



Valorização de Resíduos de Couro da Indústria do Calçado

ANTÓNIO RUI DE ALMEIDA PINHO

Setembro de 2024

Valorização de Resíduos de Couro da Indústria do Calçado

Setembro 2024

AUTOR

António Rui de Almeida Pinho

ORIENTAÇÃO

Maria José Ferreira – CTCP- Centro Tecnológico do Calçado de Portugal

Alfredo Crispim – coorientador

Gilberto Pinto – ISEP

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Agradecimentos

Uma vez terminado este relatório e mais uma etapa da minha vida académica, quero expressar um profundo agradecimento à comunidade do Instituto Superior de Engenharia do Porto e a todos os que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Eng.º Alfredo Crispim e aos meus orientadores, Eng.º Gilberto Pinto e Dr.^a Maria José Ferreira, o meu obrigado pela disponibilidade demonstrada e conhecimento partilhado.

Agradeço, também, a todos os meus colegas e colaboradores do Centro Tecnológico do Calçado que têm sido parte importante dos meus dias nos últimos meses.

De forma especial, quero agradecer à minha família e principalmente ao meu pai, Rui, mãe, Hermínia e irmã, Sofia, pelo apoio e amor incondicional com que me abraçam diariamente e pelos ensinamentos e segurança que me transmitem.

Agradeço também à minha namorada, Mafalda Ferreira, pelos momentos de felicidade, pela paciência e carinho com que me presenteia sempre.

A todos, muito obrigado!

Resumo

A Indústria do Calçado e, principalmente, a Indústria dos Curtumes, produzem grandes quantidades de resíduos sólidos. A maior parte destes resíduos é depositada em aterro, desperdiçando-se o seu conteúdo e contribuindo para problemas ambientais.

O trabalho desenvolvido teve por objetivo valorizar estes resíduos e estudar a viabilidade da produção de aglomerados para aplicação como palmilhas para calçado.

Para este efeito, a metodologia seguida foi: hidrólise alcalina dos resíduos de couro moídos, mistura com ligante e plastificante, prensagem e secagem. Procurou-se, numa fase inicial, encontrar as melhores condições experimentais para a formação dos aglomerados, desde as quantidades de água, hidróxido de sódio, ligante e plastificante, como também a temperatura da hidrólise ou, ainda, a pressão e o tempo de prensagem.

Uma vez obtidos os aglomerados, procedeu-se à realização de vários ensaios físico-mecânicos e avaliaram-se os resultados com base nos requisitos para palmilhas. Os aglomerados que apresentaram melhores características e resultados nos testes físicos foram os preparados com produtos desenvolvidos a partir de resina de pinheiro.

Os testes físicos realizados e respetivos requisitos foram: resistência ao rasgamento igual ou superior a 15N, absorção e dessorção de água de 70 mg/cm² e de 60%, respetivamente, 25600 ciclos no ensaio de abrasão Martindale sem desgaste nem descoloração significativos, resistência à delaminação igual ou superior a 650 kPa e índice de flexão igual ou superior a 3,3.

Os melhores aglomerados produzidos apresentaram os seguintes resultados: 19N no teste de resistência ao rasgamento, uma absorção de 69,9 mg/cm² e uma dessorção de 76,7%, ensaio de abrasão sem evidenciar desgaste, alteração de cor ou diminuição de espessura relevantes, resistência à delaminação de 64,1 kPa e índice de flexão igual a 1,1.

Em suma, conclui-se que nesta fase, nenhum dos aglomerados produzidos está preparado para sofrer a ação e desgaste a que está sujeita uma palmilha, evidenciando uma coesão interna e uma resistência ao movimento de flexão repetitivo ainda fracas para a aplicação pretendida.

Palavras-chave: Resíduos de Couro, Aglomerados, Palmilhas, Indústria do Calçado

Abstract

The Footwear Industry and, especially the Tanning Industry, produce large amounts of solid waste. Most of these residues are deposited in landfills, thereby wasting their substance and contributing to environmental problems.

The purpose of this project has been to value these waste materials and study the viability of producing agglomerates to be used as shoe insoles.

To this aim, the methodology followed was: alkaline hydrolysis of ground leather waste, mixture with a binding agent and plasticizer, pressing, and drying. At an early stage, efforts were made to find the best experimental conditions for the formation of agglomerates, ranging from the amounts of water, sodium hydroxide, binder, and plasticizer, as well as the hydrolysis temperature or even the pressing time and pressure.

Once the agglomerates had been obtained, they were tested in various physical-mechanical tests and the results were evaluated based on the requirements for insoles.

The agglomerates with the best characteristics and results in the physical tests were those prepared with products made from pinewood resin. The physical tests and respective requirements performed were: tear strength equal to or higher than 15N, water absorption and desorption of 70 mg/cm² and 60% respectively, 25600 cycles in the Martindale abrasion test without significant deterioration or discoloration, delamination resistance equal to or higher than 650 kPa and flexing index equal to or higher than 3,3.

The best agglomerates produced presented the following results: 19N in the tear resistance test, an absorption of 69,9 mg/cm² and a desorption of 76,7%, an abrasion test with no evidence of deterioration, color change, or significant reduction in thickness, a delamination resistance of 64,1 kPa and a flexing index equal to 1,1.

To summarize, at this stage it can be concluded that none of the produced agglomerates is ready to suffer the action and tear to which an insole is subjected, demonstrating an internal cohesion and repeated bending movement resistance that is still insufficient for the intended application.

Keywords: Leather waste, Agglomerates, Insoles; Footwear Industry

Índice

1.	Introdução	11
1.1.	Âmbito	11
1.2.	Apresentação do CTCP	11
1.3.	Organização do relatório	11
2.	Estado da Arte	13
2.1.	A Indústria do Couro	13
2.1.1.	A Pele	13
2.1.1.1.	Estrutura Física da Pele	13
2.1.1.2.	A Química da Pele	14
2.1.1.3.	Colagénio.....	17
2.1.2.	Transformação da pele em couro.....	20
2.1.3.	Resíduos gerados pela Indústria de Curtumes	25
2.2.	A Indústria e o Cluster do Calçado em Portugal	27
2.2.1.	Etapas da produção de calçado	28
2.2.2.	Resíduos da produção de calçado	30
2.3.	Hidrólise para extração do conteúdo proteico	30
2.4.	Agentes ligantes/ reticulantes	32
2.5.	Agentes plastificantes	33
3.	Materiais e Métodos	35
3.1.	Material e Reagentes	35
3.2.	Produção dos compósitos com resíduos de couro	36
3.3.	Ensaio físico-mecânicos.....	38
3.3.1.	Resistência ao Rasgamento	38
3.3.2.	Absorção e Dessorção de água	39
3.3.3.	Abrasão Martindale	40
3.3.4.	Resistência da delaminação	40
3.3.5.	Índice de flexão fibreboard.....	41
3.4.	Metodologia experimental.....	42
4.	Resultados e Discussão.....	43
4.1.	Produção dos Aglomerados	43
4.1.1.	Aglomerados sem adição de ligante nem plastificante.....	43

4.1.2.	Aglomerados com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003	43
4.1.3.	Aglomerados com ligante e plastificante.....	49
4.2.	Resultados dos testes físico-mecânicos aos aglomerados	53
4.2.1.	Resistência ao rasgamento.....	53
4.2.2.	Absorção de água e Dessorção	54
4.2.3.	Abrasão Martindale	56
4.2.4.	Resistência à delaminação	56
4.2.5.	Índice de Flexão.....	58
5.	Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros	59
	Referências bibliográficas	61
	Anexo A- Formulações para a produção dos Aglomerados	69
	Anexo B- Ensaio físico-mecânicos	80
	Resistência ao rasgamento.....	80
	Absorção de água e Dessorção	81
	Resistência da delaminação	81
	Determinação do índice de flexão	82

Índice de Figuras

Figura 2.1. Camadas da pele [1]	13
Figura 2.2. Estrutura geral de uma proteína [5].....	15
Figura 2.3. Estrutura α -hélice (à esquerda) e folha β -pragueada (à direita) [6]	16
Figura 2.4 Enrolamento das estruturas secundárias [6].....	16
Figura 2.5. Representação da estrutura de tropocolagénio (cadeias peptídicas a azul, cinzento e roxo) e resíduos de glicina (vermelho) no seu interior [9].....	18
Figura 2.6. Representação de moléculas de tropocolagénio ligadas entre si, formando as fibrilas [8]	18
Figura 2.7. Fibras de colagénio (a), fibrilas (b), tropocolagénio (c) e α -hélices (d) [10] ..	19
Figura 2.8. Ligação dos complexos de crómio aos grupos carboxílicos do colagénio [16]	22
Figura 2.9. Cross-link entre o colagénio e os grupos hidroxila (-OH) dos taninos através de pontes de hidrogénio [16]	22
Figura 2.10. Cross-link entre o aldeído e os grupos amina (-NH ₂) do colagénio [16]...	23
Figura 2.11. Fluxo de matéria num processo tradicional de curtume a crómio [19].....	25
Figura 2.12. Mapa de exportações do calçado português referente ao ano de 2022 [24]28	
Figura 2.13. Mecanismo de reticulação entre colagénio e glutaraldeído [32].....	32
Figura 2.14. Alguns exemplos de plastificantes: a) ésteres de ácido ftálico, b) óleo de soja, c) glicerol e d) sorbitol adaptado de [49,50,51,52].....	34
Figura 3.1. Provete para o ensaio de resistência ao rasgamento [56].....	38
Figura 3.2. Colocação do provete para iniciar a tração [56].....	38
Figura 3.3. Representação do equipamento usado no ensaio de absorção e dessorção de água [57]	39
Figura 3.4. Movimento do provete ao longo do teste de abrasão (Figura de Lissajous) [58]	40
Figura 3.5. Esquema do equipamento de flexão [60]	41
Figura 4.1. Aglomerados 1 a 5	44
Figura 4.2. Aglomerados 11 a 16	47
Figura 4.3. Aglomerados 21.6 a 21.10	48
Figura 4.4. Aglomerados 25 a 27	51

Figura 4.5. Aglomerados 28 a 30	51
Figura 4.6. Aglomerados 31 a 33	52
Figura 4.7. Aglomerados 34 a 36	52
Figura 4.8. Resultados obtidos para o teste de resistência ao rasgamento	53
Figura 4.9. Resultados do ensaio de absorção de água.....	55
Figura 4.10. Resultados do ensaio de dessorção de água	55
Figura 4.11. Resultados obtidos para o teste de resistência à delaminação.....	57
Figura 4.12. Resultados obtidos para o teste de flexão fibreboard.....	58

Índice de Tabelas

Tabela 4.1. Composição e características dos aglomerados 1 a 5, produzidos com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003	44
Tabela 4.2. Composição e características dos aglomerados 6 a 21, produzidos com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003	45
Tabela 4.3. Composição e características dos aglomerados 21.1 a 21.11, réplicas do aglomerado 21, produzidos com Eco Resin 4002	48
Tabela 4.4. Composição e características dos aglomerados 24 a 36, produzidos com diferentes ligantes e com glicerol como plastificante.....	49
Tabela 4.5. Resultados obtidos no teste de abrasão Martindale	56
Tabela A.1. Formulações para a produção dos aglomerados de teste às condições de hidrólise alcalina.....	69
Tabela A.2. Formulações para a produção dos aglomerados 1 a 5	69
Tabela A.3. Formulações para a produção dos aglomerados 6 a 21	70
Tabela A.4. Formulações para a produção dos aglomerados 21.1 a 21.14	73
Tabela A.5. Formulações para a produção dos aglomerados 22 a 23.7	75
Tabela A.6. Formulações para a produção dos aglomerados 24 a 36	77
Tabela B.1. Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento	80
Tabela B.2. Resultados do ensaio de absorção de água e dessorção	81
Tabela B.3. Resultados do ensaio de resistência à delaminação	82
Tabela B.4. Resultados do ensaio da determinação do índice de flexão	82

1. Introdução

1.1. Âmbito

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito da disciplina Dissertação/Estágio do Mestrado em Engenharia Química, do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O grande objetivo do trabalho realizado foi valorizar os resíduos de couro provenientes da indústria do calçado. Para tal, estudou-se a viabilidade da produção de materiais, a partir de resíduos de couro moído, que pudessem ser aplicados como componente para calçado, nomeadamente palmilhas. Serviram de matéria-prima as sobras de amostras de couro ou calçado em couro, que chegam ao Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) para a realização de ensaios químicos e físico-mecânicos.

1.2. Apresentação do CTCP

O CTCP é uma organização sem fins lucrativos que apoia técnica e tecnologicamente as empresas do *Cluster* do calçado, através de ações de formação e qualificação, *workshops* e projetos de investigação e desenvolvimento de produtos e processos. Possui também um laboratório acreditado, com área Química e área Física, que disponibiliza às empresas dos mais diversos subsectores do *Cluster* os serviços necessários à caracterização dos seus produtos.

Está ao serviço do setor desde 1986, fundado a partir do Laboratório de Controlo da Qualidade criado em 1981.

1.3. Organização do relatório

No Capítulo 1 são apresentados o tema e os objetivos da realização deste trabalho, bem como se faz uma introdução à indústria do calçado, abordando o seu estado atual e os resíduos gerados por esta.

No Capítulo 2 é retratada a matéria-prima utilizada neste estudo, o couro, desde as suas propriedades e composição físico-química até à sua produção na indústria de curtumes. Para além disso, é feita uma breve exposição acerca do tipo de reações e produtos envolvidos no processo de produção de aglomerados de couro.

No Capítulo 3 é feita uma descrição do procedimento experimental usado para a produção dos aglomerados e também dos métodos para a realização dos ensaios físico-mecânicos.

No Capítulo 4 são apresentados os aglomerados produzidos e a evolução das formulações utilizadas. São também apresentados e discutidos os resultados dos testes físico-mecânicos realizados aos aglomerados.

No Capítulo 5 conclui-se sobre a viabilidade dos aglomerados e do seu processo de produção para a utilização destes como palmilhas e apresentam-se sugestões para o trabalho futuro na perspetiva de melhoria dos resultados conseguidos.

2. Estado da Arte

2.1. A Indústria do Couro

A produção de peles e couros é uma das atividades mais antigas da espécie humana. Desde há cerca de 10 mil anos que são usadas matérias com ação curtidora, tais como madeiras, frutos, folhas, areia e alúmen, de maneira a tornar a pele animal mais durável, resistente e imputrescível.

Para melhor compreender a produção de couro, é necessário conhecer a matéria-prima, a pele, cujos composição e constituintes são abordados no subcapítulo seguinte.

2.1.1. A Pele

2.1.1.1. Estrutura Física da Pele

O couro não é mais do que a pele de animais que foi submetida a um processo de transformação físico-químico para lhe conferir estabilidade térmica e resistência à putrefação. As peles mais trabalhadas pela indústria do couro são as de gado bovino, ovino e caprino, sendo as de gado bovino as que têm maior utilização.

A pele é um tecido que atua como barreira protetora do corpo contra o meio externo e exerce funções de regulação térmica, sensoriais e de excreção. É constituída por três camadas principais, sendo elas a epiderme, a derme e o tecido subcutâneo ou hipoderme. A figura 2.1 apresenta as várias camadas da pele.

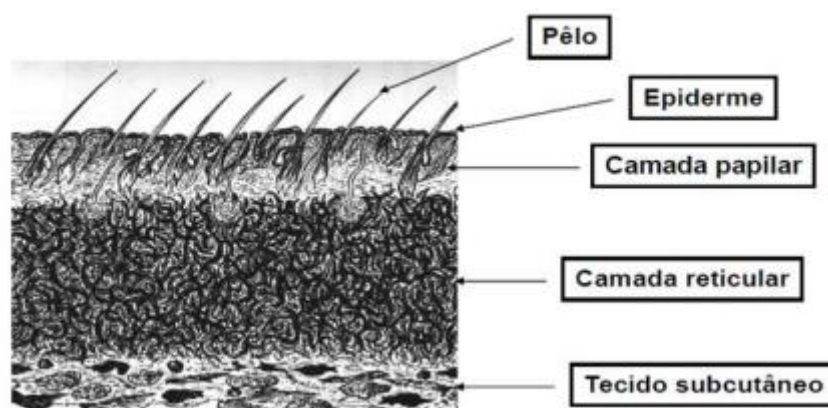


Figura 2.1. Camadas da pele [1]

Epiderme: A epiderme é a camada mais superficial da pele e é constituída por diferentes tipos de células com diferentes funções: proteção contra agressões externas e impermeabilização. Além de células estão presentes anexos cutâneos como as glândulas sudoríparas, as glândulas sebáceas e os pelos. A epiderme representa uma pequena parte da espessura total da pele [2]. Esta camada será removida no processo de transformação em couro.

Derme: A derme é um tecido chamado de tecido conjuntivo, formado, maioritariamente, por fibras de colagénio que conferem resistência à pele. Em menor quantidade, tem também na sua constituição elastina, que é responsável pela sua elasticidade, e fibroblastos, as células que vão produzir as fibras de colagénio e elastina. Esta é a camada de interesse e é a que vai ser curtida e transformada em couro.

