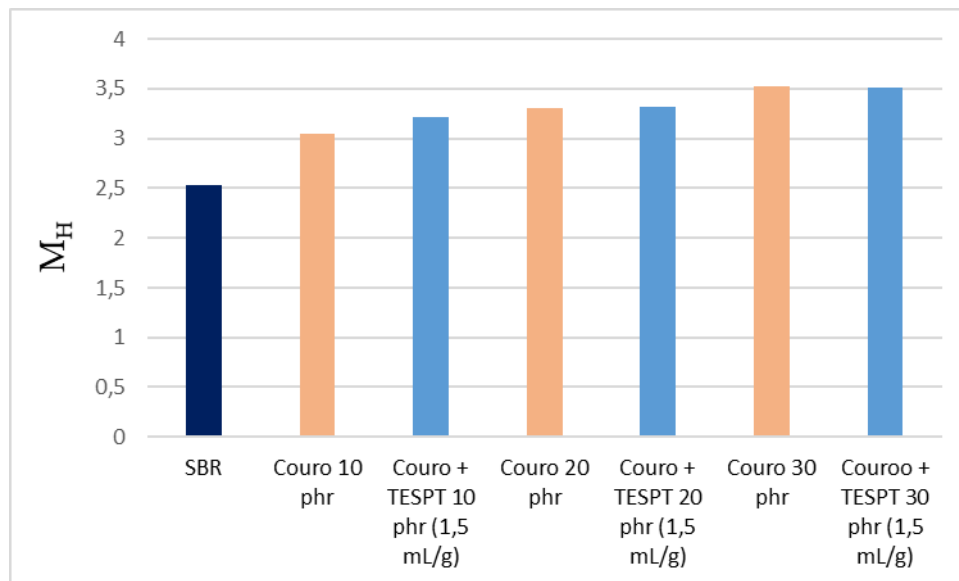


Figura 4.14 – Representação do torque máximo para os diferentes compósitos vulcanizados.

Os valores do torque máximo ( $M_H$ ) dependem de dois fatores: o grau de reticulação (densidade de ligações cruzadas) e também da interação entre o couro e a matriz polimérica. Conforme se viu, a densidade de ligações cruzadas aumenta com o teor em couro e com o TESPT (Figura 4.12), o que justifica o aumento de  $M_H$ . Por outro lado, a interação química entre o couro e borracha contribui para o aumento da rigidez do material e consequentemente eleva os valores do torque máximo. Este comportamento evidencia o reforço provocado pela carga.

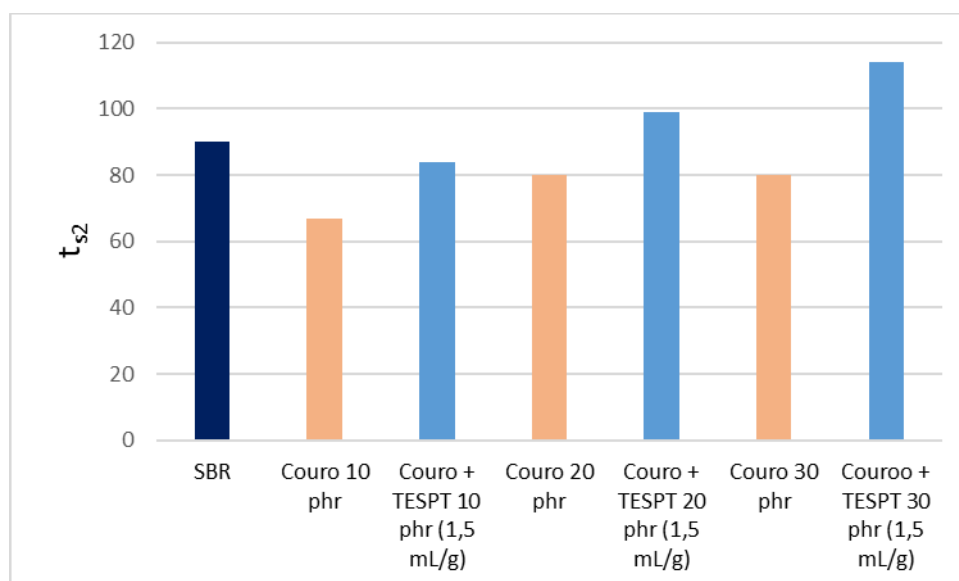


Figura 4.15 – Representação do tempo em que se inicia a vulcanização.

O tempo  $t_{s2}$  refere-se ao instante em que se inicia a vulcanização. Este diminui com a adição de couro, sendo a hipótese mais consensual o papel dos metais presentes no couro, que poderão funcionar como ativadores e aceleradores da vulcanização, fazendo com que esta se inicie mais rapidamente. Por outro lado, o TESPT tem o efeito contrário, eventualmente por este composto uma vez ligado ao couro dificultar o papel catalisador dos metais.

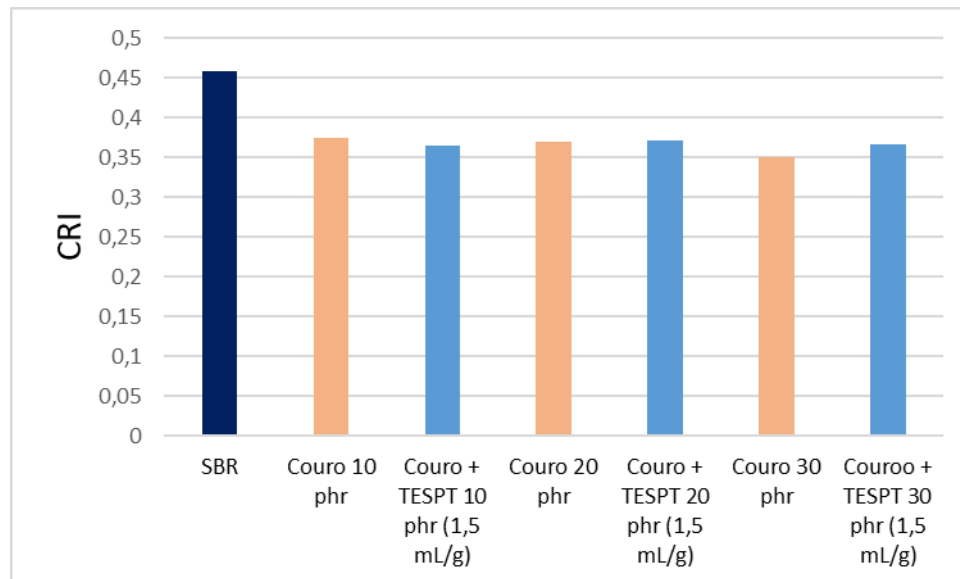


Figura 4.16 – Representação da velocidade de vulcanização.

