

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A PARTIR  
DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO**

**GUILHERME BRANDÃO MONTEIRO**

São Paulo  
2021

**ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A PARTIR  
DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO**

Monografia apresentada ao Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
da Escola Politécnica da Universidade de  
São Paulo para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia de Materiais.

**GUILHERME BRANDÃO MONTEIRO**

Orientadores:

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes

Prof<sup>ª</sup> Dr<sup>ª</sup>. Silvia Cardinal Pinho

Prof<sup>º</sup> Dr. José C. M. D. da Fonseca

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

#### Catálogo-na-publicação

Monteiro, Guilherme  
DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A  
PARTIR DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO / G.  
Monteiro -- São Paulo, 2021.  
65 p.

Trabalho de Formatura - Escola Politécnica da Universidade de São  
Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

1.compósitos 2.gestão de resíduos 3.couro 4.borracha de poli(acrilonitrila  
co-butadieno) I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento  
de Engenharia Metalúrgica e de Materiais II.t.

Nome: Monteiro, Guilherme

Título: DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A  
PARTIR DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO

Monografia apresentada ao  
Departamento de Engenharia  
Metalúrgica e de Materiais da Escola  
Politécnica da Universidade de São  
Paulo para obtenção do título de  
bacharel em Engenharia de  
Materiais.

Aprovado em: \_\_/\_\_/\_\_\_\_

Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento: \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_  
Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento: \_\_\_\_\_

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço, em primeiro lugar, à minha mãe Jaqueline, que mesmo não podendo mais estar fisicamente próxima a mim, continua me guiando e orientando por todos os caminhos que decido trilhar.

Ao meu pai, Carlos Sergio, por ser uma das pessoas nas quais me inspiro e por todo o cuidado e dedicação durante a minha vida.

À minha avó, Luzinete, por ser alguém que está sempre me amparando e mantendo vivo em mim o significado da palavra “família”.

Aos meus tios e tias, em especial ao meu padrinho Fabiano, por estar sempre preocupado com o meu bem-estar.

Aos meus primos, em especial ao Vinicius, por todos os conselhos e momentos que compartilhamos.

À Fernanda, que ao longo desses 14 anos de amizade se tornou uma das pessoas que mais me conhece.

À Maria Renata, que me mostrou que distância nenhuma é barreira suficiente para acabar com uma amizade verdadeira.

Ao Matheus (Brotá), por ser um amigo/irmão mais velho que está sempre por perto aconselhando e demonstrando carinho por mim.

Ao Leonardo e ao Kendi, por fazerem com que eu me sinta dentro de um lar no apartamento que compartilhamos em São Paulo.

Aos amigos, Larissa, Leonardo (Camacho) e Amanda (Mandi), por estarem presentes me apoiando em diversas situações da minha vida.

Aos amigos da universidade, Bruna (Keiko), Gabriella (Ruiva), Carolina (Tea), Beatriz (Lorde), Marion, Kenichi, André e Guilherme (Vara) por facilitarem os dias na POLI.

À Hannah e ao Gabriel que além de me incluírem no ciclo familiar, me apoiaram e incentivaram em diversas ocasiões.

Aos amigos do meu intercâmbio no Porto, que tornaram memoráveis todos os instantes nessa cidade.

Aos colegas de laboratório Mariana, Cristiana, Sara, Emanuel e Pedro pelas conversas diárias. Um obrigado especial ao Pedro, por ter me auxiliado diretamente na realização desta tese e ter se demonstrado um grande amigo.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Silvia Pinho, ao meu coorientador, Prof<sup>o</sup>. Carlos Fonseca, e à Prof<sup>a</sup> Ascensão Lopes pelos ensinamentos, suporte e disponibilidade durante a execução da tese.

Ao ISEP e ao CTCP por colaborarem com a execução da tese.

À Universidade do Porto e à empresa Atlanta Steps por possibilitarem a execução da tese de dissertação em seus âmbitos.

À Prof<sup>a</sup>. Elizabeth Grillo Fernandes que se disponibilizou a assumir o papel de orientadora local (Brasil), aconselhando, revisando e aprimorando o trabalho desempenhado no exterior.

Por último, gostaria de agradecer à Universidade de São Paulo, pela infraestrutura física e acadêmica, essenciais para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

O meu sincero e sentido obrigado!

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

## RESUMO

MONTEIRO, Guilherme. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A PARTIR DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2021.

Um dos grandes problemas da indústria de curtumes é a produção anual de centenas de toneladas de resíduos de couro. Cerca de 30 % das substâncias de couro processadas na indústria do calçado são rejeitadas, principalmente após o processo de corte. Estes resíduos são, em geral, depositados em aterros, representando um risco para o meio ambiente. A reciclagem destes resíduos por meio da incorporação em compósitos para componentes da indústria de calçado (solas, entressolas e palmilhas), surge como uma alternativa ambientalmente mais sustentável, prolongando assim o seu ciclo de vida.