A derme representa quase 85% da espessura da pele e divide-se em duas camadas, a camada papilar e camada reticular [2]:

- Camada papilar é a camada mais próxima da epiderme e considera-se um tecido conjuntivo frouxo, pois apresenta poucas fibras de colagénio e é pouco denso [3]. É constituída também por capilares sanguíneos, glândulas sebáceas e sudoríparas, músculo eretor do pelo e nervos sensoriais. Esta camada é também chamada de “flor” [4].
- Camada reticular situa-se abaixo da camada papilar e é considerada um tecido conjuntivo denso e irregular, uma vez que é denso relativamente às fibras de colagénio e estas se apresentam orientadas em todas as direções [3]. Contém ainda vasos sanguíneos e nervos.

Tecido subcutâneo ou Hipoderme: A última camada da pele é o tecido subcutâneo e representa cerca de 15% da sua espessura. É constituído por tecido adiposo, vasos sanguíneos, nervos e músculos [4]. Este tecido é também removido no processo de transformação.

2.1.1.2. A Química da Pele

A composição química da pele depende de vários fatores como espécie, raça, localização geográfica e alimentação do gado. A pele de vacas e novilhos, principal matéria-prima para a produção do couro, possui na sua composição cerca de 65% de água, 30% de proteínas, 0,5% de matéria mineral e 2 a 6% de gorduras. As peles de gados caprino e

ovino apresentam maiores quantidades de gorduras, podendo-se verificar quantidades a rondar os 2 a 10% para o gado caprino e 5 a 30% para o gado ovino [2].

A pele é constituída por proteínas fibrosas e globulares, sendo as fibrosas o colagénio, a queratina e a elastina. Estas têm funções estruturais, representando cerca de 95% das proteínas presentes, das quais o colagénio é a que existe em maior quantidade, com cerca de 88% do total. As proteínas globulares são a albumina e globulina e representam cerca de 5% do total.

Estrutura das Proteínas

As proteínas são polímeros naturais cujos monómeros são os aminoácidos. Aminoácidos são moléculas orgânicas que apresentam um grupo amina ($-\text{NH}_2$) e um grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) na sua constituição e cuja representação da estrutura geral se apresenta em seguida, na Figura 2.2.

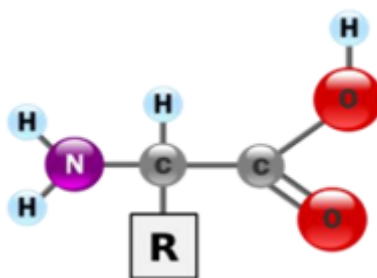


Figura 2.2. Estrutura geral de uma proteína [5]

O elemento que diferencia e permite caracterizar um aminoácido é o substituinte “R”.

Dois aminoácidos ligam-se entre si através de uma ligação peptídica. Esta é uma ligação covalente entre o grupo carboxílico de um aminoácido e o grupo amina do seguinte. Estas ligações são muito fortes e difíceis de quebrar.

É considerada uma proteína uma sequência com mais de 100 aminoácidos, sendo que a alteração de apenas um leva a que se tenha uma proteína diferente.

A presença de diferentes aminoácidos, ligações químicas que deles resultam e respetiva organização podem ser descritas através de quatro níveis estruturais:

Estrutura Primária: sequência de aminoácidos unidos por ligações peptídicas;

Estrutura Secundária: Dá-se a rotação da cadeia em torno das ligações adjacentes à ligação peptídica e originam essencialmente dois tipos de estrutura, α -hélice e folha β -pragueada, demonstradas na Figura 2.3. As formas dos dois tipos de estrutura são mantidas por ligações de hidrogénio entre a cadeia principal (-O do grupo carboxílico de um aminoácido com -H do grupo amina de outro) que permitem a estabilidade da estrutura.

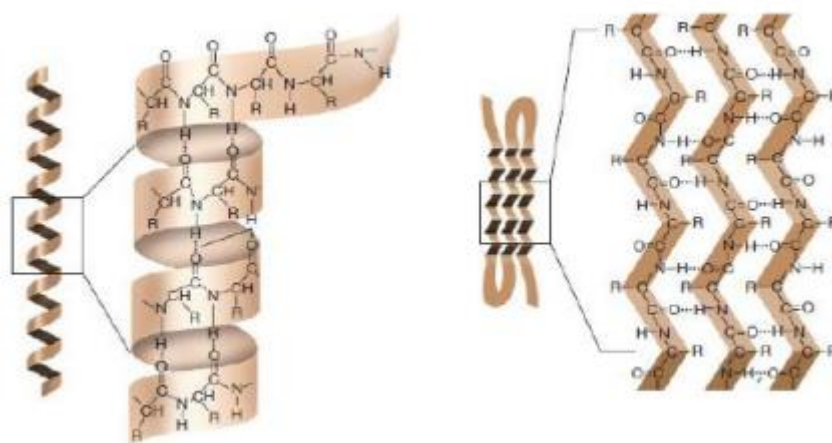


Figura 2.3. Estrutura α -hélice (à esquerda) e folha β -pragueada (à direita) [6]

Estrutura Terciária: Enrolamento das estruturas secundárias provocado pelas interações dos grupos R dos aminoácidos, demonstrado na Figura 2.4.

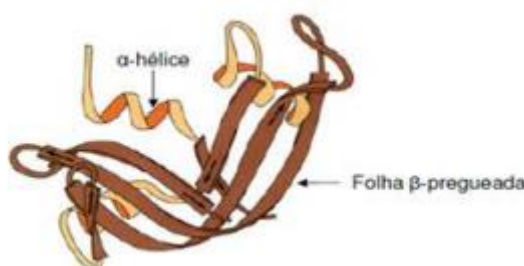


Figura 2.4 Enrolamento das estruturas secundárias [6]

Estrutura Quaternária: Associação não covalente de cadeias de proteínas com estruturas terciárias.

Sob certas condições, pode ocorrer a desnaturação das proteínas e consequente perda da sua estrutura. Consiste na quebra das ligações de hidrogénio das estruturas secundária, terciária e quarternária, por via de alterações das condições físico-químicas. Pode ser resultado de tratamento térmico, alterações no pH ou da força iónica e é, geralmente, uma reação irreversível, pelo que as proteínas não recuperam a sua estrutura inicial após a reversão das condições que a originaram.

2.1.1.3. Colagénio

O colagénio é a proteína mais abundante na pele dos vertebrados. Pertence à família das proteínas fibrosas e é o principal componente dos tecidos conjuntivos, como a pele, ossos, tendões, cartilagens e vasos sanguíneos.

Estruturalmente, é constituído por três cadeias polipeptídicas enroladas helicoidalmente. A sequência mais comum de aminoácidos é: Glicina – Prolina – Hidroxiprolina. Representa cerca de um terço das sequências, sendo que noutras a glicina mantém-se sempre na mesma posição, alterando-se os resíduos da segunda e terceira posições (Gly-X-Y) [7].

A presença da prolina causa a torção de uma cadeia peptídica, formando uma α -hélice. A glicina permite que três α -hélices se conjuguem, formando uma tripla-hélice à qual se chama tropocolagénio e na qual os resíduos de glicina se situam no centro. Isto permite a formação de ligações de hidrogénio entre as cadeias polipeptídicas. A presença de hidroxiprolina confere à molécula um forte poder estabilizante devido às ligações de hidrogénio que se formam [8].

Na Figura 2.5 é demonstrada a estrutura do tropocolagénio.

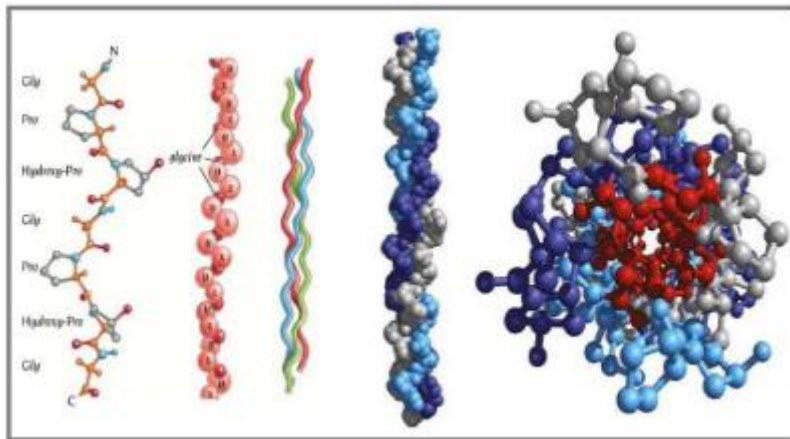


Figura 2.5. Representação da estrutura de tropocolagénio (cadeias peptídicas a azul, cinzento e roxo) e resíduos de glicina (vermelho) no seu interior [9]

A tripla-hélice possui, nas extremidades, zonas que têm diferentes sequências de aminoácidos, tornando-se não helicoidais. Esta zona vai permitir a criação de ligações covalentes entre diferentes moléculas de tropocolagénio, formando-se assim um agregado de moléculas ligadas longitudinalmente a que se chamam fibrilas, como representado na Figura 2.6.

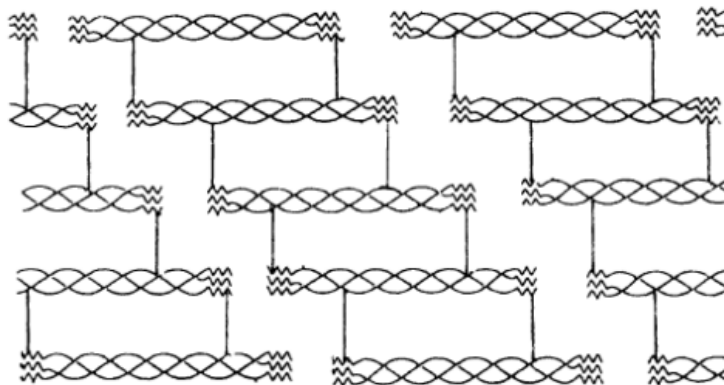


Figura 2.6. Representação de moléculas de tropocolagénio ligadas entre si, formando as fibrilas [8]

Cada uma destas fibrilas é ligada a outras, dando origem às fibras de colagénio, como apresentado na Figura 2.7.

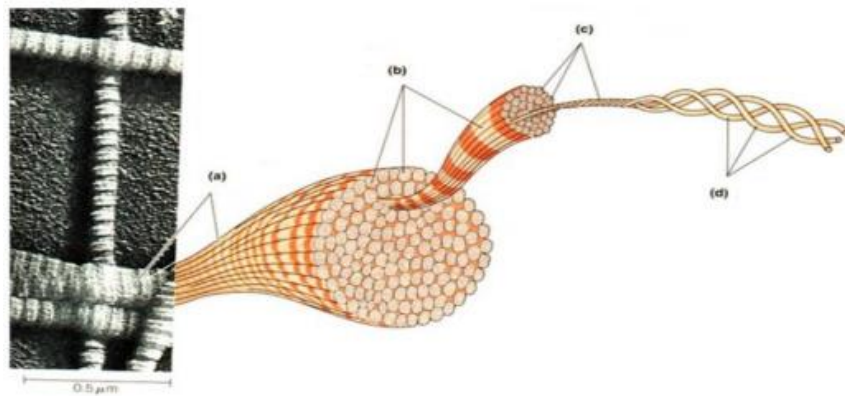


Figura 2.7. Fibras de colagénio (a), fibrilas (b), tropocolagénio (c) e α -hélices (d) [10]

Os resíduos de ácido glutâmico e ácido aspártico no colagénio promovem sítios para ligações de Crómio (III) [7]. O processo de curtume será responsável por abrir as fibras de colagénio, remover matéria indesejável, estabilizar e preservar estas fibras. Tudo isto de forma que se mantenham as propriedades de interesse do colagénio, transformando-o em couro, podendo assim utilizá-lo nos seus diversos fins.

Algumas propriedades físicas e químicas do colagénio são [2]:

- Esbranquiçado, duro e quebradiço no estado seco;
- Insolúvel em água fria e em solventes orgânicos;
- Absorção de água até 70% sobre o peso do tecido;
- Absorção de vapor de água até 50% sobre o peso do colagénio;
- Possível preservar por desidratação;
- Com aquecimento contínuo e na presença de água, as fibras encolhem até um terço do seu comprimento original e começam a “cimentar” irreversivelmente;
- O colagénio apresenta inchaço mínimo no ponto isoelétrico;
- Ácidos diluídos e bases causam inchaço devido à carga, ou seja, aumento de peso e volume devido a uma maior absorção de água (reversível, pouca alteração na estrutura do colagénio).

2.1.2. Transformação da pele em couro

As peles mais trabalhadas na indústria de curtumes têm origem bovina, constituindo, assim, a matéria-prima mais importante das indústrias do calçado e marroquinaria. Depois da esfolagem, processo em que a pele é retirada do animal ainda no matadouro, as peles seriam um resíduo da produção de gado para alimentação, caso não fossem aproveitadas para a produção de couro.

Por forma a impedir a atividade bacteriana e consequente putrefação, as peles são conservadas com sal e armazenadas a baixas temperaturas, podendo ser guardadas durante um período de até 3 anos. Antes de se dar início à sua transformação numa fábrica de curtumes, as peles sofrem uma primeira aparação para eliminar certos defeitos ou imperfeições e são depois selecionadas através de critérios como a origem, qualidade e tamanho [11]. Após a sua escolha, inicia-se a produção, que pode ser dividida em quatro grandes fases: Ribeira, Curtume, Recurtume e Acabamento.

Ribeira

Nesta etapa pretende-se, numa primeira fase, retirar o sal, hidratar a pele e eliminar impurezas e sujidade como sangue ou fezes do animal. Depois, remove-se o pelo e o excesso de carnes e gorduras (tecido subcutâneo) que a pele ainda contenha. Para o efeito é usada grande quantidade de água, tensioativos, enzimas, cal (óxido de cálcio), sulfureto e sulfidrato de sódio, num processo químico que pode durar alguns dias.

A pele sai deste tratamento fortemente alcalina, com um pH próximo de 12. Para finalizar esta etapa, a pele é passada numa máquina que contém um rolo de lâminas, processo mecânico designado por descarna [11,12].

Curtume

As peles, chegadas à fase de curtume, denominam-se por peles em tripa [11]. O grande objetivo desta etapa é tornar as peles imputrescíveis, mais resistentes e termicamente estáveis.

Inicialmente, usam-se neutralizantes ácidos entre os quais ácidos orgânicos fracos, sais de amónio e bissulfito de sódio para remover a cal, reduzindo o pH da pele para aproximadamente 8. Depois, adicionam-se enzimas (mistura de proteases e lipases) para limpeza e relaxamento da estrutura fibrosa da pele (colagénio). Uma vez eliminados os restos de epiderme, pelo e gorduras, são adicionados ácidos, normalmente sulfúrico e fórmico, em meio salino preparado com cloreto de sódio, de maneira a interromper o efeito enzimático, reduzir o pH para valores entre 2,5 e 4,5 e preparar a pele para a penetração do agente de curtume [11,12].

O agente de curtume a utilizar e o processo dependem do artigo final pretendido. As curtimentas mais comuns são a mineral, a vegetal e com aldeídos.

Na curtimenta mineral, que é a mais amplamente usada, são, normalmente, utilizados sais de crómio, como agentes de curtume. A penetração dos complexos de crómio na pele é favorecida por um meio ácido. Por sua vez, a fixação deste é conseguida através de um aumento gradual do pH por adição de produtos alcalinos como bicarbonato de sódio e por um aumento da temperatura até aos 35/40°C [13,14]. A basificação permite que o complexo de crómio se ligue diretamente ao grupo carboxílico (COOH) do colagénio, conforme demonstrado na Figura 2.8.

A pele curtida com crómio denomina-se de “wet-blue”, nome associado ao seu aspeto físico. A coloração azul resulta dos complexos de crómio (III) formados na reação com a proteína da pele [15]. O curtume a crómio é o de processo mais rápido e o que resulta em maior estabilidade térmica da pele e permite maior versatilidade no seu uso.

No entanto, atualmente, este tipo de curtimenta gera alguma preocupação devido à sua toxicidade. Em condições específicas, o crómio trivalente pode oxidar dando origem ao crómio (VI), que tem um efeito negativo para a saúde, pois é bioacumulável, mutagénico e carcinogénico [15].

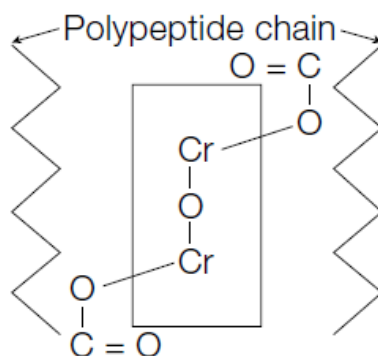


Figura 2.8. Ligação dos complexos de crómio aos grupos carboxílicos do colagénio [16]

Durante séculos, o curtume vegetal foi o processo de tratamento de couro mais utilizado [11]. Na curtimenta vegetal são usados os taninos, presentes em extratos de origem vegetal. Os extratos mais comuns são o de Tara, Mimosa, Castanheiro e Quebracho.