Os parâmetros analisados não são influenciados pela alteração da concentração do silano usado (Anexo C).

## 4.2.6. Ensaio mecânicos

É de referir que em todas as figuras está presente uma linha horizontal que indica o limite mínimo (carga à rotura, alongamento à rotura, tensão de rasgamento) ou máximo (dureza, abrasão) exigido pelas normas da indústria do calçado para se utilizar os compósitos para produção de solas.

### 4.2.6.1. Alongamento e carga de rotura

A carga de rotura é a força de tração, por unidade de área, necessária para fraturar o material. No ponto de rotura, este apresenta uma determinada deformação face ao comprimento inicial, designada por alongamento à rotura. Estas duas propriedades estão ilustradas nas Figuras 4.17 e 4.18.

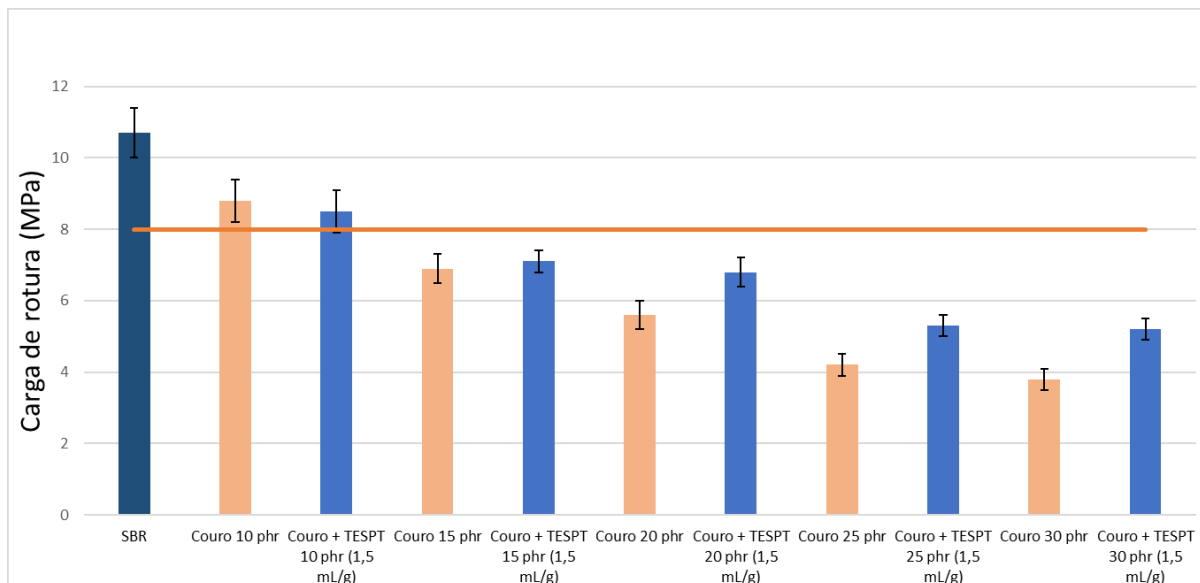


Figura 4.17 – Carga à rotura dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

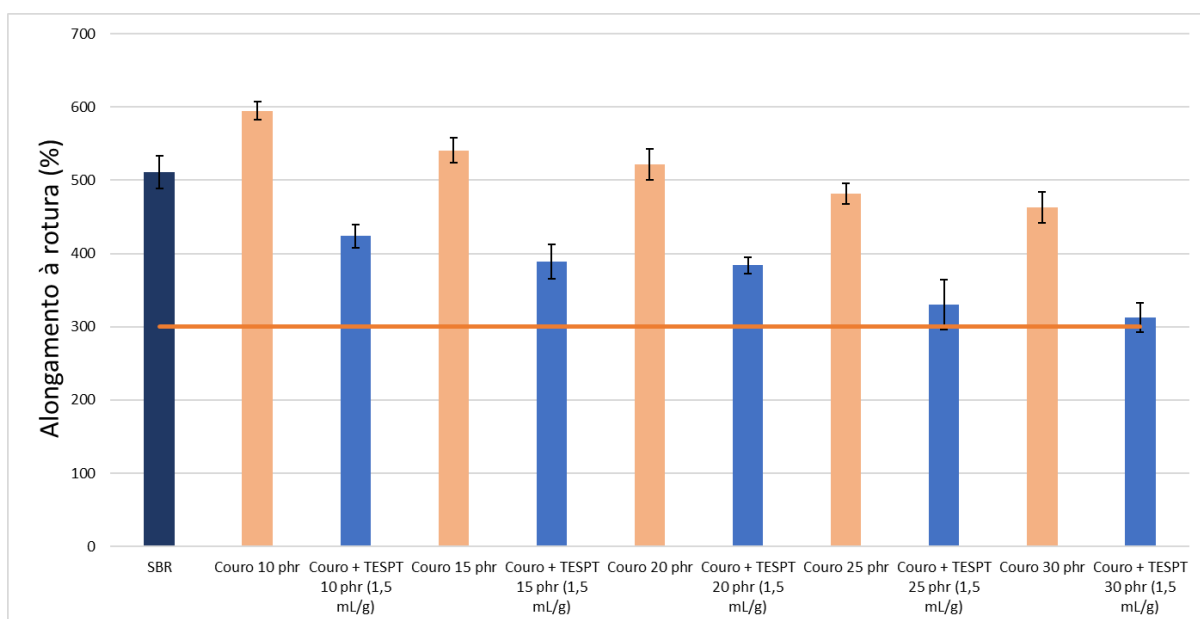


Figura 4.18 – Alongamento à rotura dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

Verifica-se que com a adição de couro diminui a tensão de rotura pois o couro não se mistura de forma homogénea com a matriz, formando agregados (ver Figura 4.7 e)), dando origem a espaços vazios (ver Figura 4.8 c1)) que acabam por fragilizar o compósito relativamente à SBR. Quando se adiciona o TESPT melhora-se a distribuição de fibras com a matriz (ver Figura 4.7 d)) e aumenta-se a adesão das fibras à matriz tornando o compósito mais resistente.