Neste estudo foram realizadas incorporações de resíduos de couro em borracha de poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR) e avaliadas as propriedades mecânicas, químicas, macroscópicas e microscópicas dos compósitos obtidos. Para tal, estudou-se o efeito da incorporação de resíduos de couro com diferentes granulometrias na matriz polimérica, o efeito da pigmentação, o efeito de um agente compatibilizante do couro (resina acrílica). As quantidades utilizadas foram de 5, 10, 30, 50 e 80 phr para a série de compósitos com couro usando uma granulometria milimétrica, 5, 10 e 30 phr para a série de compósitos com couro micrométrico e para a série de compósitos com mistura de duas granulometrias de couro (80 % couro  $\mu\text{m}$  e 20 % couro mm). As séries utilizaram ou couro funcionalizado com resina acrílica ou couro não modificado. Além destes ensaios, foram realizadas incorporações de 10 e 30 phr usando couro micrométrico e milimétrico com adição de óxido de ferro como agente de pigmentação.

O desempenho das propriedades mecânicas testadas mostrou que devido a restrições de granulometria e/ou quantidade em phr, os compósitos não satisfizeram as especificações necessárias para todas as aplicações



(solas, entressolas e palmilhas). Para solas, só podem ser utilizadas incorporações de couro e NBR numa proporção de até 5 phr usando couro milimétrico, até 10 phr usando couro micrométrico, e até 10 phr para mistura de granulometrias de couro. No caso das entressolas, as incorporações só podem ir até 5 phr com couro milimétrico, até 30 phr com couro micrométrico e até 10 phr com mistura de couro. Quando utilizada resina acrílica como compatibilizante observou-se que para solas e entressolas é possível incorporar até 5 phr com couro milimétrico, até 10 phr com couro micrométrico, e até 5 phr com a mistura de couro milimétrico e micrométrico. Para palmilhas, podem ser utilizados todos os compósitos produzidos, pois estes componentes não necessitam de grandes exigências mecânicas.

O estudo de pigmentação demonstrou que foi possível alterar a coloração do compósito, quando utilizado couro claro, adicionando dois agentes de pigmentação, um claro e outro escuro. Mesmo para incorporações de 30 phr os resultados foram positivos.

**Palavras-chave:** borracha, calçados, compósitos, couro, resíduos.

## ABSTRACT

MONTEIRO, Guilherme. **DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS COURO-BORRACHA A PARTIR DE RESÍDUOS PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DO CALÇADO**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2021.

One of the biggest problems for the tanneries industries is the annual production of hundreds of tons of leather waste. About 30 % of leather substances processed in the footwear industry is rejected, especially after the shaving process. These wastes are generally landfilled and represent a risk to the environment. The leather waste recycled as a component of elastomeric composites for the footwear industry (soles, midsole and insoles), is a more environmentally sustainable alternative, thus extending its life cycle.

In this study, were performed residual leather incorporations in nitrile butadiene rubber (NBR) and the mechanical, chemical, macroscopic and microscopic properties of the composites were evaluated. For this purpose, the effect of granulometry of the leather introduced in the polymeric matrix was analyzed, as well as that of pigmentation and that of compatibilizing agent - acrylic resin. The amount incorporated were 5, 10, 30, 50 and 80 phr for the series of composites with leather in millimeter granulometry, 5, 10 and 30 phr for the series of composites with micrometric leather and for the composite series with grain size mix (80 % leather  $\mu\text{m}$  and 20 % leather  $\text{mm}$ ), with and without acrylic resin. The series used either leather functionalized with acrylic resin or unmodified leather. In addition, 10 and 30 phr incorporations were performed for micrometric and millimetric leather with the addition of iron oxide as a pigmentation agent.

The performance of the mechanical properties tested showed that due to restrictions of granulometry and/or amount in phr, the composites did not meet the required specifications for all applications (soles, midsoles and insoles). For soles, only incorporations of leather and NBR in a proportion up to 5 phr with millimetric leather, up to 10 phr with micrometric leather and up

to 10 phr for mixing leather grades can be used. In the midsole, up to 5 phr with millimetric leather, up to 30 phr with micrometric leather and up to 10 phr with leather with grain size mix. When using acrylic resin, it was observed that for soles and midsole it is possible to incorporate up to 5 phr with millimetric leather, up to 10 phr with micrometric leather and up to 5 phr with millimetric and micrometric leather mixture. In insoles, all composites produced can be used because these components do not require high mechanical demands.

The pigmentation study showed that it was possible to change the color of the composite, when utilized light leather, adding two pigmentation agents, one light and one dark. Even for incorporations of 30 phr the results were positive.