A preferência pelo curtume a vegetal está associada a características de diferenciação que o valorizam, tais como transpirabilidade, poder antibacteriano, plasticidade e beleza no envelhecimento [11].

A penetração dos taninos na pele e a fixação destes no colagénio são processos demorados e influenciados pela temperatura. O tempo necessário para que este tipo de curtimenta seja eficaz não permite, muitas vezes, satisfazer as necessidades da indústria moderna [17].

Os taninos ligam-se às moléculas de colagénio através dos grupos hidroxila (-OH) presentes na sua estrutura polifenólica, por pontes de hidrogénio, como evidenciado na Figura 2.9.

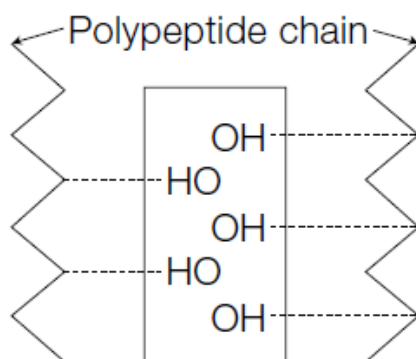


Figura 2.9. Cross-link entre o colagénio e os grupos hidroxila (-OH) dos taninos através de pontes de hidrogénio [16]

Os aldeídos como agentes de curtume aumentam a resistência à degradação pela collagenase e também dão à pele uma maior estabilidade térmica, comparativamente ao curtume vegetal. O glutaraldeído é o agente de curtume com maior aplicação, entre os aldeídos.

No processo de curtume, o grupo aldeído do polímero reage com os grupos amina ($-\text{NH}_2$) do colagénio, formando ligações covalentes, tal como demonstrado na Figura 2.10.

Para além destas ligações, o aldeído também interage com as ligações peptídicas do colagénio por pontes de hidrogénio, o que fornece ao couro o seu carácter esponjoso e hidrofílico. A pele curtida com aldeídos e taninos sintéticos denomina-se “wet-white” [11].

Apesar de ser uma alternativa bastante eficaz ao curtume com crómio, o glutaraldeído ainda é um composto sob vigilância, principalmente devido às implicações na saúde e segurança que o seu uso pode trazer, uma vez que é tóxico, provocando severas irritações nos olhos, nariz, garganta e pulmões.

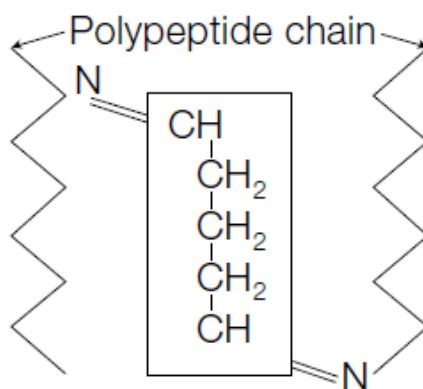


Figura 2.10. Cross-link entre o aldeído e os grupos amina ($-\text{NH}_2$) do colagénio [16]

Nas várias curtimentas são adicionados outros produtos, tais como gorduras e resinas. A duração do curtume pode variar entre cerca de 10 horas, o mais comum, e algumas semanas, no caso do curtume para produção de sola [11].

Antes da etapa de Recurtume, a pele passa pela operação de espremer, em que se retira grande parte da sua humidade, e pelas operações de dividir e rebaixar. Na máquina de

dividir, o lado da pele que fica em contacto com a carne do animal, denominado carnaz e o lado que fica em contacto com o meio externo, denominado flor, são separados através do corte com uma lâmina. Por último, na máquina de rebaixar, é ajustada a espessura em função do artigo final a produzir.

Recurtume

À semelhança do Curtume, esta etapa é caracterizada por um conjunto de operações químicas em meio aquoso e no interior de fulões, com o objetivo de conferir à pele as características pretendidas, tais como a cor, textura, maciez e brilho.

Numa primeira fase, adicionam-se sais alcalinos como o bicarbonato e o formiato de sódio para remover a acidez do couro, ajustando o pH para valores entre 4,5 e 6,0 [11]. Esta neutralização é necessária para facilitar a penetração dos produtos e corantes que serão usados em seguida. Depois, pode ser adicionada uma grande variedade de produtos, tendo em conta as características pretendidas para o artigo a fabricar. Os mais comuns são sais minerais, resinas de enchimento, extratos vegetais ou taninos sintéticos.

Com o objetivo de dar ao couro a cor pretendida, são utilizados corantes. O tingimento pode ser apenas superficial ou em toda a espessura, sendo que para este segundo caso a quantidade de corante necessária pode ser até três vezes superior.

Antes de se espremer e alisarem as peles e proceder à sua secagem, ainda se adicionam óleos e gorduras e promove-se a fixação destes e dos corantes na pele por adição de ácido fórmico.

Acabamento

No Acabamento, a pele é submetida a uma série de operações que lhe conferem as propriedades finais desejadas e procurando também eliminar defeitos que possam existir.

Nesta etapa podem ser aplicados na pele produtos como ceras, óleos, resinas, pigmentos e emulsões fixadoras. Entre estas aplicações, a pele é levada diversas vezes a operações mecânicas, principalmente através da prensagem por chapas ou rolos quentes que lhe conferem lisura, assim como fixam as sucessivas camadas.

Existem outras operações que podem ser realizadas, dependendo do artigo final pretendido. Por exemplo, artigos gravados passam pela máquina de prensar que, por aplicação de pressão e calor, atribui relevos à pele de acordo com o desenho das chapas. Artigos como a camurça ou o nubuck são passados numa máquina que possui um rolo com papel de lixa ou são lixados manualmente [11,12].

2.1.3. Resíduos gerados pela Indústria de Curtumes

O processo de produção de couro tem um forte impacto no ambiente. Os consumos de água e energia são elevados e são geradas grandes quantidades de resíduos sólidos e efluentes líquidos industriais, que apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica e contaminantes perigosos como o crómio [18].

Na Figura 2.11 apresenta-se um esquema básico dos fluxos principais de um processo de curtume, com intervalos de valores e quantidades médias das principais entradas e saídas do processo produtivo convencional de couro a partir de pele bovina salgada, utilizando crómio como agente de curtume.

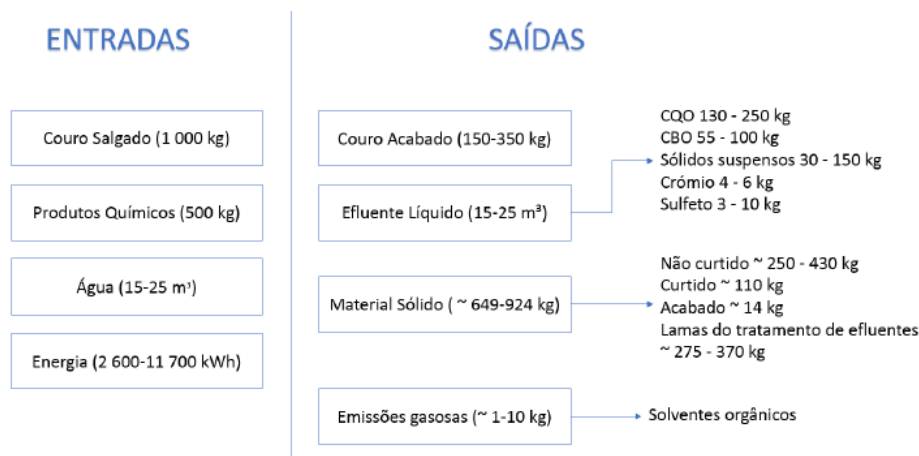


Figura 2.11. Fluxo de matéria num processo tradicional de curtume a crómio [19]

A quantidade de água consumida ao longo do processamento do couro é uma das maiores preocupações ambientais associadas a esta indústria. Estima-se que, por cada pele salgada

processada, sejam consumidos cerca de 500 litros de água [18]. Grande parte deste consumo provém das lavagens de pele entre etapas.

Nesta indústria, procurou-se mitigar, a nível nacional e com sucesso, o problema dos efluentes líquidos carregados de compostos tóxicos e prejudiciais como o crómio, sulfuretos e sólidos em suspensão. Para o efeito, foi instalada em Alcanena, uma estação de tratamento de águas residuais (ETAR) setorial e as empresas sediadas fora desta região implementaram sistemas individuais de tratamento [20].

A gestão racional da água torna-se extremamente importante, não só devido às preocupações ambientais, mas também, pelo facto de a sua utilização despropositada influenciar negativamente a absorção dos produtos pela pele. O rendimento final da operação é, desta forma, prejudicado e a quantidade de efluentes líquidos será maior, bem como os custos operacionais totais [11]. Uma das melhores formas para combater o consumo excessivo deste recurso é a criação de um sistema que permita a recirculação para o processo de alguns banhos de lavagem e de efluentes líquidos após tratamento em ETAR.

No fabrico de couro, também os resíduos sólidos constituem uma problemática atual. Estes incluem as lamas do tratamento dos efluentes, raspas, aparas e pó da pele, que podem ser divididos em resíduos sólidos não curtidos e resíduos sólidos curtidos. Os resíduos sólidos não curtidos são gerados na fase de Ribeiro, têm carácter biodegradável, sendo classificados como não perigosos e são ricos em colagénio e gordura. Por sua vez, os resíduos sólidos curtidos, resultantes da curtimenta com crómio, não possuem carácter biodegradável e são potencialmente tóxicos e cancerígenos, classificando-se, portanto, como materiais perigosos. Os resíduos sólidos curtidos com aldeídos ou extratos vegetais são menos prejudiciais para o meio ambiente e, tanto estes como os não curtidos podem ser facilmente valorizados.

A recuperação de gorduras, a produção de gelatina e a obtenção de hidrolisados proteicos aplicáveis em fertilizantes agrícolas são algumas das alternativas ao desperdício destes resíduos [11]. Existem, no entanto, maiores limitações no que diz respeito à valorização dos resíduos com curtume a crómio. Ainda assim, estes podem ser utilizados como material absorvente e adsorvente para óleos e corantes, aditivos para materiais de

construção ou compósitos de borracha e na produção de aglomerados através de mistura com agentes de ligação e plastificantes, entre outros.

Infelizmente, a grande maioria dos resíduos sólidos desta indústria é depositada em aterro, desperdiçando os recursos neles contidos e causando problemas ambientais e de imagem [20]. A falta de indústrias, em Portugal, que utilizem os subprodutos e resíduos de curtumes, é um dos principais problemas de sustentabilidade deste setor [11].

2.2. A Indústria e o Cluster do Calçado em Portugal

O *Cluster* do calçado engloba as indústrias de fabrico de calçado, dos componentes e de curtimenta de peles, bem como a indústria e o comércio de equipamentos para estes setores. A entidade gestora do *Cluster* e que representa estes setores é a APICCAPS- Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos [21].

Quanto à distribuição geográfica, cerca de 90% das indústrias de calçado localizam-se no Norte do país, onde também se encontram as instituições de suporte especializado ao cluster, como o Centro Tecnológico do Calçado de Portugal e o Centro de Formação Profissional da Indústria do Calçado, ambas com instalações em São João da Madeira e Felgueiras. As indústrias do calçado, componentes e marroquinaria estão concentradas sobretudo nas regiões de Guimarães, Vizela, Felgueiras, Lousada, Porto, Gaia, Santa Maria da Feira, São João da Madeira e Oliveira de Azeméis. Na Benedita, concelho de Alcobaça, existe, também, um polo relevante e especializado em calçado de segurança e de uso profissional. A grande maioria das empresas de produção de couro está sediada em Alcanena, também no centro de Portugal [22,23].

No seu todo, o cluster é composto por, aproximadamente, 1600 empresas e emprega mais de 40 mil trabalhadores [24]. Na sua grande maioria, as empresas do cluster são PME's (Pequenas e Médias Empresas). Apenas 0,7% das empresas atinge os 250 trabalhadores [23].

Em 2022, foram produzidos, em Portugal, quase 85 milhões de pares de sapatos e exportaram-se cerca de 90% destes, no valor de 2 mil milhões de euros [24]. Portugal é o segundo maior produtor de calçado na Europa e tem, também, o segundo preço médio

mais elevado (situado nos 26,40€ no final de 2022), ficando apenas atrás da Itália nos dois contextos. Itália, Portugal e Espanha representam 70% do total da produção europeia [25].

Atualmente, a indústria de calçado portuguesa exporta para 175 países, nos 5 continentes. O foco português têm sido os mercados internacionais e, na última década, observou-se um crescimento das exportações que ultrapassou os 25% e que, comparativamente ao período pré-pandemia (2019) foi de 12,6%. Os destinos das exportações são, maioritariamente, países da União Europeia, sendo o principal a Alemanha. Fora da União Europeia, o mercado dos Estados Unidos é o mais forte e em 2022 apresentou um crescimento de 52% [24,26]. O mapa dos principais mercados internacionais que procuram o calçado português é apresentado na Figura 2.12.

Main Markets 2022

COUNTRY	MILLION PAIRS	MILLION EUROS
Germany	16.75	433.58
France	11.93	384.16
The Netherlands	9.58	306.67
Spain	10.44	150.59
United Kingdom	3.81	126.71
United States	2.81	114.04
Denmark	3.12	93.51
Sweden	1.54	62.54
Italy	5.53	51.17
Belgium	1.98	42.01

Figura 2.12. Mapa de exportações do calçado português referente ao ano de 2022 [24]

2.2.1. Etapas da produção de calçado

Design

É a etapa criativa da fabricação de calçado. Os designers estudam as tendências e escolhem o estilo, a cor, a estampagem, entre outras características do sapato. Depois, realizam os esboços e desenhos técnicos do modelo a fabricar. Também nesta fase se realiza uma pesquisa e recolha de dados acerca dos desempenhos dos vários produtos e materiais a utilizar, bem como das suas origens, reação dos consumidores aos mesmos e à concorrência [27].

Modelagem

Com o auxílio de uma fôrma em madeira ou plástico que imita o pé humano e designada de molde, são desenhadas, em papel e nas dimensões reais, todas as peças que irão constituir o produto final. Ainda nesta etapa são feitas as marcações de todas as perfurações e ilhós [27,28].

Corte

Estando os moldes prontos, avança-se para o corte, nos devidos tecidos e materiais (fibras sintéticas, couro, etc.), que pode ser realizado por máquina ou através de processo manual. Fazem-se, para além disso, todas as marcações dos locais ou pontos que serão de união entre as diferentes partes do sapato, por forma a serem costuradas [27,28].

Costura

Nesta fase do processo, os materiais são costurados para formar o cabedal, que é a parte superior do calçado. Este esqueleto do sapato é conformado no molde para estar pronto para a etapa de montagem. Normalmente, ainda nesta fase, é costurada a palmilha [27,28].

Montagem

Entretanto, a sola foi sendo preparada e passou por vários processos, entre os quais a fresagem, no qual esta é alisada. À sola podem ser adicionadas, acima ou abaixo, camadas de diferentes materiais como cortiça ou outros, para dar mais suporte, estabilidade e conforto. A parte inferior do sapato, ou seja, que fica entre o pé do utilizador e o chão, designa-se por solado.

Solado, cabedal, palmilha e, por vezes, salto são conjugados nesta etapa [27,28].

Acabamento

Na última etapa do processo de fabricação de calçado, são feitas as perfurações previamente marcadas, realiza-se a limpeza do sapato e verificam-se possíveis defeitos [27,28].

2.2.2. Resíduos da produção de calçado

A indústria do calçado gera grandes quantidades de resíduos agressivos para o ambiente, principalmente quando considerada toda a cadeia de valor, desde o curtume de peles à produção de borrachas e têxteis. Estima-se que, à volta de 15% da matéria-prima trabalhada termine sendo resíduo. Isto inclui couro, borracha, têxteis, papel, entre outros [29].

Destes materiais, aquele com maior peso e, por conseguinte, impacto ambiental, é o couro. Apesar da mais recente aposta em materiais alternativos, o couro continua a ser a matéria-prima de eleição nesta indústria. No ano de 2021, foram produzidos quase 53 milhões de pares de calçado em couro em Portugal, o correspondente a perto de 70% do total de calçado fabricado no país [23].

Atualmente, na Europa, a maioria do calçado de couro produzido incorpora, ainda, pele bovina curtida a crómio na parte superior e o resíduo gerado, em média, varia entre 0,1 e 0,2 Kg de couro por par produzido [20].

Ainda que tenham vindo a ser objeto de centenas de estudos e análises, com vista à sua reciclagem, a deposição em aterro continua a ser a opção de gestão preferida para estes resíduos. Posto isto, é de extrema importância encontrar novas abordagens mais sustentáveis para a gestão e valorização dos resíduos de couro.

2.3. Hidrólise para extração do conteúdo proteico

A quebra da ligação crómio-colagénio estabelecida durante a fase de curtume é conseguida através do ataque alcalino ou ácido, a quente, do couro, na presença ou não de enzimas.