Relativamente, ao alongamento à rotura é possível observar que os compósitos com couro não tratado apresentam uma maior deformação à rotura que o SBR. Tal demonstra que não existe ligação couro-SBR pois caso houvesse, e tendo o couro um alongamento à rotura muito menor, este deveria diminuir. À medida que a quantidade de couro aumenta o alongamento à rotura diminui pelo efeito da quantidade de fibras presentes. Quando se adiciona o TESPT este parâmetro diminui devido às ligações de *cross-linking* presentes, as quais são responsáveis pela transferência do esforço para as fibras, mais frágeis.

#### 4.2.6.2. Abrasão

A resistência à abrasão é a propriedade que permite que um material resista ao desgaste. Como os compósitos em estudo têm como objetivo ser materiais para a formação de solas de sapatos, o desgaste a que estes materiais são sujeitos é uma constante pelo que a avaliação desta propriedade é de extrema importância. A Figura 4.19 é representativa dos resultados obtidos nessa avaliação.

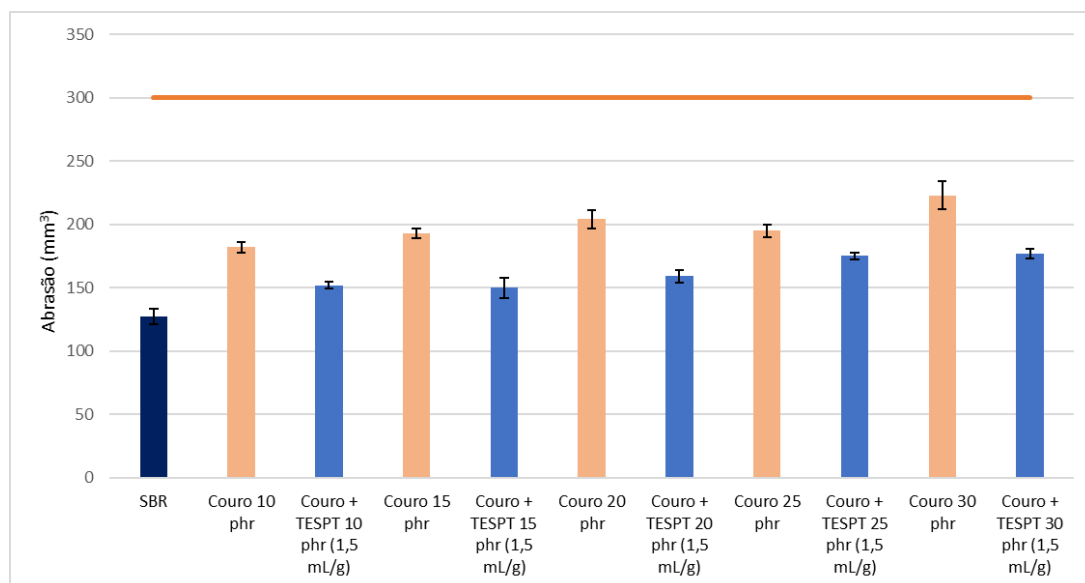


Figura 4.19 – Abrasão dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

O couro é um material fibroso e, por isso, se este não estiver bem ligado e envolvido pela borracha, o compósito irá apresentar uma maior abrasão que a própria borracha. Observando a figura pode-se confirmar este facto, porque os compósitos apresentam maior abrasão pois libertam mais partículas. Quando se adiciona o TESPT esta propriedade melhora, pois, o couro já se encontra ligado à matriz.

### 4.2.6.3. Rasgamento

À semelhança da propriedade anterior, o rasgamento também é de extrema importância para a aplicação que se pretende dar a estes materiais. A Figura 4.20 é representativa dos resultados obtidos nessa avaliação.

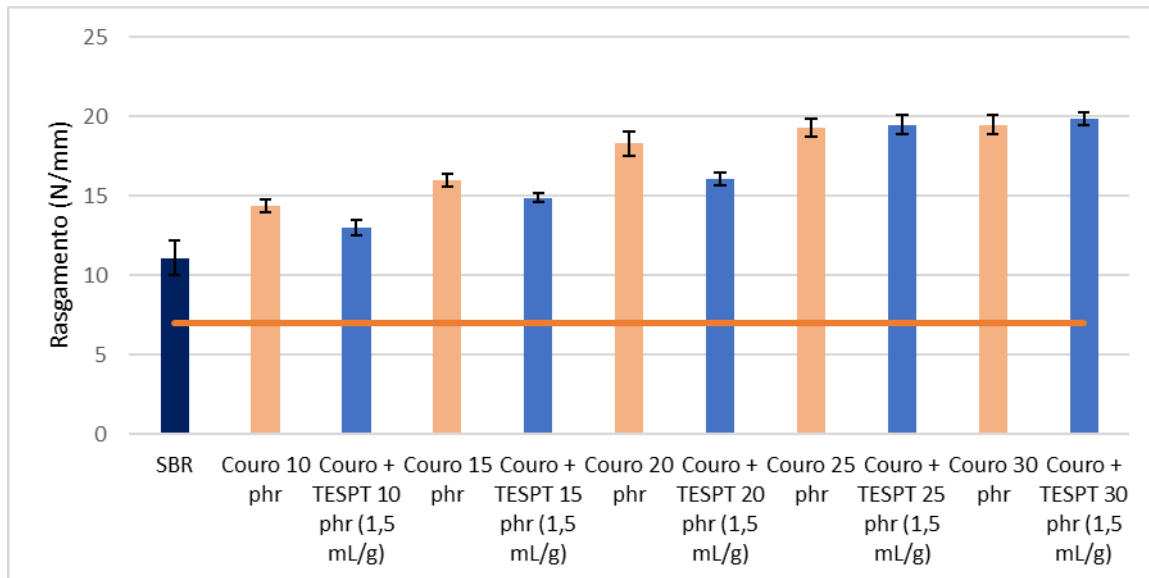


Figura 4.20 – Rasgamento dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

A resistência ao rasgamento mede a força necessária para a fratura se propagar pelo material. Se no decurso da fratura se encontrar uma fibra, que do ponto de vista mecânico é mais resistente que a borracha, será necessário aplicar mais força para que a fratura contorne a fibra ou para a fraturar. Por este motivo é que os compósitos de couro apresentam uma maior tensão de rasgamento que a SBR. Ao adicionar TESPT a tensão de rasgamento diminui relativamente ao mesmo compósito sem couro, mantendo-se, contudo, acima da tensão da SBR e mantendo a tensão crescente com a percentagem de couro adicionado.

### 4.2.6.4. Dureza

A dureza de shore A é utilizada em polímeros, elastómeros e borrachas. Para o fim que se pretende dar aos materiais em estudo é uma propriedade importante, pois, se uma sola for demasiado dura, vai apresentar uma fratura frágil e pode ser desconfortável ao uso.