**Keywords:** composites, footwear, leather, rubber, waste.

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ACN** - Acrilonitrila

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

**B1** – Borracha base NBR3350 para a série de compósitos desenvolvidos para avaliar o efeito de pigmentação nas propriedades mecânicas

**B2** – Borracha base NBR3350 para a série de compósitos desenvolvidos para avaliar o efeito das variações granulométricas e phr nas propriedades mecânicas

**BPC** – Borracha NBR3350 pigmentada com óxido de ferro amarelo

**BPE** – Borracha NBR3350 pigmentada com óxido de ferro vermelho

**C** – Couro escuro em fibras (milimétrico)

**C10** – Compósito de 10 phr para couro escuro milimétrico com borracha NBR3350

**C30** – Compósito de 30 phr para couro escuro milimétrico com borracha NBR3350

**C5** – Compósito de 5 phr para couro escuro milimétrico com borracha NBR3350

**C50** – Compósito de 50 phr para couro escuro milimétrico com borracha NBR3350

**C80** – Compósito de 80 phr para couro escuro milimétrico com borracha NBR3350

**CC** – Couro claro em fibras (milimétrico)

**CEMUP** - Centro de Materiais da Universidade do Porto

**CIIR** - Borracha butílica halogenada com cloro

**CR** - Borracha de policloropreno

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

**CTIC** - Centro Tecnológico da Indústria dos Curtumes

**EPDM** - Borracha de etileno-propileno-dieno

**FAMEST** – *Footwear, Advanced Materials, Equipment's and Software.*

*Technologies*

**FEUP** – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

**FTIR** - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

**GIR** - Gestão Integrada dos Resíduos

**INE** – Instituto Nacional de Estatística

**MC** – Couro escuro micrométrico

**MC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350

**MC30** – Compósito com 30 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350

**MC5** – Compósito com 5 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350

**MEV** – Microscópio Eletrônico de Varredura

**MIX10** – Compósito com 10 phr de couro escuro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MIXC30** – Compósito com 30 phr de couro escuro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MIXC5** – Compósito com 5 phr de couro escuro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MIXRAC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro que foi funcionalizado com resina acrílica (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MIXRAC30** – Compósito com 30 phr de couro escuro que foi funcionalizado com resina acrílica (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MIXRAC5** - Compósito com 5 phr de couro escuro que foi funcionalizado com resina acrílica (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) com borracha NBR3350

**MPC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350 e pigmento claro (óxido de ferro amarelo)

**MPC30** – Compósito com 30 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350 e pigmento claro (óxido de ferro amarelo)

**MPE10** - Compósito com 10 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350 e pigmento escuro (óxido de ferro vermelho)

**MPE30** - Compósito com 30 phr de couro escuro micrométrico com borracha NBR3350 e pigmento escuro (óxido de ferro vermelho)

**MRAC** – Couro escuro funcionalizado com resina acrílica micrométrico

**MRAC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica micrométrico com borracha NBR3350

**MRAC30** - Compósito com 30 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica micrométrico com borracha NBR3350

**MRAC5** – Compósito com 5 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica micrométrico com borracha NBR3350

**NBR** – Borracha de Poli(acrilonitrila-co-butadieno)

**NR** – Borracha Natural

**PC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) com borracha NBR3350

**PC30** - Compósito com 30 phr de couro escuro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) com borracha NBR3350

**PE10** - Compósito com 10 phr de couro escuro milimétrico com pigmento escuro (óxido de ferro vermelho) com borracha NBR3350

**PE30** - Compósito com 30 phr de couro escuro milimétrico com pigmento escuro (óxido de ferro vermelho) com borracha NBR3350

**PERH** - Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares

**PERSU** - Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos

**PESGRI** - Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais

**phr** – Quantidade de material a cada 100 partes de borracha

**PME** – Pequenas e médias empresas

**PVC** – Policloreto de vinila

**RAC** – Couro com resina acrílica milimétrico

**RAC10** – Compósito com 10 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica milimétrico com borracha NBR3350

**RAC30** - Compósito com 30 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica milimétrico com borracha NBR3350

**RAC5** - Compósito com 5 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica milimétrico com borracha NBR3350

**RAC50** - Compósito com 50 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica milimétrico com borracha NBR3350

**RAC80** - Compósito com 80 phr de couro escuro funcionalizado com resina acrílica milimétrico com borracha NBR3350

**SBR** – Borracha de Estireno Butadieno

**SEBRAE** – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas

**UE** – União Europeia

**WFN** - *World Footwear Network*

**XNBR** - Borracha de poli(acrilonitrila-co-butadieno) carboxilada

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Etapas do Processo Produtivo do Calçado. ....	11
<b>Figura 2</b> - Estrutura do colágeno reticulada com crômio. Adaptado de [15].	13
<b>Figura 3</b> - Balanço de massa do cromo em instalação com um processo tradicional. Adaptado de [12]. ....	14
<b>Figura 4</b> - Reação de copolimerização entre butadieno e acrilonitrila para obtenção de NBR [18]. ....	15
<b>Figura 5</b> – Moinho de pré-moagem Erdwich (esq.); Moinho de lâminas Retsch SM 200 (cent.); Moinho de discos vibratórios Retsch RS1 (dir.). Nas figuras, há também, a representação interna do aparato de moagem. ....	24
<b>Figura 6</b> - Peneiro Retsch AS 200. ....	24
<b>Figura 7</b> - Couro curtido a cromo cortado na guilhotina, couro pré moído no moinho de lâminas Erdwich, couro fibroso moído no moinho de lâminas Retsch SM 200, couro micronizado moído no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 (da esquerda para a direita). ....	24
<b>Figura 8</b> - Moinho de rolos laboratorial (esq.); Prensa Hidráulica (dir.). ....	25
<b>Figura 9</b> - Equipamento para ensaio de tração (esq.); corpo de prova a ser tracionado pelo equipamento (centro); e equipamento de corte dos corpos de provas para ensaio de tração (dir.). ....	27
<b>Figura 10</b> - Exemplo de corpo de provas produzidos para ensaio de tração. ....	28
<b>Figura 11</b> - Equipamento de dureza Shore D Sauter HDD 100-1 ....	28
<b>Figura 12</b> – Exemplo de corpo de prova para ensaio de dureza. ....	29
<b>Figura 13</b> – Exemplo de corpo de prova para ensaio de rasgamento. ....	29
<b>Figura 14</b> – Microscópio Ótico ZEISS Stemi 2000. ....	30
<b>Figura 15</b> - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI Quanta 400FEG ESEM. ....	30
<b>Figura 16</b> - Procedimento Experimental. ....	31
<b>Figura 17</b> - Distribuição Granulométrica do Couro Micronizado. ....	32
<b>Figura 18</b> - Resina acrílica seca durante a noite a 120 °C. ....	33