O aquecimento em água resulta na dissolução das fibras e no deslocamento da tripla hélice. O colagénio sofre uma hidratação progressiva dos grupos aminoácidos das cadeias peptídicas, as quais se rompem devido à insuficiência das forças que as mantêm coesas e transformam-se numa massa desorganizada de cadeias peptídicas altamente hidratadas, a gelatina. O campo de aplicação da gelatina vai desde a indústria alimentar à farmacêutica e, passa até pela fotográfica, sendo utilizada como agente fixador e para a produção de películas de revestimento, em fitas de filme ou fotografias.

Em função do tipo de hidrólise e caso esta ocorra a temperaturas mais elevadas ou durante mais tempo, as cadeias peptídicas quebram, decompondo-se nos seus aminoácidos. Daqui resulta o hidrolisado proteico. Assim, o grau de conversão do colagénio em gelatina ou hidrolisado depende da severidade das condições processuais da extração tais como o tempo de extração e a temperatura.

No que diz respeito à hidrólise alcalina, nesta ocorre a digestão dos resíduos na presença de um agente alcalino, sendo que os mais usados para o efeito são o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Este processo é recomendável para matérias-primas que requerem uma penetração mais agressiva na estrutura das peles, como por exemplo a pele de bovino. Deste processo resultam um hidrolisado proteico e um bolo de crómio que têm um potencial de aplicação no curtume [30,31].

Um caminho alternativo consiste na hidrólise do colagénio com recurso a um ácido, que entrando em contacto com a pele, provoca o aumento do seu volume e a quebra das ligações não-covalentes intra e intermoleculares. Este pré-tratamento é aconselhado para matérias-primas mais frágeis como peles de peixe e suíno [31].

A hidrólise enzimática, como o próprio nome indica, dá-se na presença de enzimas e é um processo viável com um rendimento de 50-60% de hidrolisado e com um baixo teor de matéria mineral e de crómio. As proteases utilizadas a uma temperatura moderada e por um curto período, constituem uma solução prática na obtenção de um produto proteico que pode ser utilizado como fertilizante [30].

2.4. Agentes ligantes/ reticulantes

A reticulação química é um processo químico que envolve a formação de ligações covalentes entre moléculas, resultando na formação de uma rede tridimensional. Essas ligações, conhecidas como ligações cruzadas ou *crosslinking*, conferem propriedades únicas ao material reticulado, como maior resistência mecânica, estabilidade térmica e resistência a solventes. A melhoria das propriedades estruturais do colagénio é importante na medida em que permite alargar a sua gama de aplicações.

Os agentes químicos que podem ser usados neste processo apresentam grupos funcionais reativos capazes de permitir a formação de ligações inter ou intramoleculares nas cadeias poliméricas e interagem com o colagénio através dos grupos funcionais (amina e carboxílico). O agente reticulante mais frequentemente utilizado para o colagénio é o glutaraldeído e o mecanismo de reação de reticulação é apresentado, abaixo, na Figura 2.13.

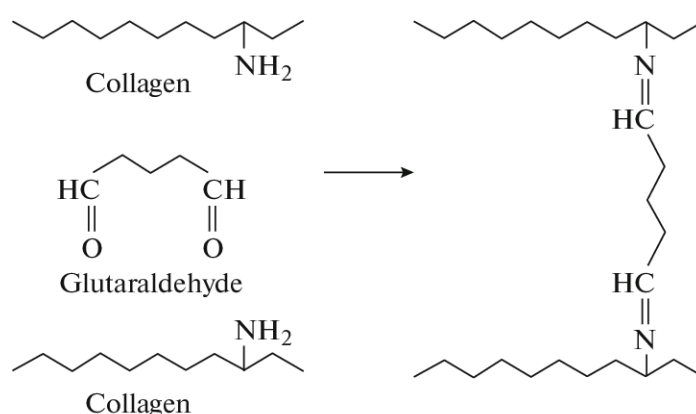


Figura 2.13. Mecanismo de reticulação entre colagénio e glutaraldeído [32]

Neste caso, a reação dá-se entre os grupos aldeídos do glutaraldeído e os grupos amina do colagénio, havendo libertação de uma molécula de água.

O glutaraldeído é usado em produtos de uso hospitalar, tais como desinfetantes, e, também, em materiais na área da biomédica com base de colagénio [33,34]. Contudo, apesar da sua aplicação em produtos da área médica e hospitalar, dados acerca da citotoxicidade e propensão para formar calcificações nos tecidos têm vindo a ser

publicados em alguns estudos [32,35,36], podendo tornar-se necessária a procura por outros ligantes para o colagénio, que sejam menos tóxicos e mais compatíveis biologicamente do que o glutaraldeído.

Outros exemplos de ligantes experimentados para o colagénio são o formaldeído, o glioxal, compostos e resinas epóxi e isocianatos. [37,38,39]. Na vez dos agentes químicos de reticulação, podem ser usados métodos físicos tais como aquecimento, desidratação ou irradiação [40].

2.5. Agentes plastificantes

Os plastificantes são compostos não voláteis e de baixo peso molecular, utilizados como aditivos químicos na indústria de polímeros. A sua adição permite a melhoria de várias propriedades físicas e mecânicas, entre as quais a flexibilidade e a processabilidade do material, possibilitando, também, a diminuição da temperatura de transição vítrea. O resultado da utilização de plastificantes é, portanto, um produto mais maleável, adaptável e menos quebradiço [41,42]. A reduzida dimensão molecular dos plastificantes permite-lhes ocupar espaços entre as moléculas das cadeias poliméricas, reduzindo as forças secundárias entre elas. Os plastificantes têm, para além disso, a capacidade de fazer alterações à configuração tridimensional dos polímeros, reduzir a energia necessária para a movimentação molecular e de formar ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas [41].

O uso de plastificantes não é recente e a sua aplicação para alterar características em polímeros começou nos inícios do século XIX. Na produção de celuloide, usada como substituição para o marfim nas bolas de bilhar e snooker, eram combinados a nitrocelulose com a cânfora e o óleo de rícino, atuando os dois últimos como agentes plastificantes. Porém, para muitos fins, os resultados não eram satisfatórios e mais tarde, em 1912, testou-se a substituição do óleo de cânfora por trifenilfosfato, dando origem à era dos ésteres como agentes plastificantes. Os ésteres de ácido ftálico começaram a ser aplicados na década de 1920 e continuam a ser a maior classe de plastificantes no século XXI [43]. No entanto, desde o início dos anos 80, tem havido alguma controvérsia e preocupação quanto ao uso de ftalatos e os seus efeitos na saúde humana e no ambiente [44]. O uso de plastificantes tem mesmo vindo a ser posto em causa devido à possibilidade de migração

dos ftalatos e aos problemas de toxicidade daí resultantes. Em alguns países já existem restrições para o uso de ftalatos em produtos de PVC flexível [45,46].

Deste modo, o interesse em plastificantes de origem natural e caracterizados por baixos níveis de toxicidade e migração cresceu bastante nos últimos anos. Entre estes estão óleos vegetais epoxidados provenientes de sementes de soja, linhaça, mamona e girassol, bem como polióis como o glicerol, o polietilenoglicol ou o sorbitol [47]. Esta procura crescente também está relacionada com o grande interesse dos investigadores e das indústrias no desenvolvimento de novos materiais, conseguidos através de recursos renováveis e biodegradáveis, que permitam reduzir o consumo de plásticos convencionais. É, portanto, coerente que, os plastificantes usados no desenvolvimento de biopolímeros sejam, também, biodegradáveis [48].

A Figura 2.14 apresenta as estruturas de alguns dos plastificantes referidos.

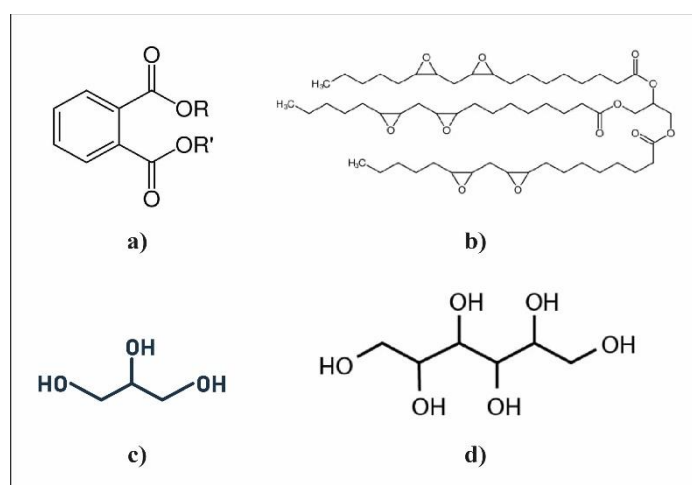


Figura 2.14. Alguns exemplos de plastificantes: a) ésteres de ácido ftálico, b) óleo de soja, c) glicerol e d) sorbitol adaptado de [49,50,51,52]

3. Materiais e Métodos

Neste capítulo é descrita a metodologia experimental aplicada ao longo deste trabalho começando pelos materiais e reagentes utilizados e passando então à descrição dos ensaios efetuados.

3.1. Material e Reagentes

Para a produção dos aglomerados recorreu-se aos seguintes materiais e reagentes:

Material e Equipamentos

Material corrente de laboratório

Balança Kern (Máx.=10100g; d=0,05g)

Balança Mettler Toledo (Máx.=220g; d=0,1mg)

Placa de Aquecimento Cimatec

Prensa

Estufa

Reagentes

Água desionizada

Hidróxido de Sódio pastilhas

Ácido Clorídrico 37%

Eco Resin 4002 (PinoPine)

Eco Resin 4003 (PinoPine)

Glioxal (fornecido pelo CIETI)

Glutaraldeído (fornecido pelo CIETI)

Latex Indu Foam 60F (Indulutex)

Esacote PU 147 (Horquim)

Resina para aglomeração de reciclados de couro (Indulutex)

Glicerol (fornecido pelo CIETI)

3.2. Produção dos compósitos com resíduos de couro

Tentou-se criar um compósito a partir de resíduos de couro moídos e avaliar a sua aplicação como palmilha. Este couro era proveniente das amostras de calçado e pele recebidas no Laboratório para realização de ensaios químicos. A produção dos aglomerados teve por base estudos anteriores presentes na literatura [53,54,55]. Definiram-se, para o efeito, as seguintes etapas:

1. Trituração das amostras
2. Humidificação e digestão alcalina do couro moído;
3. Adição de ligante e plastificante e mistura;
4. Prensagem;
5. Secagem.

Para a produção do melhor aglomerado, analisou-se o resultado da variação de certos fatores ao longo do procedimento, desde logo:

- as quantidades de água;
- as quantidades de couro e hidróxido de sódio na digestão;
- o tipo e a quantidade de ligante adicionado;
- o tempo e a pressão de prensagem;
- o tempo e a temperatura de secagem.

Trituração das amostras

Em primeiro lugar, as amostras de pele foram trituradas num equipamento denominado “moinho”. O couro moído permite uma etapa de digestão alcalina mais eficiente e facilita

a formação de uma pasta mais homogénea e a dispersão do ligante e plastificante na mistura.

Humidificação e digestão alcalina do couro moído

Adicionaram-se, a um gobelé, quantidades definidas de água e hidróxido de sódio e deixou-se ferver em placa de aquecimento a 80°C ou a 90°C. Em seguida, foi adicionado, lentamente, o couro moído, garantindo sempre e de forma manual a agitação. A adição de couro era interrompida quando se deixavam de distinguir duas fases e se obtinha uma pasta o mais homogénea possível, resultante da completa adsorção da água pelas fibras de couro.

Ao longo dos ensaios concluiu-se que a quantidade, em massa, de couro que era possível usar para se conseguir homogeneidade na mistura foi aproximadamente entre $\frac{1}{5}$ e $\frac{1}{4}$ da quantidade de água utilizada. As quantidades de hidróxido de sódio variaram entre 5 e 10%, relativamente à massa de couro utilizada. Os tempos de reação variaram entre 10 e 40 minutos.

No final, adicionou-se solução de ácido clorídrico a 37% por forma a ter um pH final ligeiramente ácido.

Adição de ligante e plastificante e mistura

Uma vez obtida a pasta, adicionou-se um ligante e um plastificante por forma a obter-se uma mistura mais uniforme, resistente e maleável. Variou-se o tipo de ligante e as percentagens usadas foram de 10 a 20% em relação à massa da pasta. O plastificante usado foi o glicerol, em percentagens de 5 a 10%.

A mistura foi realizada manualmente, com auxílio de uma espátula, e procurou-se conseguir a maior igualização possível.

Prensagem

A mistura era colocada entre duas placas de cartão forradas com papel vegetal e prensada a uma pressão entre 2,0 e 2,5 bar. A duração da prensagem foi variada entre 15 e 60 minutos.

Secagem

A secagem foi realizada em estufa, à temperatura de 70°C, durante 2h até 4h30min, à temperatura de 50°C durante 4h a 6h ou à temperatura de 37°C durante 15h.

3.3. Ensaio físico-mecânicos

Neste subcapítulo são apresentados os testes realizados aos aglomerados e é feita uma breve descrição das metodologias usadas e presentes nas respetivas normas.

3.3.1. Resistência ao Rasgamento

A base para a realização deste ensaio foi o método descrito na norma internacional ISO 17696:2004 “Footwear - Test Methods for uppers, linings and insoles – Tear strength”.

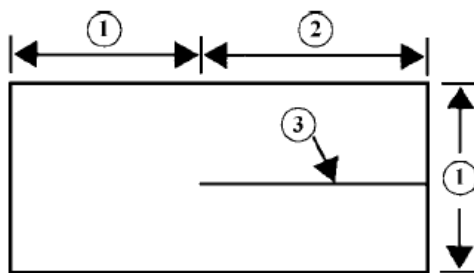


Figura 3.1. Provete para o ensaio de resistência ao rasgamento [56]

Em primeiro lugar, cortam-se 3 provetes da forma apresentada na Figura 3.1, com a fenda paralela à direção longitudinal do material e de seguida outros 3 provetes com a fenda perpendicular à direção anterior. A medida marcada com 1 deve ter pelo menos 25mm de comprimento e as medidas 2 e 3 devem ter (30 ± 2) mm.

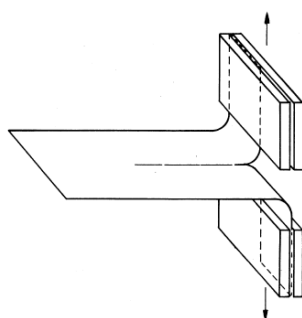


Figura 3.2. Colocação do provete para iniciar a tração [56]

As duas pernas do provete, separadas pela fenda, são presas em duas garras como mostra a Figura 3.2 e o aparelho inicia a tração. O utilizador deve parar o teste quando o rasgamento atravessa por completo o material e deve assinalar, no gráfico obtido, o pico inicial da força e o ponto de rasgamento completo. O software regista a partir destes a força máxima e média aplicadas ao longo do teste.

3.3.2. Absorção e Dessorção de água

A base para a realização deste ensaio foi o método descrito na norma internacional ISO 22649:2016 “Footwear - Test Methods for insoles and insoles – Water absorption and desorption” (Método B).

O provete deve ter as dimensões (110 ± 1) mm x (40 ± 1) mm. Depois, é colocado numa plataforma de base húmida, que recebe um fluxo de água constante e é sujeito a um movimento de flexão repetitivo que se assemelha ao movimento da palmilha no sapato ao caminhar. A plataforma segue a estrutura apresentada na Figura 3.3.

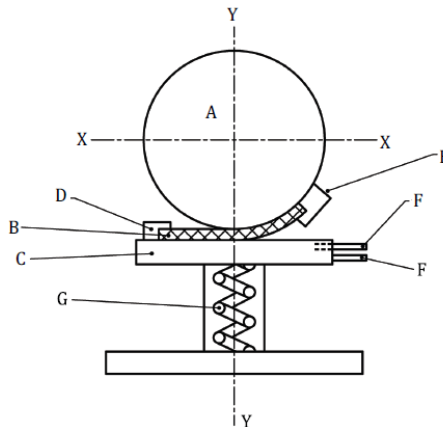


Figura 3.3. Representação do equipamento usado no ensaio de absorção e desorção de água [57]

A duração do teste é de 8 horas. Por fim mede-se a massa do provete húmido e repete-se a medição após 16 horas a secar no interior de um saco de plástico selado. A absorção é dada em massa de água absorvida por área do provete e a desorção em percentagem.

3.3.3. Abrasão Martindale

A base para a realização deste ensaio foi o método descrito na norma internacional ISO 17704:2004 “Footwear - Test Methods for uppers, linings and insoles – Abrasion resistance”.

Devem ser cortados no mínimo 2 provetes de tamanho suficiente para que seja possível fixá-los firmemente nos suportes. A área circular do provete que deve ficar exposta e em contacto com o tecido abrasivo é de $(645 \pm 5) \text{ mm}^2$.

O equipamento denominado Martindale irá promover um movimento que segue um padrão cíclico complexo chamado figura de Lissajous, que permite a fricção entre o tecido abrasivo e o provete em todas as direções, tal como é mostrado na Figura 3.4.