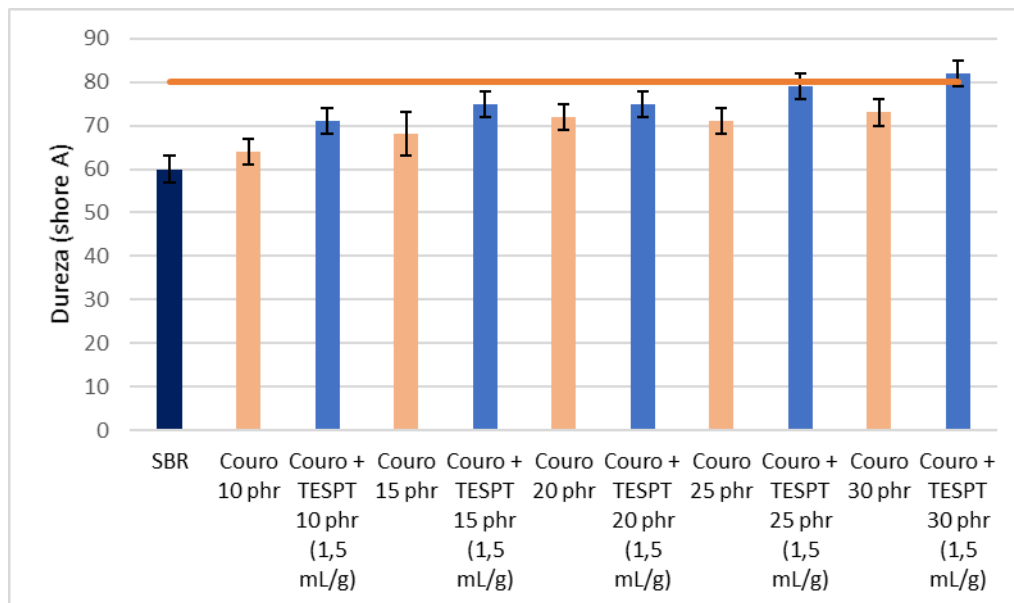


Figura 4.21 – Dureza dos compósitos vulcanizados para diferentes phr de couro.

Quando se incorpora couro, a dureza aumenta devido à presença das fibras de couro. A elasticidade da borracha diminui conforme a interação matriz-carga. A maior quantidade de carga nos compósitos restringe a deformação da cadeia polimérica, deixando o compósito mais rígido, conseqüentemente mais duro. A vulcanização deixa o compósito mais elástico, mas quando a carga não interage quimicamente com matriz, enrijece o compósito por ser mais rígida que a matriz.

## 5. Conclusão e propostas para trabalhos futuros

Esta dissertação consistiu em estudar a funcionalização do couro com vista ao desenvolvimento de compósitos couro-borracha, com aplicação na indústria do calçado. A produção destes compósitos pretende valorizar os resíduos, que resultam da indústria do calçado, e diminuir a quantidade dos mesmos que são enviados para aterros sanitários. O problema é que o couro não se liga quimicamente à borracha. Assim, funcionalizou-se o couro utilizando diferentes silanos (bis – (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide e viniltrietoxilano) e compostos naturais (taninos mimosa e castanheiro), de modo a fazer a ponte entre os dois materiais e melhorar as propriedades mecânicas. Após ensaios preliminares optou-se por funcionalizar o couro utilizando o silano bis – (triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT). Nos compósitos desenvolvidos incorporou-se 10, 15, 20, 25, 30 phr de resíduos de couro curtido ao crómio.

Neste trabalho experimental verificou-se que para todas os ensaios realizados a borracha SBR é a que apresenta melhores propriedades. Quando se incorpora couro como não há ligação química entres os materiais e a matriz não envolve as fibras fragilizando o compósito. Contudo quando o couro é funcionalizado há uma adesão por parte das fibras de couro à matriz melhorando as propriedades dos compósitos, porém ainda não cumpre as normas exigidas pela indústria do calçado, para a produção de solas de sapatos. Sendo que a solução arranjada não é viável, sugere-se como alternativa a utilização do couro como biomassa para produção de energia.

Para trabalhos futuros, propõem-se a funcionalização do couro com o silano VTES para diferentes phr e a funcionalização da borracha SBR não aditivada com ácido acrílico.



## Bibliografia

- [1] M. J. Ferreira, F. Freitas, and M. F. Almeida, “The Effect of leather fibers on the properties of rubber-leather composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 44, no. 24, pp. 2801–2817, 2010, doi: 10.1177/0021998310369597.
- [2] T. J. MADERA-SANTANA and M. J. Aguilar-Vega, “Chemically Modified Short Leather Fibers . I : Chemical Modification by Emulsion Polymerization,” *Polym. Compos.*, vol. 23, no. 1, pp. 49–60, 2002.
- [3] Centro Tecnológico das Indústrias de Couro, “História do Curtume,” *CTIC*, 2021. <https://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume> (accessed Mar. 17, 2021).
- [4] T. Rafael and A. Ávila, “Formação de compósito couro-borracha a partir de resíduos de couro com aplicação em componentes para calçado,” 2018.
- [5] E. Gonçalves and I. C. Riegel, “Efeito de diferentes curtentes sobre as propriedades de couros isentos de cromo,” *XVII Congr. Latino-americano Químicos e Técnicos da Indústria do Couro*, no. 1, p. 21, 2008.
- [6] Cancro Online, “Estrutura da Pele,” *Cancro Online*, 2021. <https://www.cancro-online.pt/melanoma/quer-saber-mais/um-orgao-chamado-pele/> (accessed Mar. 12, 2021).
- [7] F. Crispim, J. Gaião, and N. Silva, “Boas práticas para o setor de curtumes,” pp. 1–184, 2015.
- [8] T. Santos, “Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino,” 2015.
- [9] N. M. Barkoula, B. Alcock, N. O. Cabrera, and T. Peijs, “Flame-Retardancy Properties of Intumescent Ammonium Poly(Phosphate) and Mineral Filler Magnesium Hydroxide in Combination with Graphene,” *Polym. Polym. Compos.*, vol. 16, no. 2, pp. 101–113, 2008, doi: 10.1002/pc.
- [10] L. De Estudos, “VI-Oktober Fórum – PPGEQ VI-Oktober Fórum – PPGEQ,” 2007.
- [11] A. Mota and A. Brandão, “A indústria do calçado em Portugal : Evolução e determinantes da competitividade,” 2019.
- [12] M. Juliana, B. Masiero, and S. E. Botas, “SÓLIDOS NA PRODUÇÃO DE CALÇADOS FEMININOS,” 2018.
- [13] A. M. Aterials, S. Technologies, and E. E. Software, “FAMEST FOOTWEAR ,

ADVANCED MATERIALS , EQUIPMENT ' S AND SOFTWARE  
TECNOLOGIAS MATERIAIS , EQUIPAMENTOS E SOFTWARE

Submetido : 17 de Outubro de 2016 Resumo para FEUP 22 / 11 / 2016,” pp. 1–44, 2016.