<b>Figura 19</b> - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 para a série de compósitos produzidos para avaliar efeitos de pigmentação nas propriedades mecânicas (B1) e para série de estudo do efeito das variações granulométricas e phr nas propriedades mecânicas (B2). ....	35
<b>Figura 20</b> - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B2), para a série de compósitos de couro milimétrico com 5 (C5), 10 (C10), 30 (C30), 50 (C50) e 80 (C80) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico com 5 (MC5), 10 (MC10) e 30 (MC30) phr e para a série de compósitos em mix (80 % couro micrométrico e 20 % couro milimétrico) com 5 (MIXC5), 10 (MIXC10) e 30 (MIXC30) phr a fim de avaliar o efeito das variações granulométricas e quantidade de phr nas propriedades mecânicas. ....	36
<b>Figura 21</b> - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B2), para a série de compósitos de couro milimétrico funcionalizado com resina acrílica com 5 (RAC5), 10 (RAC10), 30 (RAC30), 50 (RAC50) e 80 (RAC80) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico funcionalizado com resina acrílica com 5 (MRAC5), 10 (MRAC10) e 30 (MRAC30) phr e para a série de compósitos em mix (80 % couro micrométrico e 20 % couro milimétrico) funcionalizado com resina acrílica com 5 (MIXRAC5), 10 (MIXRAC10) e 30 (MIXRAC30) phr a fim de avaliar o efeito das variações granulométricas e quantidade de phr nas propriedades mecânicas. ....	41
<b>Figura 22</b> - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B1), para borracha base NBR3350 com pigmento claro (BPC) e com pigmento escuro (BPE), para a série de compósitos de couro milimétrico com pigmento claro com 10 (PC10), 30 (PC30) phr, para série de couro milimétrico com pigmento escuro com 10 (PE10), 30 (PE30) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico com pigmento claro com 10 (MPC10) e 30 (MPC30) phr e para a série de compósitos de couro micrométrico com pigmento escuro com 10	

(MPE10) e 30 (MPE30) phr a fim de avaliar para avaliar efeitos de pigmentação nas propriedades mecânicas. ....	45
<b>Figura 23</b> - Imagens obtidas no MO para incorporação de 0 phr, 5 phr, 10 phr, 30 phr para couro escuro milimétrico (esq.); couro escuro micrométrico (centro); e couro escuro mix (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) (dir.) .	46
<b>Figura 24</b> - Imagens obtidas no MO para incorporação de 0 phr, 5 phr, 10 phr, 30 phr para couro escuro milimétrico com resina acrílica (esq.); couro escuro micrométrico com resina acrílica (centro); e couro escuro mix com resina acrílica (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) (dir.) .....	47
<b>Figura 25</b> - Imagens obtidas no MO para couro claro milimétrico com pigmento claro e 10 phr de incorporação (sup. esq.; couro claro milimétrico com pigmento claro e 30 phr de incorporação (sup. dir.); couro claro milimétrico com pigmento escuro e 10 phr de incorporação (inf. esq.); e couro claro milimétrico com pigmento escuro e 30 phr de incorporação (inf. dir.). ....	47
<b>Figura 26</b> - Ilustração do efeito da inserção de pigmento em compósitos com couro escuro (três corpos de provas à direita) em comparação com inserção de pigmento em NBR (três corpos de provas à esquerda). ....	48
<b>Figura 27</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura da borracha NBR (B2) e para compósito com 30 phr de couro claro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) (PCC30). ....	49
<b>Figura 28</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico (C10 e C30, respectivamente), couro escuro micrométrico (MC10 e MC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) (MIXC10 e MIXC30, respectivamente). ....	51
<b>Figura 29</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico com resina acrílica (RAC10 e RAC30, respectivamente), couro escuro micrométrico com resina acrílica (MRAC10 e MRAC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) com resina acrílica (MIXRAC10 e MIXRAC30, respectivamente). ....	52