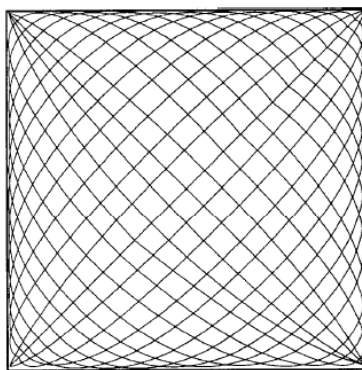


Figura 3.4. Movimento do provete ao longo do teste de abrasão (Figura de Lissajous) [58]

A cada 1600 movimentos elípticos ou revoluções o provete deve ser retirado do suporte e observados o desgaste e descoloração provocados.

3.3.4. Resistência da delaminação

A base para a realização deste ensaio foi o método descrito na norma internacional ISO 20866:2018 “Footwear - Test Methods for insoles – Delamination resistance”.

Os provetes devem ser no mínimo três, circulares e de diâmetro $(38 \pm 1) \text{ mm}$. Para cada provete são necessários dois cilindros que possuem uma extremidade lisa e outra com uma ranhura onde se insere uma pega que será presa pela garra do dinamómetro.

Os provetes são colados à face lisa dos cilindros, com cola adesiva, depois são prensados com uma força de $(5,00 \pm 0,25)$ kN e deixados a repousar durante 24 horas. Por fim, as pegas dos cilindros são agarradas no dinamómetro e inicia-se a tração. Regista-se a força máxima necessária para separar a estrutura interna do material [59].

3.3.5. Índice de flexão fibreboard

A base para a realização deste ensaio foi o método descrito na norma britânica BS 5131 Section 4.2:1975 “Footwear and footwear materials – Flexing Index of fibreboard”.

São cortados pelo menos três provetes com dimensões 80 mm x 10 mm. As extremidades dos provetes inserem-se até 15 mm no interior das garras e o provete é seguro por estas, ficando suspenso. Acoplado à garra inferior existe um peso com 2 kg de massa.

O equipamento promove o movimento de flexão no provete e regista-se o número de ciclos até que ocorra a quebra do mesmo. A Figura 3.5 ilustra o esquema do ensaio após a quebra do provete.

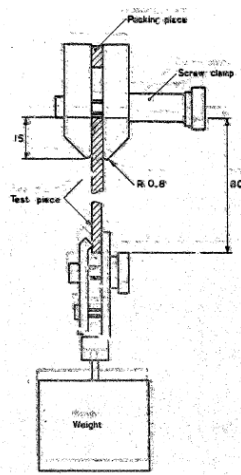


Figura 3.5. Esquema do equipamento de flexão [60]

O índice de flexão é depois calculado por:

$$\text{Índice de flexão} = \frac{1}{3} (\log_{10} X_1 + \log_{10} X_2 + \log_{10} X_3), \text{ (Equação 3.1)}$$

em que X_1 , X_2 e X_3 correspondem ao número de ciclos até ocorrência de quebra dos provetes.

3.4. Metodologia experimental

Os primeiros aglomerados produzidos serviram para testar as condições experimentais a utilizar na hidrólise alcalina do couro. Permitiram ganhar alguma sensibilidade, principalmente quanto aos tempos de reação a aplicar e às quantidades de couro a adicionar à mistura, de forma a obter uma pasta homogénea.

Numa segunda fase, procurou-se aumentar a coesão e resistência mecânica dos aglomerados com a introdução de dois produtos com base de resina de pinheiro, a Eco Resin 4002 e a Eco Resin 4003. Variaram-se, em seguida, as quantidades de reagentes e resinas de forma a testar diferentes formulações e passou-se a incluir as etapas de prensagem e secagem em estufa, que permitiram obter aglomerados mais uniformes.

Na tentativa de melhorar ainda mais as características dos aglomerados, testaram-se, também, vários ligantes diferentes e um plastificante. Utilizou-se o glutaraldeído por este ser o agente de reticulação mais frequentemente usado para o colagénio e o glioxal por também vir referenciado na literatura como possível reticulante no processo de curtimenta [34,38,40]. Os outros ligantes testados consistiam em duas resinas com base de latex e uma outra com base poliuretânica. O glicerol pareceu, também, um composto interessante a testar, devido às suas propriedades plastificantes e por ser um subproduto da produção de biodiesel que assim pode ser aproveitado.

Selecionaram-se, para a realização de ensaios físico-mecânicos, os aglomerados que apresentaram melhor coesão e flexibilidade, verificados através dos testes manuais de tração e dobragem. A avaliação dos resultados teve por base os requisitos para palmilhas.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresenta-se a evolução e discussão das formulações aplicadas para a obtenção dos aglomerados mais compatíveis com a produção de palmilhas para calçado. As formulações de todos os aglomerados produzidos encontram-se no Anexo A.

Para além disso, são mostrados e criticados os resultados obtidos nos testes físico-mecânicos realizados aos aglomerados.

4.1. Produção dos Aglomerados

4.1.1. Aglomerados sem adição de ligante nem plastificante

Numa fase inicial, produziram-se alguns aglomerados sem adição de ligante nem plastificante apenas para testar condições experimentais, desde as quantidades de couro a adicionar à mistura até aos tempos e temperaturas de reação. A produção destes aglomerados é detalhada na Tabela A.1 do Anexo A.

4.1.2. Aglomerados com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003

Na procura de obter aglomerados com melhor coesão e menos quebradiços, testou-se a utilização de dois produtos desenvolvidos a partir de resina de pinheiro pela PinoPine. A primeira resina apresentava cor e viscosidade semelhantes ao mel enquanto a segunda era mais escura e menos viscosa.

Inicialmente, tentou-se perceber que quantidades destes produtos seriam adequadas, de forma a conseguir-se a melhor mistura possível, comparando as características dos aglomerados produzidos. Para o efeito, usaram-se 250g de água desionizada, cerca de 4g de NaOH e 60,5g de couro moído. A mistura reagiu durante 35 minutos com agitação manual e com uma temperatura de aquecimento de 90⁰C. Depois, dividiu-se a mistura em 5 partes semelhantes e testou-se a adição de diferentes quantidades das resinas, da forma apresentada em seguida na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Composição e características dos aglomerados 1 a 5, produzidos com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003

Aglomerado	Mistura (g)	Ligante	Quantidade de Ligante (%) *	Observações
1	65,70	Eco Resin 4002	10	boa resistência à tração; parte ao dobrar com alguma facilidade
2	66,35	Eco Resin 4002	20	bastante maleável; muito boa resistência à tração; não parte
3	65,95	Nenhum	-	resistência razoável à tração; parte facilmente ao dobrar
4	66,20	Eco Resin 4003	10	resistência bastante boa à tração; parte ao dobrar
5	63,60	Eco Resin 4003	20	pouco maleável; muito boa resistência à tração; acaba por partir ao dobrar

* Percentagem mássica em relação à mistura resultante da digestão alcalina do couro moído

De uma forma geral, concluiu-se que a utilização das resinas resultou em aglomerados melhores e mais resistentes, tendo por base a avaliação realizada através de testes de tração e dobragem manuais. Verificou-se, nesta abordagem, que 10% em relação à massa da mistura inicial eram insuficientes para estabelecer uma boa ligação entre as fibras de couro e obter uma boa uniformização do aglomerado. Os aglomerados com maior quantidade de resina revelaram-se mais resistentes à tração e dobragem. Com a Eco Resin 4002 os aglomerados adquiriram boa flexibilidade, não se tendo observado o mesmo com a aplicação da Eco Resin 4003, que tornou os aglomerados demasiado duros e pouco maleáveis.



Figura 4.1. Aglomerados 1 a 5

Depois destes, produziu-se uma série de aglomerados, apresentados na Tabela 4.2, em que se variaram as quantidades dos reagentes utilizados e os tempos de reação, na procura da melhor formulação.

Tabela 4.2. Composição e características dos aglomerados 6 a 21, produzidos com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003

Aglomerado	Mistura (g)	Ligante	Quantidade de Ligante (%) *	Observações
6	60,00	Eco Resin 4002	20	boa resistência à tração; maleável, mas endureceu bastante após a secagem;
7	66,90	Eco Resin 4002	20	mal igualizado e partiu ao meio facilmente; o couro adicionado após a neutralização não digeriu bem
8	65,85	Eco Resin 4002	20	o melhor até agora; mais uniforme e bem igualizado; não parte; razoavelmente maleável
9	64,55	Eco Resin 4002	15	ligeiramente mais flexível do que o 8 mas pior igualizado; acaba por partir ao dobrar
10	61,85	Eco Resin 4002	15	flexibilidade semelhante ao 9; também não igualizado da melhor forma; parte ao dobrar
11	64,35	Eco Resin 4002	15	melhor até agora; muito boa igualização; muito boa resistência à tração e flexão
12	63,70	Eco Resin 4002	15	semelhante a 11
13	64,80	Eco Resin 4002	10	boa flexibilidade; apresenta fraturas e acaba por partir ao dobrar; razoável igualização
14	60,05	Eco Resin 4002	10	procurou-se alongar o aglomerado; espessura demasiado reduzida; muito quebradiço;

15	97,80	Eco Resin 4002	10	aglomerado alongado; boa flexibilidade; apresenta fraturas e acaba por partir ao dobrar;
16	97,80	Eco Resin 4002	15	boa igualização; boa flexibilidade; boa resistência; não parte
17	94,75	Eco Resin 4003	15	inicialmente apresentou boa resistência e flexibilidade; tornou-se quebradiço ao fim de 1/2 dias; partiu com alguma facilidade ao dobrar
18	100,35	Eco Resin 4003	10	semelhante a 17
19	103,65	Eco Resin 4003	15	semelhante a 17
20	99,50	Eco Resin 4002	15	não se escorreu bem a mistura antes da prensagem; espessura extremamente fina; quebradiço
21	102,90	Eco Resin 4002	15	melhor até agora, boa flexibilidade, boa resistência à tração, torna-se algo quebradiço ao fim de 5 dias

* Percentagem mássica em relação à mistura resultante da digestão alcalina do couro moído

Dos primeiros 5 aglomerados produzidos, concluiu-se que a utilização de 10% em ligante era insuficiente para garantir um aglomerado uniforme e resistente à tração e dobragem manuais. Verificou-se, também, que a Eco Resin 4002 tornou os aglomerados mais flexíveis por comparação com a Eco Resin 4003.

Posto isto, seguiu-se com a produção, utilizando 20% em Eco Resin 4002 nos aglomerados 6,7 e 8 e fazendo pequenas alterações às quantidades de hidróxido de sódio adicionadas e aos tempos de reação da digestão alcalina. O aglomerado 8, principalmente, apresentou boa coesão e uniformidade e também razoável flexibilidade.

Para os aglomerados 9 e 10 testou-se a possibilidade de diminuir a quantidade de resina a adicionar para 15%, porém, não se conseguiu obter boa igualização.

A partir do aglomerado 11, aplicou-se a etapa da prensagem, que se revelou importante para a melhor distribuição da resina pelo aglomerado. Para além de permitir controlar melhor e uniformizar a espessura dos aglomerados também tornou as suas superfícies mais lisas. Começou-se, simultaneamente, a realizar a secagem dos aglomerados em estufa. Depois dos resultados promissores dos aglomerados 11 e 12 ainda se experimentou usar somente 10% em Eco Resin 4002 nos seguintes, mas a quantidade de resina não era suficiente para obter aglomerados homogêneos e estes apresentavam fraturas à saída da prensagem.

A partir do aglomerado 15 passou-se a utilizar 80g de água desionizada na hidrólise alcalina ao invés das 50g usadas até então, de forma a possibilitar maior introdução de couro na mistura. O objetivo foi aproximar os aglomerados da forma de uma palmilha. Até aqui, estavam a produzir-se com formato aproximadamente circular. Novamente com a introdução de 15% em Eco Resin 4002, o aglomerado 16 revelou-se uniforme e resistente.



Figura 4.2. Aglomerados 11 a 16

Para os aglomerados 17, 18 e 19 voltou-se a testar a Eco Resin 4003 com percentagens de 15% e 10%. O problema da baixa flexibilidade e resistência à dobragem, já verificado anteriormente, manteve-se e os aglomerados tornaram-se particularmente quebradiços 1 a 2 dias após a secagem.

O aglomerado 20 ficou com uma espessura demasiado reduzida. A quantidade de couro adicionada na etapa de hidrólise alcalina poderia ter sido superior e para além disso não se escoou bem a mistura antes de levar à prensa.

Considerou-se, por fim, o aglomerado 21, aquele com melhores características e propriedades físico-mecânicas. Utilizou-se 15% em Eco Resin 4002, a prensagem foi

efetuada a 2,5 bar durante 30 minutos e a secagem realizou-se em estufa à temperatura de 70°C durante 2 horas.

Mantendo as condições experimentais usadas para a obtenção do aglomerado 21, produziram-se várias réplicas deste, tal como apresentado na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Composição e características dos aglomerados 21.1 a 21.11, réplicas do aglomerado 21, produzidos com Eco Resin 4002

Aglomerados	Ligante	Quantidade de Ligante (%) *	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)
21.1 a 21.11	Eco Resin 4002	15	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2

* Percentagem mássica em relação à mistura resultante da digestão alcalina do couro moído



Figura 4.3. Aglomerados 21.6 a 21.10

Estes aglomerados, com exceção do 21.6, apresentaram boa flexibilidade e resistência à tração e foram, posteriormente, sujeitos a alguns ensaios físico-mecânicos, seguindo as normas aplicadas a palmilhas. O aglomerado 21.6 ficou com uma espessura reduzida e tornou-se quebradiço. Muito provavelmente, a quantidade de hidróxido de sódio adicionada e o tempo de digestão foram exagerados e destruíram em demasia as fibras de colagénio, culminando em maior esmagamento na prensagem.

Na produção dos aglomerados 21.12 a 21.14, verificou-se que, os mesmos tempos de reação usados anteriormente para a etapa de hidrólise alcalina, se revelaram, desta vez, exagerados e resultaram em misturas pouco homogêneas e difíceis de escoar devido às fibras de colagénio estarem demasiado digeridas. Uma possível explicação para tal

ocorrência poderá ser que a grande maioria do couro moído utilizado nestes aglomerados fosse curtido com aldeídos e não com crómio, pelo que as condições e a temperatura de reação se tornaram demasiado extremas. Para a produção dos aglomerados seguintes os tempos de digestão alcalina reduziram-se para valores entre 10 e 15 minutos.

Ainda se procurou produzir aglomerados com 15% em Eco Resin 4003, que pudessem ser testados e comparados, através dos ensaios físico-mecânicos, com os aglomerados produzidos com 15% em Eco Resin 4002. No entanto, à semelhança do que já tinha acontecido anteriormente, os aglomerados obtidos revelaram-se demasiado duros e quebradiços. Tanto o aglomerado 22, sujeito a um tempo de prensagem de 30 minutos, como os aglomerados 23 a 23.7, sujeitos a um tempo de prensagem de 60 minutos, não se consideraram para a realização dos testes físicos. A formulação usada para a produção destes aglomerados encontra-se na Tabela A.5 do Anexo A.

4.1.3. Aglomerados com ligante e plastificante

Testaram-se, também, na produção dos aglomerados, outros ligantes de natureza química e composição diferentes entre eles, juntamente com um plastificante, o glicerol.

Tabela 4.4. Composição e características dos aglomerados 24 a 36, produzidos com diferentes ligantes e com glicerol como plastificante

Aglomerado	Mistura (g)	Ligante	Quantidade de Ligante (%) *	Plastificante	Quantidade de Plastificante (%) *	Observações
24	111,80	Glioxal	10	Glicerol	5	filme pouco uniforme e esburacado após a prensa; pouco maleável e quebradiço após secagem
25	108,90	Glioxal	10	Glicerol	10	sem uniformidade; saiu esburacado da prensa
26	112,00	Glioxal	10	Glicerol	10	semelhante a 25
27	81,90	Glioxal	10	Glicerol	5	melhor das misturas com glioxal; rasga com facilidade ao dobrar

28	107,40	Eco Resin 4003	10	Glicerol	5	aglomerado com buracos; pouco maleável; boa resistência à tração e rasgamento
29	110,45	Eco Resin 4003	15	Glicerol	5	boa resistência à tração e rasgamento; duro e pouco maleável
30	111,40	Gluteraldeído	10	Glicerol	5	mistura pouco uniforme e esmagada na prensa
31	110,80	Eco Resin 4003	15	Glicerol	10	boa resistência à tração; aglomerado extremamente duro; não é maleável
32	107,15	Latex InduFoam 60F	10	Glicerol	5	igualização razoável; espessura pouco uniforme;
33	107,15	Latex InduFoam 60F	10	Glicerol	10	fraca igualização; espessura exagerada; rasga facilmente
34	110,00	Eco Resin 4003	10	Glicerol	10	boa igualização; boa resistência à tração; não rasga facilmente ao dobrar
35	107,10	Esacote PU 147	10	Glicerol	5	razoável igualização; razoável resistência ao dobrar e à tração
36	108,70	Resina p/ aglomeração de reciclados de couro	10	Glicerol	5	razoável igualização; fraca resistência ao dobrar e à tração

* Percentagem mássica em relação à mistura resultante da digestão alcalina do couro moído

A partir do aglomerado 24, de forma a promover maior uniformidade, deixou de se usar uma mistura de vários couros moídos, de diferentes origens, resultantes das sobras de amostras recebidas pelo Laboratório para a realização de testes físicos e químicos. Cada mistura, a partir deste momento, foi preparada utilizando amostras ou retalhos de uma só pele.