- [14] E. S. Lage and L. D. Processi, “Panorama do setor de energia eólica,” *Rev. do BNDES*, vol. 36, pp. 183–206, 2013.
- [15] “No Title.” <https://www.preparaenem.com/quimica/borrachas-sinteticas.htm> (accessed May 06, 2021).
- [16] “Vulcanização.”  
[https://www.google.com/search?q=vulcanization+process&rlz=1C1CHBD\\_pt-PTPT924PT924&sxsrf=ALeKk03F9ioR1gFy\\_yBlwbJLotrKuSznIA:1620379132073&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiI7cXUnrfwAhVBQBoKH TnUBoYQ\\_AUoAXoECAEQAw#imgsrc=eoWqDsPwDKBm2M](https://www.google.com/search?q=vulcanization+process&rlz=1C1CHBD_pt-PTPT924PT924&sxsrf=ALeKk03F9ioR1gFy_yBlwbJLotrKuSznIA:1620379132073&source=lnms&tbm=isch&sa=X&ved=2ahUKEwiI7cXUnrfwAhVBQBoKH TnUBoYQ_AUoAXoECAEQAw#imgsrc=eoWqDsPwDKBm2M) (accessed May 06, 2021).
- [17] “SBR.” <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/materias-primas/borrachas/borrachas-sinteticas/borracha-de-estireno-butadieno-sbr/> (accessed May 06, 2021).
- [18] M. Andideh, M. H. R. Ghoreishy, S. Soltani, and F. A. Sourki, “Surface modification of oxidized carbon fibers by grafting bis(triethoxysilylpropyl) tetrasulfide (TESPT) and rubber sizing agent: Application to short carbon fibers/SBR composites,” *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 141, no. September 2020, p. 106201, 2021, doi: 10.1016/j.compositesa.2020.106201.
- [19] G. Tesoro, “Silane Coupling Agents: Connecting Across Boundaries,” *Gelest*, vol. 21, no. January 2014, 2006, [Online]. Available: <http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1983.130210618>.
- [20] J. S. Gandhi, T. L. Metroke, M. A. Eastman, W. J. Van Ooij, and A. Apblett, “Effect of the degree of hydrolysis and condensation of bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide on the corrosion protection of coated aluminum alloy 2024-T3,” *Corrosion*, vol. 62, no. 7, pp. 612–623, 2006, doi: 10.5006/1.3280675.
- [21] K. Kalotay, “Adósság/kötvény-csere megvalósítása Mexikóban,” *Világgazdaság*, 1988.
- [22] T. K. B. de Azevêdo, J. B. Paes, L. Calegari, and J. W. B. do Nascimento, “Mimosa tenuiflora tannin quality for the production of tannin formaldehyde

- adhesive,” *Ciência Florest.*, vol. 25, no. 2, pp. 507–514, 2015, doi: 10.5902/1980509818470.
- [23] G. A. S. PINTO, S. COURI, S. G. F. LEITE, and E. S. DE BRITO, “Tanase: Conceitos, Produção E Aplicação,” *Bol. do Cent. Pesqui. Process. Aliment.*, vol. 23, no. 2, pp. 435–462, 2005, doi: 10.5380/cep.v23i2.4475.
- [24] F. Spier *et al.*, “BIODEGRADAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS UTILIZADOS NA BIODEGRADATION OF VEGETABLES TANNINS USED IN TANNERY.”
- [25] A.-K. Koopmann *et al.*, “Tannin-Based Hybrid Materials and Their,” *Molecules*, vol. 25, no. 21, p. 4910, 2020.
- [26] G. Y. Bae, B. G. Min, Y. G. Jeong, S. C. Lee, J. H. Jang, and G. H. Koo, “Superhydrophobicity of cotton fabrics treated with silica nanoparticles and water-repellent agent,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 337, no. 1, pp. 170–175, 2009, doi: 10.1016/j.jcis.2009.04.066.
- [27] B. Roe and X. Zhang, “Durable Hydrophobic Textile Fabric Finishing Using Silica Nanoparticles and Mixed Silanes,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 12, pp. 1115–1122, 2009, doi: 10.1177/0040517508100184.
- [28] J. Diani and K. Gall, “Finite Strain 3D Thermoviscoelastic Constitutive Model,” *Society*, no. vi, pp. 1–10, 2006, doi: 10.1002/pen.
- [29] “Base de dados FTIR.” <https://spectrabase.com/spectrum/1dMFzRRhjyr> (accessed Jun. 25, 2021).
- [30] P. Lopes, S. Ana, P. Comerciais, T. a Plasma, P. Dispositivos, and Ó. E. E. Alimentícias, “UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA ‘ JÚLIO DE MESQUITA FILHO ’ Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais,” 2014.
- [31] “Formulation and Characterization of Leather and Rubber Wastes Composites.”

## Anexos

### Anexo A – Registo dos resultados obtidos

Experimentalmente, obteve-se os valores das massas para a determinação do teor de humidade, cinzas, matéria volátil, densidade de cross - linking e, por último, os valores do PCS. Estes valores encontram-se presentes nas tabelas seguintes.

#### Anexo A.1 – Teor de humidade

Na Tabela A.1 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de humidade da amostra.

**Tabela A.1** – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de humidades.

Amostra	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$m_3$ (g)	$M_{ad}$ (%)
1	38,1170	39,2443	39,1754	6,11
2	34,9550	36,0154	35,9521	5,97
3	33,4668	34,5313	34,4655	6,18

#### Anexo A.2 – Teor de cinzas

Na Tabela A.2 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de cinzas da amostra.

**Tabela A.2** – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de cinzas.

Amostra	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$m_3$ (g)	$A_d$ (%)
1	26,4478	27,3343	26,5055	6,93
2	19,1481	20,4801	19,2224	5,94
3	26,9536	28,3667	27,0423	6,68

#### Anexo A.3 – Teor de matéria volátil

Na Tabela A.3 encontram-se os resultados obtidos na determinação do teor de matéria volátil da amostra.