<b>Figura 30</b> - Representação Esquemática do Processo de Transformação de uma Pele [12]. .....	60
<b>Figura 31</b> - Tabela de conversão de dureza da borracha [32]......	62
<b>Figura 32</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura da borracha NBR (B2) e para compósito com 30 phr de couro claro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) (PCC30) à 1000x de aumento. ....	63
<b>Figura 33</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico (C10 e C30, respectivamente), couro escuro micrométrico (MC10 e MC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) (MIXC10 e MIXC30, respectivamente), à 1000x de aumento. ....	64
<b>Figura 34</b> - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico com resina acrílica (RAC10 e RAC30, respectivamente), couro escuro micrométrico com resina acrílica (MRAC10 e MRAC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) com resina acrílica (MIXRAC10 e MIXRAC30, respectivamente), à 1000x de aumento. ....	65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Descrição das subetapas do processo de curtimento do couro..	10
<b>Tabela 2</b> - Propriedades físico-mecânicas da parte superior do couro utilizado em calçado. ....	15
<b>Tabela 3</b> - Variação de algumas propriedades do NBR em função do aumento do teor de ACN no NBR. ....	17
<b>Tabela 4</b> – Formulações realizadas para produção dos compósitos NBR3350/Couro. ....	26
<b>Tabela 5</b> – Norma e especificação para solas de calçado de uso diário....	34

## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iv
ABSTRACT .....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	xii
LISTA DE TABELAS .....	xvi
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO .....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 ESTRUTURA DA MONOGRAFIA .....	3
2 INDÚSTRIA DO CALÇADO E DE CURTUMES .....	5
2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SETOR.....	5
2.2 RESÍDUOS DE COURO GERADOS PELO SETOR .....	7
2.3 PROCESSO PRODUTIVO .....	9
2.3.1 INDÚSTRIA DE CURTUME.....	9
2.3.2 INDÚSTRIA DO CALÇADO .....	11
3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO .....	13
3.1 COURO .....	13
3.2 BORRACHA DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO) (NBR) ....	15
3.3 ESTADO DA ARTE .....	17
4 METODOLOGIA.....	23
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COURO.....	23
4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	24
4.3 ENSAIOS MECÂNICOS.....	27
4.3.1 TENSÃO E ALONGAMENTO NA RUPTURA.....	27
4.3.2 DUREZA.....	28
4.3.3 ABRASÃO, RASGAMENTO E DENSIDADE.....	29
4.4 ANÁLISE MACROESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL .....	30
4.5 FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	31

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	32
5.1	REDUÇÃO GRANULOMÉTRICA E FUNCIONALIZAÇÃO DO COURO	32
5.2	BORRACHA NBR3350 .....	33
5.3	COMPÓSITOS DE COURO CURTIDO AO CROMO COM BORRACHA NBR3350	36
5.3.1	COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS .....	36
5.3.2	COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO FUNCIONALIZADO COM RESINA ACRÍLICA EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS.....	40
5.3.3	COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS COM ADIÇÃO DE PIGMENTO ..	43
5.4	ANÁLISE MACROSCÓPICA DOS COMPÓSITOS .....	46
5.5	ANÁLISE MICROSCÓPICA DOS COMPÓSITOS .....	48
6	CONCLUSÃO.....	53
7	TRABALHOS FUTUROS .....	56
	BIBLIOGRAFIA .....	57
	ANEXO A - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE UMA PELE.....	60
	ANEXO B - CONVERSÃO DA DUREZA DA BORRACHA.....	62
	ANEXO C - IMAGENS MEV PARA AUMENTO DE 1000x.....	63

# **1 INTRODUÇÃO**

## **1.1 RELEVÂNCIA DO ESTUDO**

De acordo com a *World Footwear Network (WFN)* são produzidos, anualmente, cerca de 23 mil milhões de pares de sapatos no mundo. Entre os maiores produtores destaca-se o continente asiático, predominantemente a China, com 87 % da produção do mercado mundial, seguindo-se a produção sul-americana (5 %) e europeia (4 %). Portugal situa-se em 17º lugar na lista por países, com 0,4 % da produção mundial. [1]

A indústria do calçado em Portugal é extremamente representativa dentro do cenário económico do país. [2] Sendo assim, configura-se como uma das indústrias exportadoras que mais contribui para a balança comercial portuguesa, com um volume de negócios, em 2017, de 83,3 bilhões de pares de sapato com um valor total de 1,96 bilhões de euros, representando um crescimento de 3 % em relação ao ano anterior. Tornando-se, portanto, um caso de sucesso para a indústria portuguesa.

Os resíduos sólidos produzidos são constituídos essencialmente por restos de palmilhas e de solas, têxteis naturais e sintéticos, embalagens e couro em vários estágios de acabamento.

A produção do calçado, em grande parte, faz uso de couro de origem bovina curtido ao cromo. Os resíduos de couro curtido com cromo, são provenientes de etapas de corte da parte superior do calçado, cardagem de couro e, até mesmo, de fresagem de solas. Estima-se que por cada par de sapatos, em média, são gerados 0,1 kg a 0,2 kg de resíduos de couro. [3]

Uma das maiores preocupações ambientais do setor é o destino dos resíduos gerados nesta indústria. A procura em reduzir os impactos ambientais tem evoluído significativamente nas últimas décadas uma vez que o crescimento do setor industrial e, conseqüentemente, o aumento da carga de poluição sobrecarregaram o ambiente coletor.