Anteriormente, todos os aglomerados produzidos apresentaram cor negra, muito provavelmente indicando forte presença de crómio, que deixa coloração verde-escura e também pela própria mistura de diferentes corantes presentes no couro moído e de

variadas origens. De notar que, os aglomerados do 25 ao 36 adquiriram cores semelhantes às do respetivo couro utilizado na sua produção, significando que estes tiveram curtume isento de crómio. Sendo assim, realizou-se a digestão alcalina a temperaturas de 80°C durante 15 a 20 minutos.

Os aglomerados 24 a 27, produzidos com o glioxal a atuar como ligante, mostraram-se algo irregulares e com fraca compactação. O facto de tanto o ligante como o plastificante usados serem líquidos dificultou o escoamento da mistura e promoveu o esmagamento na prensa, resultando em aglomerados esburacados.



Figura 4.4. Aglomerados 25 a 27

O aglomerado 34 mostrou que uma formulação possível para contrariar a dureza final adquirida pelo produto aquando da utilização de Eco Resin 4003 e em simultâneo permitir alguma flexibilidade seria a introdução em 10% da resina e de 10% em glicerol. As outras composições testadas nos aglomerados 28, 29 e 31 não apresentaram resultados tão satisfatórios.

O aglomerado 30, com a inclusão em 10% de glutaraldeído e 5% de glicerol, não se mostrou compacto o suficiente e acabou demasiado esmagado na prensa, apresentando espessura muito fina e pouca resistência à dobragem.



Figura 4.5. Aglomerados 28 a 30

Com a utilização do produto Latex InduFoam 60F nos aglomerados 32 e 33, criou-se uma película de latex envolvendo os restantes componentes da mistura. A resistência à tração e dobragem manuais eram razoáveis, porém era nítida a irregularidade da espessura dos aglomerados e a fraca coesão da mistura no interior da película formada.

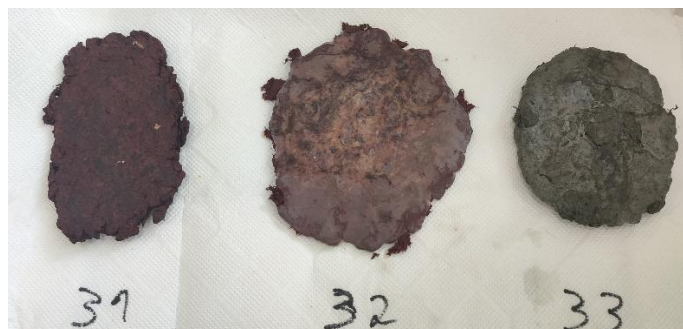


Figura 4.6. Aglomerados 31 a 33

O aglomerado 35, produzido com a resina poliuretânica Esacote PU147, revelou coesão e uniformidade razoáveis.

Por último, o aglomerado 36, com inclusão em 10% de uma resina especialmente preparada para aglomerados de couro, com base em latex, apresentou razoável uniformidade, mas fraca resistência à tração e dobragem.



Figura 4.7. Aglomerados 34 a 36

Dos aglomerados produzidos com ligante e plastificante, foram sujeitos ao ensaio de resistência ao rasgamento os aglomerados 28, 29, 34, 35 e 36.

4.2. Resultados dos testes físico-mecânicos aos aglomerados

4.2.1. Resistência ao rasgamento

De modo a determinar e comparar a resistência ao rasgamento dos aglomerados, realizou-se este ensaio tendo por base a norma ISO 17696:2004 “Footwear - Test methods for uppers, linings and insoles - Tear strength”.

O ensaio consistiu na tração dos provetes, da forma descrita no subcapítulo 3.3.1, até ocorrer a rotura completa destes. Realiza-se num equipamento para ensaios de tração contendo um dinamómetro com uma célula de tensão máxima de 500N. Depois, o software do equipamento determina a força média aplicada ao provete durante o rasgamento.

Os resultados, ao detalhe, deste ensaio, encontram-se na Tabela B.1 do Anexo B.

A norma ISO/TR 20882:2007 “Footwear — Performance requirements for components for footwear — Lining and insoles” estabelece como requisito para palmilhas de acabamento para calçado casual, uma resistência ao rasgamento igual ou superior a 15N [61].

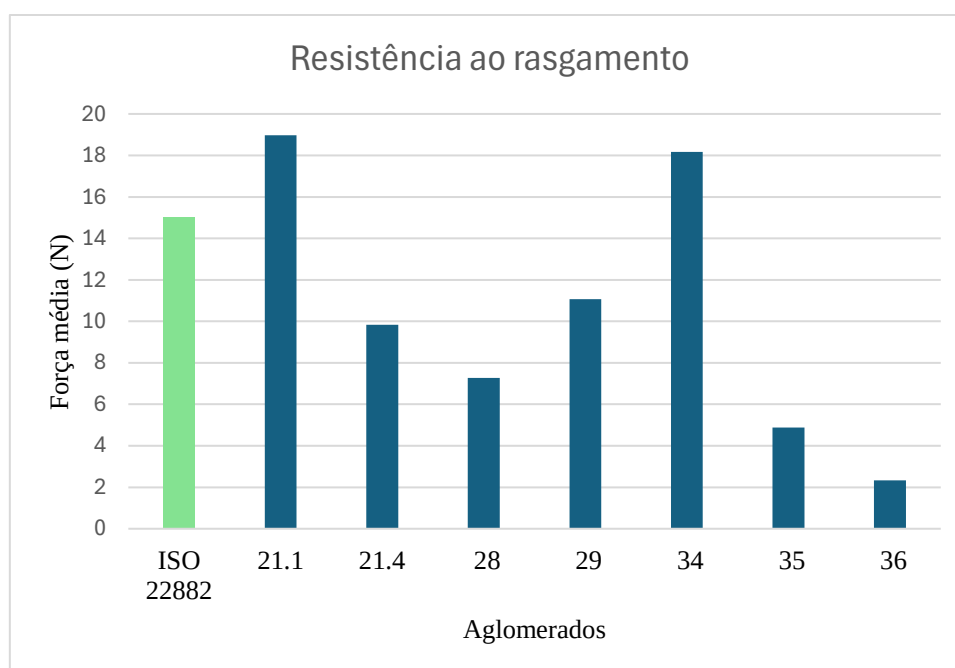


Figura 4.8. Resultados obtidos para o teste de resistência ao rasgamento

Quanto aos resultados obtidos, é possível aferir que dois dos aglomerados testados tiveram um desempenho superior ao exigido pelo relatório técnico acima referido. O aglomerado 21.1, produzido com 15% em Eco Resin 4002, registou uma força média aplicada ao longo do rasgamento igual a 19N e o aglomerado 34, produzido com 10% em Eco Resin 4003 e 10% em glicerol, suportou uma força média de 18N.

De uma forma geral, verificou-se que os aglomerados preparados com as resinas de pinheiro (21.1, 21.4, 28, 29, 34) apresentaram maior resistência ao rasgamento do que os restantes.

O aglomerado 35, produzido com a resina poliuretânica Esacote PU147 e o aglomerado 36, produzido com uma resina, com base de latex, preparada para aglomeração de reciclados de couro não resistiram a uma força média ao longo do rasgamento superior a 5N e a 2N, respetivamente.

4.2.2. Absorção de água e Dessorção

Para a realização deste ensaio teve-se por base a norma ISO 22649:2016 “Footwear - Test Methods for insoles and insocks – Water absorption and desorption”, cujo método é descrito no subcapítulo 3.3.2.

De notar que o método indica um tempo de 8 horas para a realização da fase de absorção, no entanto, os resultados aqui apresentados foram obtidos para uma fase de absorção de apenas 1 hora, por se observar ao fim deste período que já havia saturação dos aglomerados.

Os resultados, ao detalhe, deste ensaio, encontram-se na Tabela B.2 do Anexo B.

A norma ISO/TR 20882:2007 “Footwear — Performance requirements for components for footwear — Lining and insocks” estabelece como requisito para palmilhas de acabamento para calçado casual, uma absorção de água igual ou superior a 70 mg/cm² e uma desorção igual ou superior a 60% [61].

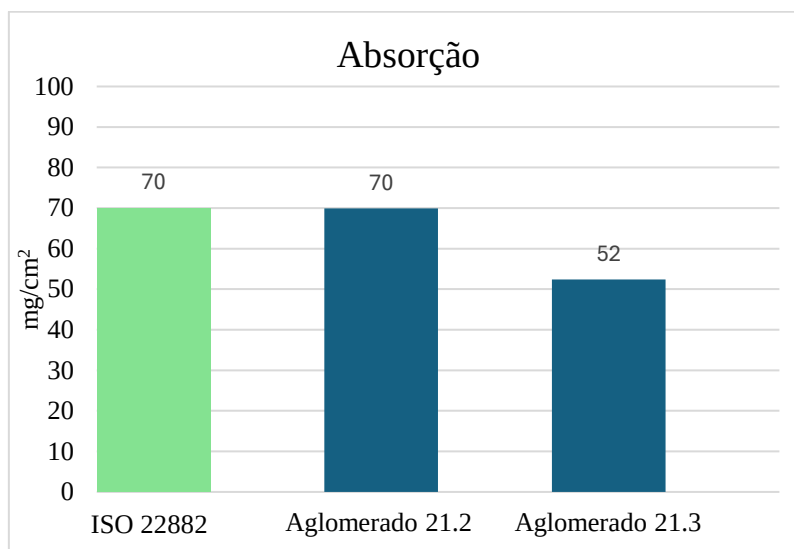


Figura 4.9. Resultados do ensaio de absorção de água

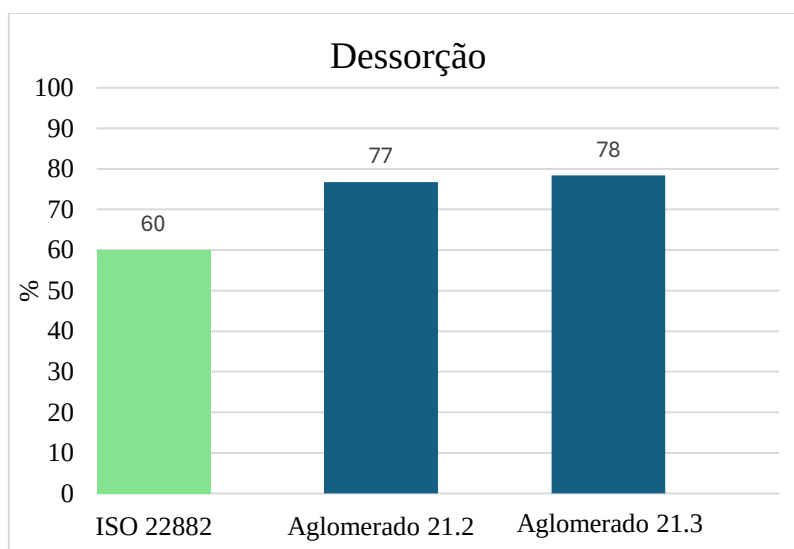


Figura 4.10. Resultados do ensaio de dessorção de água

Analisando os resultados deste ensaio, apresentados nas Figura 4.9 e 4.10, verifica-se que o aglomerado 21.2 cumpre, embora no limite, no que diz respeito à absorção, os requisitos aplicados a palmilhas de acabamento quanto à absorção e dessorção de água.

O aglomerado 21.3 ficou aquém do requisito para a absorção de água, que é de 70 mg/cm², registando uma absorção de 52,4 mg/cm². Quanto à dessorção, o resultado foi positivo e acima dos 60% exigidos pela norma, tendo-se obtido um resultado de 78,4%.

4.2.3. Abrasão Martindale

Para a realização deste ensaio teve-se por base a norma ISO 17704:2004 “Footwear - Test Methods for uppers, linings and insoles – Abrasion resistance”, cujo método é descrito no subcapítulo 3.3.3.

A norma ISO/TR 20882:2007 “Footwear — Performance requirements for components for footwear — Lining and insoles” estabelece como requisito para palmilhas de acabamento para calçado casual, a realização de 25600 ciclos com o tecido abrasivo seco ou 12800 ciclos a húmido, sem que se verifique no provete um desgaste e descoloração relevantes [61].

Tabela 4.5. Resultados obtidos no teste de abrasão Martindale

Aglomerado 21.5		Aglomerado 21.7
Nº de Ciclos	A seco	A seco
1600	desgaste muito ligeiro; provete ganhou brilho	desgaste muito ligeiro; provete ganhou brilho
3200	igual	igual
6400	igual	igual
12800	igual	igual
25600	igual	sujou muito ligeiramente o tecido abrasivo

Os aglomerados testados comportaram-se de forma positiva e resistiram ao teste de abrasão sem evidenciarem desgaste, alteração de cor ou diminuição de espessura consideráveis.

4.2.4. Resistência à delaminação

Para a realização deste ensaio teve-se por base a norma ISO 20866:2018 “Footwear - Test Methods for insoles – Delamination resistance”, cujo método é descrito no subcapítulo 3.3.4.

Os resultados, ao detalhe, deste ensaio, encontram-se na Tabela B.3 do Anexo B.

A norma ISO/TR 20881:2007 “Footwear - Performance requirements for components for footwear - Insoles” estabelece como requisito para palmilhas de montagem para calçado casual, uma tensão máxima igual ou superior a 650 kPa para separar a estrutura interna do material [62].

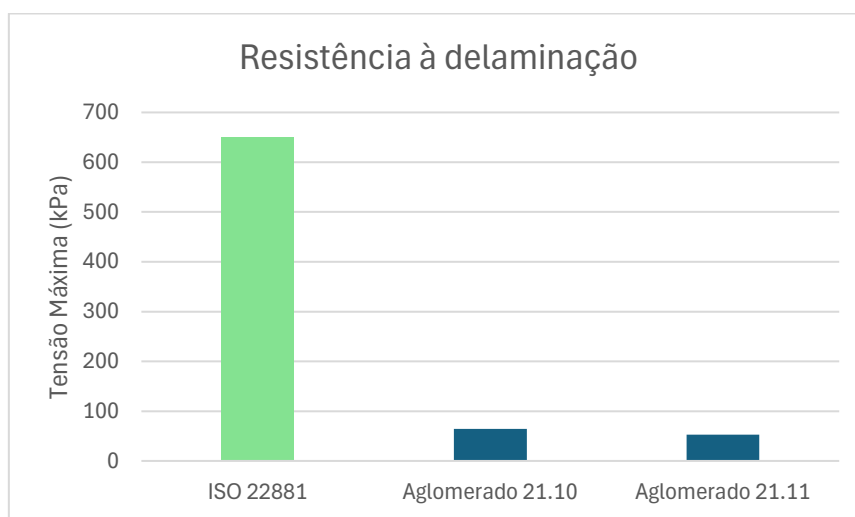


Figura 4.11. Resultados obtidos para o teste de resistência à delaminação

Foram testados 2 provetes do aglomerado 21.10 e 3 provetes do aglomerado 21.11. O resultado, disposto na Figura 4.11, é dado pela média das tensões máximas aplicadas aos provetes de cada aglomerado e necessárias para separar a estrutura interna dos mesmos.

Os resultados obtidos revelaram uma coesão interna do material fraca e ficaram muito abaixo dos 650 kPa exigidos para palmilhas de montagem no ensaio de resistência à delaminação. Fica evidente a possibilidade de uma distribuição pouco uniforme do ligante (Eco Resin 4002) em toda a espessura do aglomerado ou, ainda, que as ligações formadas entre ligante e fibras de colagénio são insuficientes para tornar os aglomerados coesos e resistentes mecanicamente.

4.2.5. Índice de Flexão

Para a realização deste ensaio teve-se por base a norma BS 5131 Section 4.2 :1975 “Footwear and footwear materials – Flexing Index of fibreboard”, cujo método é descrito no subcapítulo 3.3.5.

Os resultados, ao detalhe, deste ensaio, encontram-se na Tabela B.4 do Anexo B.

A norma interna do Laboratório estabelece como requisito para palmilhas de acabamento de uso corrente um índice de flexão de no mínimo 3,3. O cálculo do índice de flexão, cujo exemplo se encontra no Anexo B, é feito através da equação 3.1.