**Tabela A.3** – Registo dos resultados obtidos na determinação do teor de matéria volátil.

Amostra	$m_1$ (g)	$m_2$ (g)	$m_3$ (g)	$V_d$ (%)
1	38,1181	39,1034	38,2235	88,6
2	34,9565	36,2779	35,0958	88,8
3	33,4679	34,3653	33,6266	81,2

#### Anexo A.4 – Poder calorífico superior

Na Tabela A.4 encontram-se os resultados obtidos do poder calorífico superior.

**Tabela A.4** – Registo dos resultados obtidos do poder calorífico superior.

	PCS (cal/g)	PCS (MJ/kg)
1	4773,8	19,99
2	4651,5	19,48

#### Anexo A.5 – Densidade de cross - linking

Na Tabela A.5 encontram-se as médias dos resultados obtidos na determinação da densidade de cross - linking.

**Tabela A.5** – Média dos resultados obtidos nos ensaios da densidade de cross - linking.

	$\rho_r$ (g/cm <sup>3</sup> );	$V_r$	$V_r$
SBR	1,1305	0,3412	$4,92 \times 10^{-4}$
SBR + Couro 10 phr	1,1390	0,3714	$6,24 \times 10^{-4}$
SBR + Couro 20 phr	1,1508	0,3890	$7,12 \times 10^{-4}$
SBR + Couro 30 phr	1,1327	0,3731	$1,11 \times 10^{-3}$
SBR + Couro + TESPT 20 phr (1,5 mL/g)	1,1376	0,3583	$1,70 \times 10^{-3}$
SBR + Couro + TESPT 30 phr (1,5 mL/g)	1,1681	0,3523	$1,61 \times 10^{-3}$
SBR + Couro + TESPT 20 phr (2,5 mL/g)	1,1586	0,3541	$1,64 \times 10^{-3}$
SBR + Couro + TESPT 20 phr (3,5 mL/g)	1,1597	0,3539	$1,63 \times 10^{-3}$

## Anexo A.6 – Determinação de cloretos pelo método de Mohr

**Tabela A.6** – Registos dos volumes e concentrações obtidos na determinação de cloretos pelo método de Mohr.

	$V_i$ (mL)	$V_f$ (mL)	$\Delta V$ (mL)	$\Delta C_{Cl^-}$ (mol/L)
<b>Branco</b>	0,55	1,55	1,00	-
<b>Ensaio 1</b>	4,80	8,20	3,40	$6,75 \times 10^{-3}$
<b>Ensaio 2</b>	11,80	15,65	3,85	$8,02 \times 10^{-3}$
<b>Ensaio 3</b>	15,65	19,30	3,65	$7,46 \times 10^{-3}$

## Anexo A.8 – Caracterização do couro

Curvas de calibração utilizadas na caracterização do couro

### Chumbo

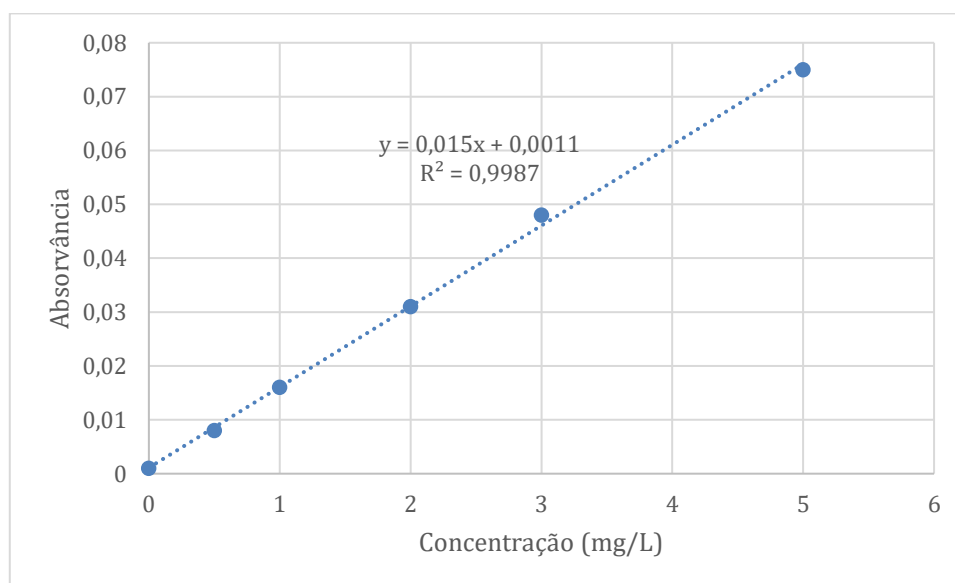


Figura A.1 – Curva de calibração do chumbo.

## Crómio total

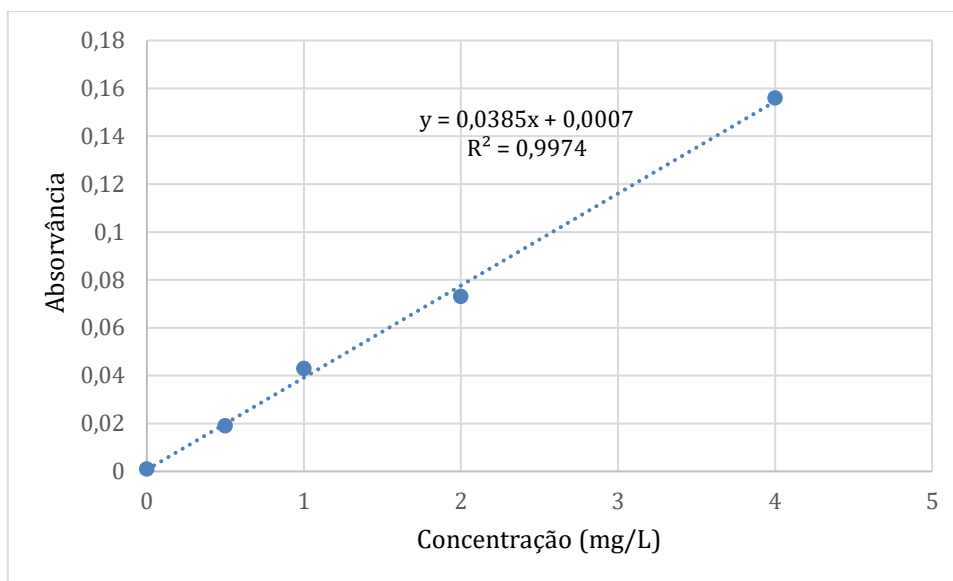


Figura A.2 – Curva de calibração do crómio total.