No mundo produz-se, anualmente, cerca de  $1,5 \times 10^5$  toneladas de resíduos de couro. A deposição destes resíduos em aterros sanitários, usado para aqueles não perigosos de procedências industriais, o qual é o destino

mais comum para esse tipo de material em Portugal, apresenta um custo econômico entre  $4 \times 10^6$  e  $10 \times 10^6$  euros. [3]

Estudos vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de encontrar soluções inovadoras para valorizar estes resíduos industriais no decorrer das etapas de produção do curtume e/ou calçado. Dentre as possíveis alternativas existentes investem-se, atualmente, na reciclagem destes resíduos, incorporando-os em componentes para indústria do calçado, mais especificamente, solas, entressolas e palmilhas por meio de compósitos.

A formulação de novos materiais pela incorporação de resíduos sem uma determinada matriz polimérica é de grande valia uma vez que permite combinar benefícios ambientais, otimização econômica e aceitabilidade social. A partir da lógica da reinserção do produto na cadeia produtiva as empresas são capazes de reduzir custos com a deposição de resíduos bem como custos de produção e ainda minimizar efeitos no impacto ambiental.

Até o presente momento, os compósitos produzidos a partir de resíduos de couro apresentam fragilidades no que se refere às propriedades mecânicas. O presente trabalho tem como foco principal aprimorar e inovar a produção de compósitos utilizando resíduos de couro curtidos ao cromo, bem como atingir os requisitos mínimos para solas, entressolas e palmilhas de calçado de uso diário.

## **1.2 OBJETIVOS**

Os estudos desenvolvidos decorrem de inovações tecnológicas que vêm sendo estudadas no âmbito da gestão de resíduos provenientes da indústria do calçado e de curtumes por parte do projeto FAMEST (*Footwear, Advanced Materials, Equipment's and Software. Technologies*) e demais literaturas existentes. Mais especificamente, pesquisas envolvendo compósitos entre couro residual e borrachas NBR e SBR, e suas especificidades.



O presente estudo, focalizou-se na valorização de resíduos de couro provenientes do *cluster*<sup>1</sup> do calçado. Para tal foram realizados ensaios de incorporação de couro na borracha de poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR3350) e avaliadas as propriedades mecânicas, químicas, macroscópicas e microscópicas dos compósitos obtidos. O estudo foi dividido em três etapas principais, efeito da granulometria do couro introduzido na matriz polimérica; efeito da pigmentação; e, efeito de um agente compatibilizante para o couro.

Nas instâncias praticadas houve interesse em: avaliar a influência da granulometria do couro na mistura e nas propriedades mecânicas dos compósitos; melhorar propriedades de resistência ao rasgamento sem prejudicar as demais propriedades mecânicas observadas (dureza, tensão na ruptura, alongamento na ruptura); avaliar a flexibilidade do produto perante a indústria da moda; avaliar a viabilidade de execução da pesquisa a nível industrial; atingir os valores normativos para calçados de uso diário e; aumentar o ciclo de vida da matéria-prima de couro e promovendo a economia circular.

### **1.3 ESTRUTURA DA MONOGRAFIA**

O trabalho desenvolvido está dividido em sete capítulos a fim de expor em detalhe os estudos para desenvolvimento de compósitos couro-borracha a partir de resíduos de couro provenientes da indústria do calçado.

Capítulo 1: Aborda o panorama acerca do tema estudado, indicando a relevância dos estudos, objetivos e a estrutura do documento.

Capítulo 2: Apresenta uma introdução teórica com dados relativos à indústria do calçado e de curtume, caracterizando o setor a nível global e em Portugal, em relação ao seu funcionamento e aos resíduos gerados. Neste capítulo é ainda realizada uma descrição dos processos produtivos da

---

<sup>1</sup> Cluster: concentração de empresas que se comunicam por possuírem características semelhantes e coabitarem no mesmo local

indústria do curtume e de calçado. Foi dado enfoque à Portugal pois a dissertação foi produzida neste país e é de interesse de empresas locais.

Capítulo 3: Neste capítulo são abordados os processos de valorização de resíduos, sendo descritas informações químicas e físicas acerca dos materiais base do estudo, couro, borracha de NBR e os compósitos envolvendo-os. As informações acerca dos compósitos estão explicitadas no estado da arte de maneira detalhada e com embasamentos em pesquisas existentes até o momento.

Capítulo 4: Apresenta a metodologia utilizada para produção e análise dos compósitos apresentados na tese de dissertação.

Capítulo 5: Apresenta todos os resultados obtidos, bem como a discussão das propriedades mecânicas e imagens macro e microscópicas referentes aos compósitos com diferentes granulometrias; compósitos com diferentes incorporações; compósitos com o couro modificado com agente compatibilizante (resina acrílica); e, dados referentes aos compósitos com pigmentos.