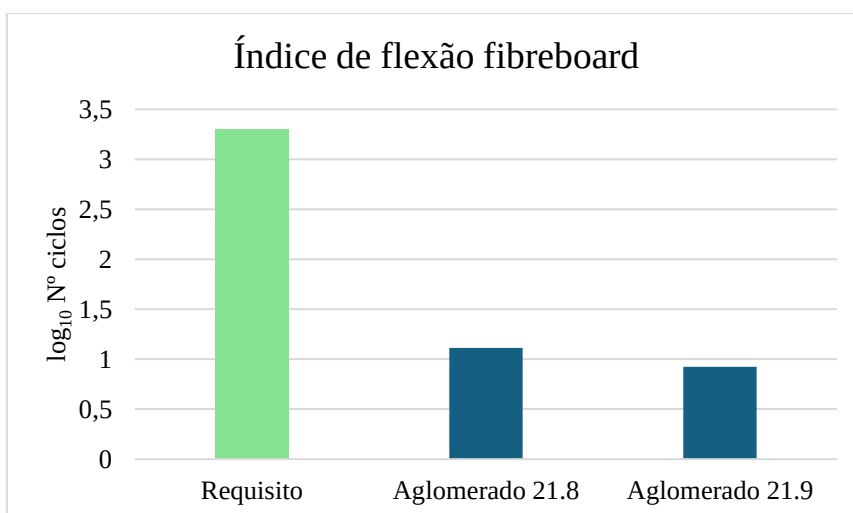


Figura 4.12. Resultados obtidos para o teste de flexão fibreboard

O número de flexões a que os provetes, sujeitos a uma carga constante de 2 kg, resistiram sem quebrar foi bastante inferior ao necessário para atingir um índice de flexão de 3,3.

Apesar de resistirem de forma razoável à dobragem manual, verificou-se que quando sujeitos ao movimento de flexão repetitivo proporcionado neste ensaio, os aglomerados 21.8 e 21.9 cedo começaram a ganhar fissuras que rapidamente levaram à fratura completa dos provetes.

5. Conclusões e Sugestões para trabalhos futuros

Após a produção dos aglomerados, podem considerar-se como condições experimentais ideais as seguintes: massa de couro igual a cerca de 25% da massa de água, massa de hidróxido de sódio entre 1,25% e 1,50% da massa de água, tempo de hidrólise de 30 a 40 minutos para couro curtido a crómio e 15 a 20 minutos para couro curtido com aldeídos, temperatura de hidrólise entre 80°C e 90°C, prensagem durante 30 minutos a pressões entre 2,0 e 2,5 bar e secagem a 70°C durante cerca de 2 horas ou 40°C durante 15 horas.

De uma forma geral, é possível concluir que os aglomerados que apresentaram melhores características e resultados nos testes físicos foram os produzidos com 15% em Eco Resin 4002 (21 e réplicas) e os produzidos com Eco Resin 4003 e glicerol, em particular o aglomerado 34.

No que diz respeito aos testes físicos, verificou-se que os aglomerados 21.1 e 34 cumpriam o requisito para palmilhas de acabamento respeitante à resistência ao rasgamento. Segundo a norma ISO/TR 20882, é exigida uma resistência ao rasgamento igual ou superior a 15N e os aglomerados referidos anteriormente apresentaram os valores de 19N e 18N, respetivamente.

Quanto ao ensaio de absorção e dessorção de água, o requisito é de 70 mg/cm² para a absorção e de 60% para a dessorção. O aglomerado 21.2 cumpre, embora no limite no que diz respeito à absorção, com uma absorção de 69,9 mg/cm² e uma dessorção de 76,7%. O aglomerado 21.3 ficou aquém do requisito para a absorção de água, registando uma absorção de 52,4 mg/cm², porém, quanto à dessorção, o resultado foi positivo, tendo-se obtido um valor de 78,4%.

No ensaio de abrasão Martindale, os aglomerados 21.5 e 21.7 completaram os 25600 ciclos exigidos pela norma sem evidenciar desgaste, alteração de cor ou diminuição de espessura relevantes.

No teste de resistência à delaminação, os resultados obtidos revelaram uma coesão interna do material fraca e ficaram muito abaixo dos 650 kPa exigidos para palmilhas de montagem. O aglomerado 21.10 registou 64,1 kPa e o aglomerado 21.11 registou 52,5 kPa.

Apesar de resistirem de forma razoável à dobragem manual, verificou-se que quando sujeitos ao movimento de flexão repetitivo proporcionado no ensaio do índice de flexão, os aglomerados 21.8 e 21.9 cedo começaram a ganhar fissuras que rapidamente levaram à fratura completa dos provetes.

Em suma, conclui-se que nesta fase, nenhum dos aglomerados produzidos está preparado para sofrer a ação e desgaste a que está sujeita uma palmilha. A resistência à flexão sucessiva conseguida foi bastante baixa e a superfície dos aglomerados necessitará ainda de um tratamento diferente ou de um revestimento com outro material para corrigir a textura rugosa e áspera.

Seria interessante, futuramente, testar todos os ligantes usados sem a adição de um plastificante, de modo a ajustar a formulação às necessidades do material obtido. A utilização de uma misturadora, por forma a garantir uma mistura mais homogénea, seria ideal e a testagem de outros valores de pressão na prensagem, em particular valores de pressão superiores, também seria relevante para este estudo. Para além disso, efetuar a etapa de prensagem em prensa aquecida com moldagem também permitiria, possivelmente, obter um produto mais liso e uniforme.

A investigação na área da produção de componentes para calçado utilizando resíduos de couro tem margem de progressão e continuará em desenvolvimento, pois o reaproveitamento destes materiais representa uma mais-valia quanto à minimização dos impactes ambientais causados pelo seu descarte.

Referências bibliográficas

- [1] C. Hauber, “Microbicide applications in the leather industry,” em *Directory of Microbicides for the Protection of Materials*, Springer Dordrecht, 2005, pp. 317-324.
- [2] B. Anilin e S. Fabrik, *Pocket book for the leather technologist*, Ludwigshafen: BASF, 2007.
- [3] A. Mescher, *Junquiera's Basic Histology* (13th ed.), Nova Iorque, NY: McGraw-Hill Education, 2013.
- [4] CTIC, “Manual de Boas Práticas para os Curtumes,” junho 2015. [Online]. Available: https://austra.pt/documentos/documentacao/manual_boas_praticas_curtumes.pdf. [Acedido em 6 abril 2024].
- [5] N/A, 12 maio 2023. [Online]. Available: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Amino%C3%A1cido>. [Acedido em 6 abril 2024].
- [6] B. Akcesme, “General Microbiology,” 2018. [Online]. Available: <https://slideplayer.com/slide/12824211/>. [Acedido em 7 abril 2024].
- [7] F. Mancopes, M. Gutterres, A. Dettmer e P. Barrionuevo, “Colagênio: Estrutura, propriedades e processos,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, Porto Alegre.
- [8] A. Covington, “Modern Tanning Chemistry,” *Chemical Society Reviews*, 1997.
- [9] S. Moreira, “Estudo da obtenção de Gelatina a partir da raspa Wet Blue” - Tese de Mestrado,” Instituto Superior de Engenharia Química, Porto, 2008.
- [10] C. Arnold, “The Proteins,” 2016. [Online]. Available: <https://slideplayer.com/slide/10190100/>. [Acedido em 7 abril 2024].
- [11] “Manual de Boas Práticas para os Curtumes - CTIC”. CTIC. https://austra.pt/documentos/documentacao/manual_boas_praticas_curtumes.pdf. (versão PDF descarregada em 20 de maio de 2024).
- [12] “Processo de Fabrico do Couro - CTIC”. CTIC. <https://ctic.pt/processo-de-fabrico-do-couro/> (acedido em 20 de maio de 2024).

[13] G. Priebe, “Análise a composição da pele/couro em função das etapas do seu processamento em curtumes,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2005.

[14] W. Fuck, “Influência do teor de cromo e do tipo de óleo na formação de cromo hexavalente no couro,” Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2008.

[15] “Diferentes tipos de curtimenta do couro”. Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP).

<https://www.ctcp.pt/noticias/diferentes-tipos-de-curtimenta-do-couro/5253.html>

(acedido em 21 de maio de 2024)

[16] Pocket Book For The Leather Technologist, 4a ed. Ludwigshafen: BASF, 2007

[17] T. Santos, “Minimização do impacto ambiental do processo de curtume de pele de bovino - Tese de Mestrado,” Instituto Superior de Engenharia Química, Porto, 2005.

[18] CETESB, “Guia Técnico Ambiental de Curtumes, 2ª Edição”. São Paulo: Companhia Ambiental Do Estado De São Paulo, 2015.

<https://cetesb.sp.gov.br/camaras-ambientais/wp-content/uploads/sites/21/2013/12/Guia-T%C3%A9cnico-Ambiental-de-Curtumes-v2015.pdf> (versão PDF do documento descarregada em 24 de maio de 2024).

[19] S. Santos, “Indústria dos curtumes: Impacto ambiental - Tese de Mestrado,” Instituto Superior de Engenharia Química, Porto, 2020.

[20] Ferreira, M. J., 2012. Contribuições para a Gestão de Resíduos de Couro Curtido com Crómio da Indústria do Calçado, Portugal: QREN 2007-2013.

[21] <https://www.apiccaps.pt/>

[22] Cardeal, N (2010). *PME's em clusters: Desenvolvimento de vantagens competitivas em indústrias maduras, em mudança lenta. O caso da indústria portuguesa de calçado*, Tese de Doutoramento em Gestão: Especialidade em Gestão Geral, Estratégia e Desenvolvimento Empresarial, ISCTE, IUL.

[23] APICCAPS. (2022). Monografia Estatística - Calçado, Componentes e Artigos de Pele.

[24] APICCAPS. (2023). Facts & Numbers - Calçado, Componentes e Artigos de Pele.

[25] V. Ferreira. “Portugal torna-se o segundo maior produtor de calçado na Europa”. PÚBLICO.

<https://www.publico.pt/2024/04/17/economia/noticia/portugal-tornase-segundo-maior-produtor-calcado-europa-2087324> (acedido em 7 de maio de 2024)

[26] “Tudo o que precisa de saber sobre a indústria portuguesa de calçado”. APICCAPS.
<https://www.apiccaps.pt/news/tudo-o-que-precisa-de-saber-sobre-a-industria-portuguesa-de-calcado/8791.html> (acedido em 7 de maio de 2024)

[27] “Produção de Calçado | Blog Carlos Santos”. Carlos Santos Shoes | Luxury Men Shoes.

<https://www.santoss shoes.com/pt/blog/fabrico-de-calcado/producao-de-calcado> (acedido em 9 de maio de 2024)

[28] “Como funciona o processo de fabricação de calçados? – Daniel Atacado Blog”. Daniel Atacado Blog – Blog Daniel Atacado.
<https://blog.danielatacado.com.br/processo-de-fabricacao-de-calcados/> (acedido em 9 de maio de 2024)

[29] A. Marques, G. Guedes e F. Ferreira, “Leather wastes in the Portuguese footwear industry: new framework according design principles and circular economy”, in *3rd Int. Conf. Natural Fibers: Adv. Mater. Greener World*, Braga, Portugal, 2017-06-21–23. Elsevier, 2017, pp. 303–308.

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.07.043>

[30] Sundar, V., Raghavarao, J. et al. (2011), Recovery and Utilization of Chromium Tanned Proteinous Wastes of Leather Making: A Review, Leather Process Technology Department, Central Leather Research Institute, 41:2048-2075

[31] Schmidt, M., Dornelles, P., Jutoba, H. et al. (2015), Collagen extraction process, Department of Technology and Food Science, Federal University Of Santa Maria, Brazil,

913-922.

[32] C. Lee, A. Grodzinsky, and M. Spector, *Biomaterials* 22 (23), 3145 (2001).

[33] D. L. S. Scheffel, D. G. Soares, F. G. Basso, C. A. deSouza Costa, D. Pashley, and J. Hebling, *J. Dent.* 43(8), 997 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2015.05.004>

[34] Y. Y. Peng, V. Glattauer, and J. A. M. Ramshaw, *Int. J. Biomater.* 2017 (1), 8947823 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/8947823>

[35] P. Umashankar, T. Kumari, and P. Mohanan, *Toxicol. Int.* 19 (1), 51 (2012). <https://doi.org/10.4103/0971-6580.94513>

[36] J. E. Gough, C. A. Scotchford, and S. Downes, *J. Biomed. Mater. Res.* 61 (1), 121 (2002). <https://doi.org/10.1002/jbm.10145>

[37] W. Wagermaier and P. Fratzl, *Collagen, Polymer Science: A Comprehensive Reference* (2012). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00247-8>

[38] Arlan de Assis Gonsalves, Cleônia Roberta Melo Araújo, et al. Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana, (2011). <https://doi.org/10.1590/S0100-40422011000700021>

[39] Velmurugan, P., Singam, E. et al. (2013), Investigation on Interaction of Tannic Acid with Type I Collagen and its Effect on Thermal, Enzymatic and Conformational Stability for Tissue Engineering Applications, Council of Scientific and Industrial Research - Central Leather Research Institute, Chemical Laboratory, Adyar, Chennai 600 020, India, 28 pgs.

[40] Katarzyna Adamiak and Alina Sionkowska, Current methods of collagen cross-linking: Review, (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.075>

[41] Vieira, M., Silva, M. et al. (2010), Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review, School of Chemical Engineering, University of Campinas, UNICAMP, Brazil, *European Polymer Journal* 47 (2011) 254-263.

<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.12.011>

[42] “Plastificantes: o que são, funções e aplicações”. Pochteca Brasil.
<https://brasil.pochteca.net/plastificantes/> (acedido em 29 de abril de 2024)

[43] M. Rahman, C.S. Brazel. The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges. Prog Polym Sci, 29 (2004), pp. 1223-1248.

<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.10.001>

[44] Sunny MC, Ramesh P, George KE. Use of polymeric plasticizers in polyvinyl chloride to reduce conventional plasticizer migration for critical applications. J Elastomers Plast 2004;36(1):19–31.

<https://doi.org/10.1177/0095244304038016>

[45] Pielichowski K, S’wierz-Motysia B. Influence of polyesterurethane plasticizer on the kinetics of poly(vinyl chloride) decomposition process. J Therm Anal Calorim 2006;83(1):207–12.

<https://doi.org/10.1007/s10973-005-7007-y>

[46] Fenollar O, Sánchez-Nacher L, García-Sanoguera D, López J, Balart R. The effect of the curing time and temperature on final properties of flexible PVC with an epoxidized fatty acid ester as natural-based plasticizer. J Mater Sci 2009;44(14):3702–11.

<https://doi.org/10.1007/s10853-009-3495-7>

[47] Baltacıoglu H, Balköse D. Effect of zinc stearate and/or epoxidized soybean oil on gelation and thermal stability of PVC-DOP plastigels. J Appl Polym Sci 1999;74(10):2488–98.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19991205\)74:10<2488::AID-APP18>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19991205)74:10<2488::AID-APP18>3.0.CO;2-B)

[48] Choi JS, Park WH. Effect of biodegradable plasticizers on thermal and mechanical properties of poly(3-hydroxybutyrate). Polym Test 2004;23(4):455–60

<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2003.09.005>

[49] “Ftalatos (ésteres de ácido ftálico) - Escuelapedia - Recursos Educativos”. Escuelapedia - Recursos educativos.

<https://www.escuelapedia.com/los-ftalatos-esteres-de-acido-ftalico/> (acedido em 20 de maio de 2024)

[50] “Epoxidized soybean oil | 8013-07-8-Molbase”. MOLBASE | Chemical Search and Share.

<https://www.molbase.com/moldata/3060897.html> (acedido em 20 de maio de 2024)

[51] <https://pt.vecteezy.com/artes-vetoriais/8045286-glicerol-molecula-glicerina-quimica-formula-creme-ingrediente-vetor>

[52] “Sorbitol”. Disthai..

<https://www.disthai.com/17282708/ซอร์บิทอล> (acedido em 20 de maio de 2024)

[53] Ferguson, D. The manufacture of leatherboard. Journal of the Society of Leather Technologists and Chemists, 178 (1983).

[54] S.Ponsubbiah, S. S. Composite from Leather Waste. International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science (IJLTEMAS), Volume VII, Issue III (2018).

[55] F. Oliveira, “Estudo da produção de aglomerados a partir de resíduos da indústria de curtumes - Tese de Mestrado,” Instituto Superior de Engenharia Química, Porto, 2019.

[56] Footwear - Test methods for uppers, linings and insoles - Tear strength, ISO 17696, 2004.

[57] Footwear - Test Methods for insoles and insoles – Water absorption and desorption, ISO 22649, 2016

[58] Footwear - Test Methods for uppers, linings and insoles – Abrasion resistance, ISO 17704, 2004

[59] Footwear - Test Methods for insoles – Delamination resistance, ISO 20866, 2018

[60] Footwear and footwear materials – Flexing Index of fibreboard, BS 5131 Section 4.2, 1975

[61] Footwear - Performance requirements for components for footwear - Lining and insoles, ISO/TR 20882, 2007

[62] Footwear - Performance requirements for components for footwear – Insoles,
ISO/TR 20881, 2007

Anexo A- Formulações para a produção dos Aglomerados

Neste Anexo são apresentadas, ao detalhe e através das Tabelas A.1 a A.6, as formulações utilizadas para todos os aglomerados produzidos.