Na Tabela A.7 encontram-se os valores obtidos nos ensaios de digestão.

**Tabela A.7** – Registo dos valores obtidos na digestão ácida do couro.

	<b>Chumbo (mol/L)</b>	<b>Crómio total (mol/L)</b>
<b>Amostra 1</b>	0,297	1,83
<b>Amostra 2</b>	0,166	1,62
<b>Amostra 3</b>	0,230	1,67

## Anexo B – Exemplos de cálculo

Os exemplos de cálculo apresentados seguidamente são referentes à amostra 1.

### Anexo B.1.– Teor de humidade

Utilizando a expressão (1) determina-se o teor de humidade da amostra.

$$M_{ad} (\%) = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

$$\Leftrightarrow M_{ad} (\%) = \frac{39,2443 - 39,1754}{39,2443 - 38,1170} \times 100$$

$$\Leftrightarrow M_{ad} (\%) = 6,11$$

### Anexo B.2 – Teor de cinzas

Através da expressão (2) determina-se o teor de cinzas da amostra.

$$A_d (\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100 \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$$\Leftrightarrow A_d (\%) = \frac{26,5155 - 26,4478}{27,3343 - 26,4478} \times 100 \times \frac{100}{100 - 6,09}$$

$$\Leftrightarrow A_d (\%) = 8,13$$

### Anexo B.3 – Teor de matéria volátil

Utilizando a expressão (3) determina-se o teor de matéria volátil da amostra.

$$V_d (\%) = \left[ \frac{100 \times (m_2 - m_3)}{(m_2 - m_1)} - M_{ad} \right] \times \frac{100}{100 - M_{ad}}$$

$$\Leftrightarrow V_d (\%) = \left[ \frac{100 \times (39,1034 - 38,2235)}{39,1034 - 38,1181} - 6,09 \right] \times \frac{100}{100 - 6,09}$$

$$\Leftrightarrow V_d (\%) = 88,6$$

### Anexo B.4 – Teor de carbono fixo

Através da expressão seguinte determina-se o teor de carbono fixo da amostra.

$$\% \text{Carbono Fixo} = 100 - \% \text{Humidade} - \% \text{Voláteis} - \% \text{Cinzas}$$

$$\Leftrightarrow \% \text{Carbono Fixo} = 100 - 6,09 - 86,2 - 6,44$$

$$\Leftrightarrow \% \text{Carbono Fixo} = 1,29$$

## Anexo B.5 – Densidade de cross - linking

Utilizando as expressões (4) e (5) determina-se a densidade de cross - linking dos compósitos vulcanizados.

$$V_r = \frac{\frac{w_r}{\rho_r}}{\frac{w_r}{\rho_r} + \frac{w_{rs} - w_r}{\rho_s}}$$

$$\Leftrightarrow V_r = \frac{\frac{10,0521}{1,1330}}{\frac{10,0521}{1,1330} + \frac{23,4290 - 10,0521}{0,779}}$$

$$\Leftrightarrow V_r = 0,341$$

e

$$v_r = \frac{\ln(1 - V_r) + v_r + XV_r^2}{V_0(V_r^{1/3} - 0,5V_r)}$$

$$\Leftrightarrow v_r = \frac{\ln(1 - 0,341) + 0,341 + 0,413 \times 0,341^2}{108 \times (0,341^{1/3} - 0,5 \times 0,341)}$$

$$\Leftrightarrow v_r = 4,90 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$$

## Anexo C

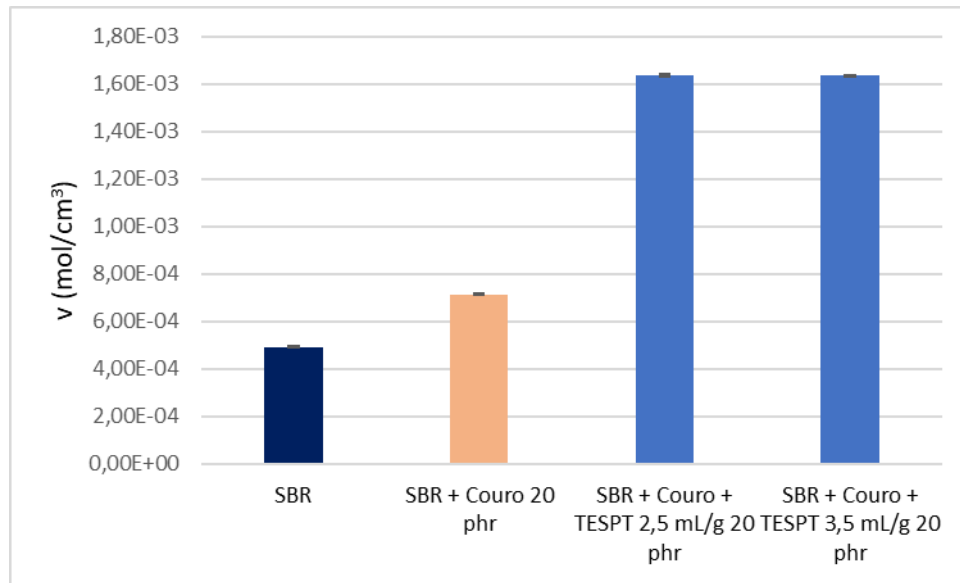


Figura A.3 – Densidade de cross - linking dos compósitos vulcanizados para diferentes concentrações de TESPT.

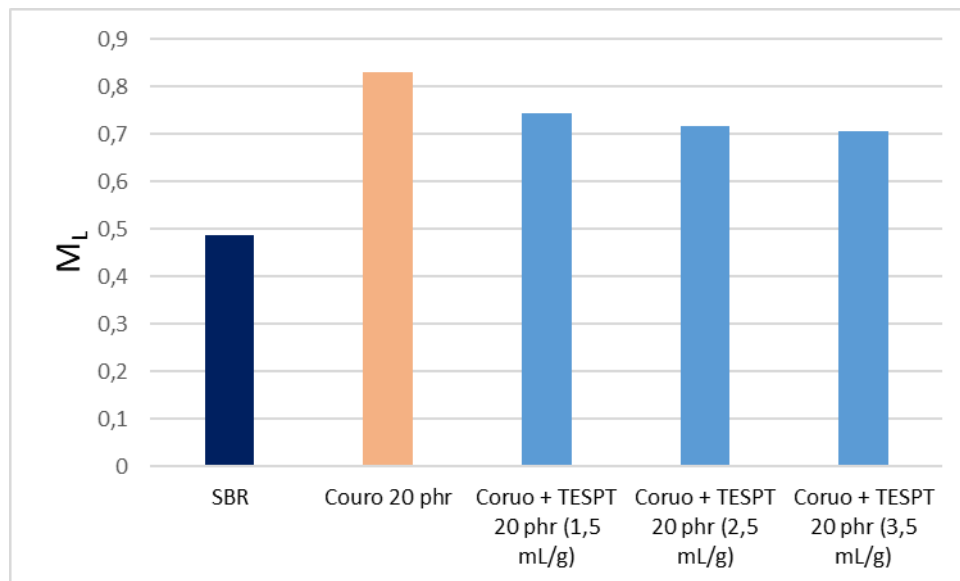


Figura A.4 – Representação do torque mínimo para os diferentes compósitos vulcanizados