Capítulo 6: Reúne ponderações relevantes acerca da dissertação apresentada e apresenta as principais conclusões do estudo desenvolvido.

Capítulo 7: Faz menção a possíveis estudos a serem explorados em projetos futuros correlatos.

## **2 INDÚSTRIA DO CALÇADO E DE CURTUMES**

### **2.1 CARACTERIZAÇÃO DO SETOR**

#### *A NÍVEL GLOBAL*

Uma das principais características da indústria de curtume, e da indústria do calçado, é a simplicidade do processo produtivo, baseado numa tecnologia madura e com utilização de mão-de-obra que não exige qualificações.

A nível global, no setor de produtos à base de couro verificou-se com o decorrer dos anos uma migração da produção para países em desenvolvimento, principalmente localizados na Ásia e na América do Sul. De acordo com Santos et al. [4] as razões desta migração tem origem fatores como o da disponibilidade de matéria-prima, procura de mão-de-obra mais barata e existência de escassas políticas ambientais regulamentadoras. [4]

Apesar disto, os países desenvolvidos continuam sendo altamente representativos no setor a nível global. A Europa, principalmente a Itália, Espanha e Portugal, destacam-se na produção de couro acabado.

No que se refere ao comércio mundial de couro e de calçado verificou-se um grande aumento no volume de negócios na década passada. No ano 2000 o valor total negociado foi de US\$ 83 bilhões e, passados oito anos, o valor atingido foi de US\$ 146 bilhões. [5, 6]

Relativamente ao consumo de pares de sapatos, constata-se que países menos populosos como os da América do Norte e da Europa representam uma ampla parte do consumo do calçado no mundo.

A indústria do calçado brasileiro possui destaque mundial ocupando o terceiro lugar na classificação de produtores, sexto lugar no de exportadores e quinto lugar no que diz respeito ao consumo do calçado, em números. De acordo com a Abicalçados, dados de 2018, há no Brasil, aproximadamente 6,4 mil empresas, que geram em torno de 271,1 mil empregos. Isso demonstra a alta relevância do setor na economia brasileira. Em 2018, a produção nacional de calçado foi de 944 milhões de pares e movimentou 21,4 bilhões

de reais (aproximadamente 4,8 bilhões de euros). [7] Segundo dados do SEBRAE (2015) a produção do calçado com material em couro representa 19,7 % da produção do Brasil. [8]

### *EM PORTUGAL*

O setor nacional do calçado sofreu grande expansão a partir da década de 80, com a entrada do país no espaço econômico europeu. Neste período, a indústria do calçado atuava com foco na produção em massa e no baixo custo. As empresas do setor, que ocupavam as cidades portuguesas na época, eram em grande parte estrangeiras. Com a liberalização do comércio internacional e com o acesso a um mercado mais vasto, verificou-se o deslocamento destas empresas para países asiáticos.

Como resposta ao cenário que estava sendo implementado no país, Portugal dirigiu sua atuação para produtos de maior valor agregado, com foco no mercado europeu. Tendo isso em mente, a indústria do calçado reorganizou-se e modernizou-se com estratégias focadas em rapidez e flexibilidade. Esta indústria foi evoluindo de uma lógica baseada na produção para aquela que tem por base o mercado. O ponto central passou a ser o produto e a evolução dos mercados, uma estratégia de diferenciação do produto baseada na procura e na satisfação do cliente, antecipando a mudança. [1]

Como resultado desta mudança, juntamente com entidades nacionais (Apiccaps - Associação Portuguesa dos Industriais de Calçado, Componentes, Artigos de Pele e seus Sucedâneos), a indústria portuguesa de calçado apresenta uma exportação atual de 95 % da sua produção. [1]

Em 2017, Portugal exportou calçado para mais de 150 países nos cinco continentes. A Europa ainda é o principal mercado, absorvendo mais de 80 % das exportações. O crescimento dentro da União Europeia representa 2 %, com destaque para a Alemanha (mais de 11 %), Holanda (mais de 4,5 %) e Dinamarca (mais de 12,9 %). Fora da União Europeia, as exportações portuguesas cresceram 7,1 %. [6]

Atualmente, as indústrias do calçado em Portugal empregam mais de 47 mil pessoas (dados de 2016). Em 2010 este valor era de cerca de 37 mil e, desde então aproximadamente 10 mil novos empregos foram gerados.

As indústrias de curtumes e do calçado em Portugal, com base nos dados do INE referentes a 2015, são constituídas fundamentalmente por microempresas (menos de 10 trabalhadores - 65,6 %) e PME (menos de 250 trabalhadores – 34 %), em termos de pessoal ao serviço. [1]

## **2.2 RESÍDUOS DE COURO GERADOS PELO SETOR**

A indústria de curtumes constitui um segmento lendário dentro do país, onde o principal produto é o couro acabado para a indústria do calçado, a partir da pele de bovino.

As principais dificuldades desta indústria relacionam-se com a forte dependência relativamente ao setor do calçado e a crescente concorrência no mercado global, bem como a poluição que origina, que assume atualmente uma importância extrema, sendo prioritária a resolução deste problema. Neste contexto, a inovação tecnológica é um fator decisivo para reforçar a competitividade do setor. [1]

Tendo isto em vista, as políticas ambientais ganham, cada vez mais, relevância. É por conta disto que, hoje, o desenvolvimento social e a economia equilibrada precisam caminhar juntas.