Aglomerados sem adição de ligante nem plastificante

Tabela A.1. Formulações para a produção dos aglomerados de teste às condições de hidrólise alcalina

Aglomerado	m_{couro} (g)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	Comentários
T1	21,40	100	1,7749	90	15	Não	quebradiço e mal aglomerado
T2	22,50	100	1,7999	90	25	Sim	razoável compactação, mas sem qualquer resistência à tração
T3	21,15	100	1,0843	90	30	Não	boa compactação; não quebra facilmente; mantém a forma
T4	21,75	100	1,0849	90	20	Sim	razoável compactação, mas quebradiço

Aglomerados com Eco Resin 4002 e Eco Resin 4003

Tabela A.2. Formulações para a produção dos aglomerados 1 a 5

Aglomerado	m_{couro} (g)	$m_{\text{H}_2\text{O}}$ (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
1 ao 5	60,50	250,00	4,1481	90,00	30/35	Sim (cerca de 30mL)	330,10
	m_{mistura} (g)	Ligante	m_{ligante} (g)	Observações			
1	65,70	10% Eco Resin 4002	6,70	boa resistência à tração; parte ao dobrar com alguma facilidade			
2	66,35	20% Eco Resin 4002	13,25	bastante maleável; muito boa resistência à tração; não parte			
3	65,95	Nenhum	-	resistência razoável à tração; parte facilmente ao dobrar			

4	66,20	10% Eco Resin 4003	6,50	resistência bastante boa à tração; parte ao dobrar
5	63,60	20% Eco Resin 4003	13,40	pouco maleável; muito boa resistência à tração; acaba por partir ao dobrar

Tabela A.3. Formulações para a produção dos aglomerados 6 a 21

Aglomerado							
6	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	12,3	50	0,7438	90	30	Sim (cerca de 8 mL)	60,00
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	20% Eco Resin 4002	12,05	-	-	boa resistência à tração; maleável, mas endureceu bastante após a secagem;		
7	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	15,4	50	0,9138	90	40	Sim (cerca de 8 mL)	66,90
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	20% Eco Resin 4002	12,60	-	-	mal igualizado e partiu ao meio facilmente; o couro adicionado após a neutralização não digeriu bem		
8	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	11,00	50	0,8196	90	30	Sim (cerca de 8 mL)	65,85
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	20% Eco Resin 4002	12,65	-	-	o melhor até agora; mais uniforme e bem igualizado; não parte; razoavelmente maleável		
9	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	11,40	50	1,0214	90	30	Sim (cerca de 8 mL)	64,55
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4002	9,75	-	-	ligeiramente mais flexível do que o 8, mas pior igualizado; acaba por partir ao dobrar		
10	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	12,00	50	1,0708	90	40	Sim (cerca de 8 mL)	61,85
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		

	15% Eco Resin 4002	9,60	-	-	flexibilidade semelhante ao 9; também não igualizado da melhor forma; parte ao dobrar		
11	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	11,6	50	0,8233	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 5 mL)	64,35
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4002	9,75	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	melhor até agora; muito boa igualização; muito boa resistência à tração e flexão		
12	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	10,95	50	0,9173	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 8 mL)	63,70
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4002	9,90	2,5 bar / 15 minutos	70 / 2	semelhante a 11		
13	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	10,95	50	0,8786	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 8 mL)	64,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	10% Eco Resin 4002	6,55	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	boa flexibilidade; apresenta fraturas e acaba por partir ao dobrar; razoável igualização		
14	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	10,10	50	0,8744	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 8 mL)	60,05
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	10% Eco Resin 4002	6,25	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	procurou-se alongar o provete; espessura demasiado reduzida; muito quebradiço;		
15	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	16,30	80	1,3264	90	35 - couro/ 45 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	97,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	10% Eco Resin 4002	9,95	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	provete alongado; boa flexibilidade; apresenta fraturas e acaba por partir ao dobrar;		
16	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	13,40	80	1,2844	90	35 - couro/ 45 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	97,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		

	15% Eco Resin 4002	14,90	2,5 bar / 15 minutos	70 / 2	boa igualização; boa flexibilidade; boa resistência; não parte		
17	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	13,10	80	1,0553	90	35 - couro/ 45 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	94,75
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,30	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	inicialmente apresentou boa resistência e flexibilidade; tornou-se quebradiço ao fim de 1/2 dias; partiu com alguma facilidade ao dobrar		
18	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	13,95	80	1,0925	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	100,35
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	10% Eco Resin 4003	10,00	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2,5	semelhante a 17		
19	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	16,80	80	1,1904	90	35 - couro/ 45 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	103,65
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,20	2,5 bar / 15 minutos	70 / 2	semelhante a 17		
20	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	13,55	80	1,2651	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	99,50
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,90	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	não se escorreu bem a mistura antes da prensagem; espessura extremamente fina; quebradiço		
21	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	16,7	80	1,2093	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	102,90
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,20	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	melhor até agora, boa flexibilidade, boa resistência à tração, torna-se algo quebradiço ao fim de 5 dias		

Tabela A.4. Formulações para a produção dos aglomerados 21.1 a 21.14

Aglomerado							
21.1	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	13,70	80	1,1720	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	96,40
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,85	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.2	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	15,65	80	1,1069	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	101,65
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,50	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.3	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	15,20	80	1,1297	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	102,15
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,20	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.4	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	16,00	80	1,2116	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	103,25
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,35	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21 (espessura fina)		
21.5	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	14,45	80	1,2322	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	97,70
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,90	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.6	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	15,60	80	1,2817	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	98,95

	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,70	2,5 bar / 30 minutos	70 / 10 min (antes da prensagem) 70 / 2	pasta muito líquida e não dava para escoar; fibras muito destruídas; excesso de NaOH; espessura final extremamente fina		
21.7	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)
	15,50	80	1,1436	90	25 - couro/ 35 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	96,40
	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	14,50	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21 (maior espessura)		
21.8	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)
	16,70	80	1,0611	90	25 - couro/ 35 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	104,85
	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,15	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.9	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)
	18,65	80	1,1900	90	25 - couro/ 35 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	108,70
	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,35	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.10	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)
	18,10	80	1,2021	90	25 - couro/ 35 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	105,50
	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,05	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.11	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)
	19,15	80	1,0863	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 12 mL)	105,85
	Ligante	m _{ligante} (g)	Prensagem	T _{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,55	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	igual ao 21		
21.12	m _{couro} (g)	m _{H2O} (g)	m _{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m _{mistura} (g)

	17,25	80	1,0389	90	30 - couro/ 40 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	105,25
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,10	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	fibras demasiado destruídas; difícil de escoar; aglomerado extremamente fino		
21.13	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	17,05	80	1,1041	90	25 - couro/ 35 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	114,55
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,10	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	fibras muito destruídas; impossível de levar à prensagem		
21.14	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	19,90	80	1,0412	90	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	120,00
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,80	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	fibras demasiado destruídas; aglomerado maleável, mas sem coesão; desintegrou-se no ensaio de absorção		

Tabela A.5. Formulações para a produção dos aglomerados 22 a 23.7

Aglomerado							
22	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	17,25	80	1,0649	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	116,95
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	15,15	2,5 bar / 30 minutos	70 / 2	muito quebradiço		
23	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	18,15	80	1,1204	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	119,75
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,20	2,5 bar / 60 minutos	70 / 2	quebradiço		
23.1	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)

	16,75	80	1,0444	90	5 - couro/ 10 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	115,65
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,45	2,5 bar / 60 minutos	70 / 2	quebradiço		
23.2	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	16,50	80	1,0389	90	5 - couro/ 10 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	117,05
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,75	2,5 bar / 60 minutos	70 / 2	quebradiço		
23.3	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	18,30	80	1,1205	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 12 mL)	114,15
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,50	2,5 bar / 60 minutos	70 / 2	maior resistência ao rasgamento por comparação com os anteriores		
23.4	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	17,10	80	1,0689	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 15 mL)	113,40
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	17,20	2,5 bar / 60 minutos	70 / 2	razoável resistência ao rasgamento		
23.5	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	17,10	80	1,1600	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	115,90
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	17,65	2,5 bar / 60 minutos	70 / 3	secagem demasiado prolongada; destruiu as fibras		
23.6	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	18,70	80	1,1350	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 16 mL)	113,15
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,80	2,5 bar / 60 minutos	70 / 1	duro e quebradiço		
23.7	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)

	19,50	80	1,0624	90	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 15 mL)	117,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações		
	15% Eco Resin 4003	16,90	2,5 bar / 60 minutos	70 / 1	duro e quebradiço		

Aglomerados com ligante e plastificante

Tabela A.6. Formulações para a produção dos aglomerados 24 a 36

Aglomerado							
24	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	18,10	80	1,0025	80	10 - couro/ 15 - HCl	Sim (cerca de 12 mL)	111,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações
	10% Glioxal	12,05	5% Glicerol	5,80	2,0 bar / 60 minutos	37 / 15	filme pouco uniforme e esburacado após a prensa; pouco maleável e quebradiço após secagem
25	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	18,10	80	1,0013	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	108,90
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações
	10% Glioxal	12,90	10% Glicerol	11,65	2,0 bar / 30 minutos	50 / 5	sem uniformidade; saiu esburacado da prensa
26	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	19,65	80	1,0452	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	112,00
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações
	10% Glioxal	11,40	10% Glicerol	10,20	2,0 bar / 30 minutos	37 / 15	sem uniformidade; saiu esburacado da prensa
27	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl	m_{mistura} (g)
	11,10	80	1,0793	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)	81,90
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações
	10% Glioxal	9,75	5% Glicerol	4,55	2,0 bar / 30 minutos	37 / 15	melhor das misturas com glioxal; rasga com facilidade ao dobrar

28	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	17,45	80	1,0152	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		107,40
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Eco Resin 4003	10,35	5% Glicerol	5,50	2,0 bar / 30 minutos	37 / 15	aglomerado com buracos; pouco maleável; boa resistência à tração e rassamento	
29	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	19,75	80	1,0291	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		110,45
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	15% Eco Resin 4003	15,75	5% Glicerol	5,60	2,0 bar / 30 minutos	37 / 15	boa resistência à tração e rassamento; duro e pouco maleável	
30	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	21,65	80	1,016	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		111,40
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Glutaraldeído	11,50	5% Glicerol	5,60	2,0 bar / 30 minutos	37 / 15	mistura pouco uniforme e esmagada na prensa	
31	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	21,35	80	1,0601	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		110,80
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	15% Eco Resin 4003	15,85	10% Glicerol	10,95	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	boa resistência à tração; aglomerado extremamente duro; não é maleável	
32	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	18,10	80	1,0862	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		107,15
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Latex Indu Foam 60F	12,00	5% Glicerol	5,50	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	igualização razoável; espessura pouco uniforme;	
33	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	17,95	80	1,0339	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		107,15

	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Latex Indu Foam 60F	11,25	10% Glicerol	10,35	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	fraca igualização; espessura exagerada; rasga facilmente	
34	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	21,45	80	1,0656	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		110,00
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Eco Resin 4003	10,65	10% Glicerol	11,90	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	boa igualização; boa resistência à tração; não rasga facilmente ao dobrar	
35	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	18,90	80	1,0462	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		107,10
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Esacote PU 147	11,40	5% Glicerol	5,20	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	razoável igualização; razoável resistência ao dobrar e à tração	
36	m_{couro} (g)	m_{H2O} (g)	m_{NaOH} (g)	Temperatura (°C)	Tempo (min)	Neutralização com HCl		m_{mistura} (g)
	17,75	80	1,0455	80	15 - couro/ 20 - HCl	Sim (cerca de 10 mL)		108,70
	Ligante	m_{ligante} (g)	Plastificante	m_{plastificante} (g)	Prensagem	T_{Estufa} (°C) / Tempo (h)	Observações	
	10% Resina para aglomeração de reciclados de couro	12,25	5% Glicerol	5,90	2,0 bar / 30 minutos	40 / 15	razoável igualização; razoável resistência ao dobrar e à tração	

Anexo B- Ensaios físico-mecânicos

Neste Anexo apresentam-se os dados e resultados detalhados obtidos nos ensaios físico-mecânicos realizados aos aglomerados.

Resistência ao rasgamento

Na Tabela B.1 são apresentados os resultados obtidos no teste de resistência ao rasgamento para todos os provetes ensaiados.

Com base na Norma ISO 17696:2004, seria necessário testar 3 provetes com fenda na direção X e 3 provetes com fenda na direção Y, no entanto, isso não foi possível visto que as dimensões dos aglomerados produzidos eram insuficientes para tal.

A direção Y corresponde à direção longitudinal do aglomerado e a direção X é a perpendicular a esta.

Tabela B.1. Resultados do ensaio de resistência ao rasgamento

Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
21.1	Provete 1 (Direção X)	21,19	13,28
	Provete 2 (Direção X)	31,00	24,67
	Provete 3 (Direção Y)	22,51	18,71
	Provete 4 (Direção Y)	24,30	19,24
	Média	24,75	18,98
	Resultado	19 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
21.4	Provete 1 (Direção X)	9,82	8,40
	Provete 2 (Direção X)	13,53	11,81
	Provete 3 (Direção Y)	19,39	12,12
	Provete 4 (Direção Y)	8,98	7,01
	Média	12,93	9,84
	Resultado	10 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
28	Provete 1 (Direção X)	10,77	10,30
	Provete 2 (Direção Y)	5,51	4,23
	Média	8,14	7,27
	Resultado	7 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
29	Provete 1 (Direção X)	8,62	7,86
	Provete 2 (Direção Y)	16,16	14,28
	Média	12,39	11,07
	Resultado	11 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
34	Provete 1 (Direção X)	24,78	20,21
	Provete 2 (Direção X)	22,74	20,68
	Provete 3 (Direção Y)	14,72	10,47
	Provete 4 (Direção Y)	23,70	21,29

	Média	21,49	18,16
	Resultado	18 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
35	Provete 1 (Direção X)	5,51	4,84
	Provete 2 (Direção Y)	5,15	4,91
	Média	5,33	4,88
	Resultado	5 N	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força média (N)
36	Provete 1 (Direção Y)	2,99	2,34
	Média	2,99	2,34
	Resultado	2 N	

Absorção de água e Dessorção

Na tabela B.2 apresentam-se os dados e resultados relativos ao ensaio de absorção de água e dessorção, baseado na Norma ISO 22649:2016. Em seguida, é mostrado o exemplo de cálculo dos resultados.

Tabela B.2. Resultados do ensaio de absorção de água e dessorção

Aglomerado	Área do provete (cm ²)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Massa de água absorvida (g)	Absorção (mg/cm ²)	Massa após 24h (g)	Dessorção (%)
21.2	44	12,0911	15,1678	3,0767	70	12,8075	77
21.3		11,4563	13,7623	2,3060	52	11,9545	78

Exemplo de cálculo

$$Absorção = \frac{Massa\ final - Massa\ inicial}{Área\ do\ provete} = \frac{15,1678 - 12,0911}{44} = 0,0699 \frac{mg}{cm^2} = 69,9 \frac{g}{cm^2}$$

$$Dessorção = \frac{Massa\ final - Massa\ após\ 24h}{Massa\ final - Massa\ inicial} \times 100 = \frac{15,1678 - 12,8075}{15,1678 - 12,0911} \times 100 = 76,7\%$$

Resistência da delaminação

Na Tabela B.3 encontram-se os resultados do ensaio de resistência da delaminação, baseado na Norma ISO 20866:2018.

O provete usado foi circular e de raio igual a 18 mm, resultando numa área do provete de 1017,88 mm².

Tabela B.3. Resultados do ensaio de resistência à delaminação

Aglomerado		Força máxima (N)	Força máxima / Área do provete (N/mm ² ou MPa)
21.10	Provete 1	93,37	0,0917
	Provete 2	37,11	0,0365
	Média	65,24	0,0641
	Resultado	0,0641 N/mm ²	
Aglomerado		Força máxima (N)	Força máxima / Área do provete (N/mm ² ou MPa)
21.11	Provete 1	43,10	0,0423
	Provete 2	58,66	0,0576
	Provete 3	58,66	0,0576
	Média	53,47	0,0525
	Resultado	0,0525 N/mm ²	

Determinação do índice de flexão

São apresentados na Tabela B.4 os resultados do ensaio da determinação do índice de flexão, realizado segundo a Norma BS 5131:1975 4.2.

Tabela B.4. Resultados do ensaio da determinação do índice de flexão

Aglomerado	espessura	X1	X2	X3	Índice de Flexão
21.8	4,0-4,8	12	12	15	1,1
21.9	3,7-4,5	11	6	9	0,9

* X1, X2 e X3 correspondem ao número de ciclos até ocorrência de quebra dos provetes

Exemplo de cálculo

O índice de flexão é calculado pela equação 3.1, presente na Norma referida acima.

$$\text{Índice de flexão} = \frac{1}{3} (\log_{10} X_1 + \log_{10} X_2 + \log_{10} X_3) = \frac{1}{3} \times (\log_{10}(12) + \log_{10}(12) + \log_{10}(15)) = 1,11$$