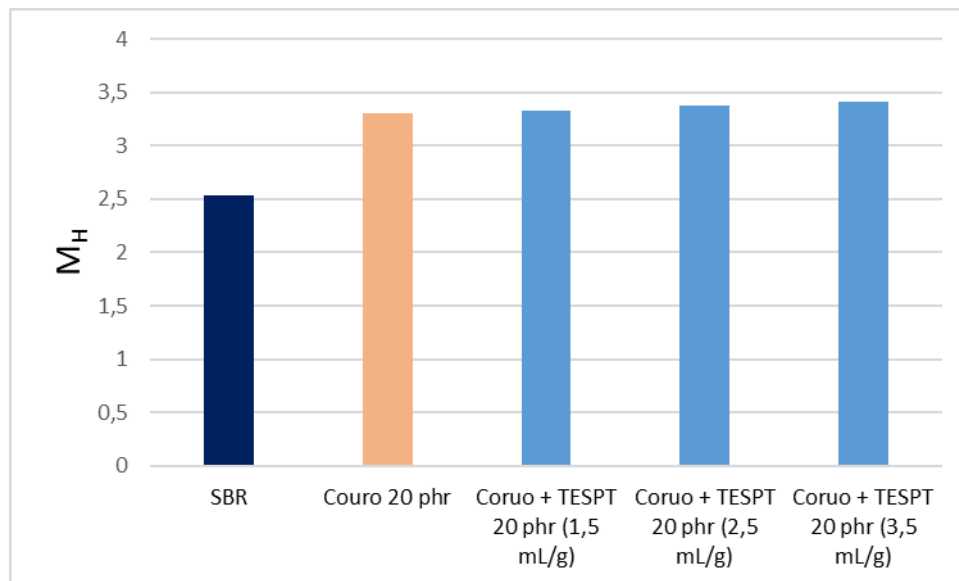


Figura A.5 – Representação do torque máximo para os diferentes compósitos vulcanizados.

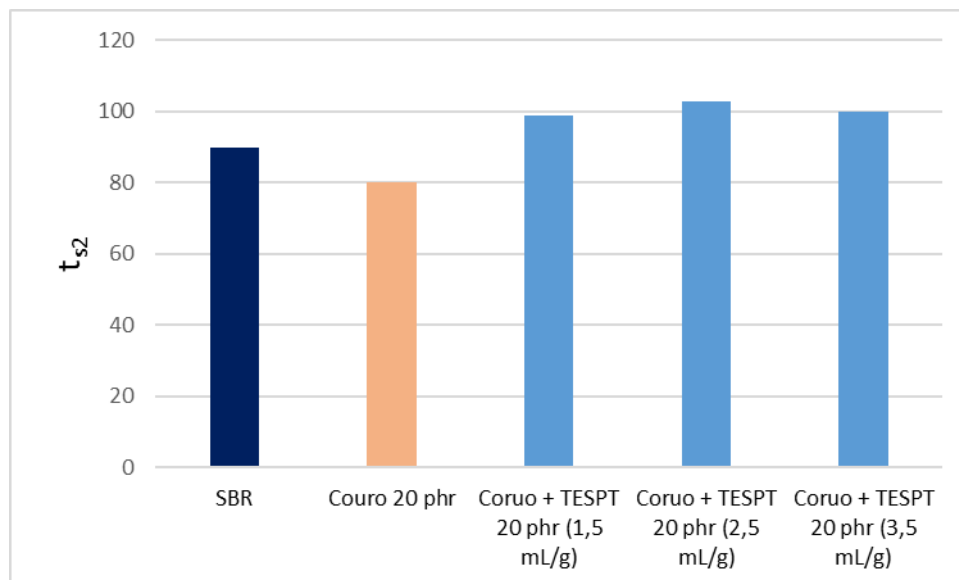


Figura A.6 – Representação do tempo em que se inicia a vulcanização.

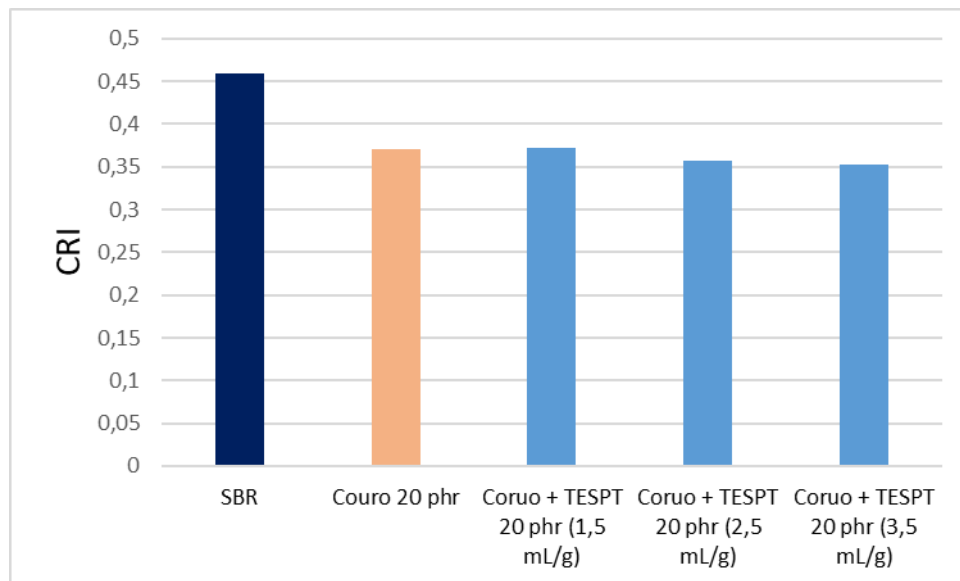


Figura A.7 - Representação da velocidade de vulcanização.