No sentido de dar resposta a esta necessidade, a União Europeia (UE) implantou uma gestão de resíduos como uma das quatro áreas prioritárias de ação. (Decisão n.º 1600/2002/CE). No contexto português, a partir do final da década de 90, as políticas relacionadas com a gestão de resíduos passaram a ocupar planos estratégicos. Os principais planos estratégicos foram: Plano Estratégico de Resíduos Sólidos Urbanos (PERSU), o Plano Estratégico de Resíduos Hospitalares (PERH) e o Plano Estratégico de Gestão dos Resíduos Industriais (PESGRI). [9]

No sentido de atingir as metas estabelecidas pela UE, no que se refere à gestão de resíduos, houve uma inversão do significado de resíduo e

existência do fim do estatuto de resíduo. A percepção de que os resíduos são apenas descartáveis poluidores e que devem ser eliminados está sendo substituída pelo conceito de Gestão Integrada dos Resíduos (GIR) que combina os benefícios ambientais, otimização econômica e aceitabilidade social.

Em Portugal, a Directiva n.º 2008/98/CE, de 19 de Novembro defende o reforço da prevenção dos resíduos, a introdução de uma abordagem que considere todo o ciclo de vida dos produtos e materiais (e não apenas a fase de produção de resíduos) e a redução dos impactos ambientais associados à produção e gestão dos resíduos. [9]

Apesar do cenário positivo exposto, Portugal está distante de se configurar como um país onde o conceito de GIR se encontra amplamente difundido e replicado.

Ao pensar na indústria do calçado de couro percebe-se que muitas tecnologias têm sido estudadas e aplicadas no decorrer dos últimos anos, o que promove uma redução de resíduos durante o processo de fabrico de couro e do calçado. Contudo, ainda é inatingível a geração “zero resíduos de couro” dentro deste setor industrial.

A produção anual de resíduos de couro é da ordem de  $1 \times 10^5$  a  $2 \times 10^5$  toneladas, o que acarreta um custo de gestão na ordem de  $4 \times 10^6$  a  $10 \times 10^6$  euros. [3] Em Portugal, estes resíduos são, quase na sua totalidade, depositados em aterro sanitário para resíduos industriais não perigosos.

Durante a produção do calçado contendo couro utiliza-se majoritariamente, cerca de 70 %, de couro bovino curtido a cromo. Estes resíduos de couro curtido com cromo, são originários dos processos de corte da parte superior do calçado, cardagem de couro e, até mesmo, de fresagem de solas. Estima-se que por cada par de sapatos, em média, são gerados 0,1 kg a 0,2 kg de resíduos de couro. [3]

## **2.3 PROCESSO PRODUTIVO**

### **2.3.1 INDÚSTRIA DE CURTUME**

Os curtumes surgem como um setor industrial em Portugal no século XIX, consequência da Revolução Industrial, nascida na Inglaterra. Com o decorrer do tempo a manufatura artesanal foi dando lugar à mecanização, facto que culminou num aumento da produção global de couro. Durante o mesmo período, introduziu-se o fabrico de anilinas com uma melhoria na gama de cores e maior presença no meio da moda. Iniciou-se a utilização do cromo no curtume e, devido a isso, já no século XX a história da indústria do curtume passou a transitar do curtimento vegetal para o curtimento a cromo. [10]

O setor de curtumes em Portugal é um agente transformador que se situa entre o mercado do subproduto de pele animal advindo da pecuária e os setores de consumo como, calçados, vestuário, estofos etc.

A primeira fase do processo produtivo é a receção das peles que foram previamente tratadas a fim de torná-las estáveis. O tratamento consiste em utilizar água, sal e agentes de curtume minerais à base de cromo.

É possível definir sumariamente a cadeia produtiva do curtume em três grandes etapas: Ribeira e Curtume, Recurtume e a fase de Acabamento (**Tabela 1**).

**Tabela 1** - Descrição das subetapas do processo de curtimento do couro.

Ribeira e Curtume	Molho	Lavagem do sal de conservação e impurezas incrustadas aos pelos. Reposição do teor de hidratação da pele.
	Caleiro	Remoção de pelos e relaxamento da estrutura fibrosa da pele.
	Descarna	Remoção do tecido adiposo da pele e matéria subcutânea.
	Desencalagem	Remoção da cal e redução do pH.
	Purga	Limpeza da estrutura fibrosa por ação enzimática, relaxando a estrutura da pele e eliminando restos de epiderme, pelos e gordura.
	Piquelagem	Complemento da desencalagem. Interrupção do efeito enzimático da purga. Preparo da pele para penetração do agente de curtume.
	Curtume	Operação que confere caráter imputrescível.
	Escorrimento	Remoção do excesso de água dos couros.
Recurtume	Divisão e Rebaixamento	Operação que confere dimensões adequadas e uniformidade.
	Neutralização	Eliminação de ácidos livres no couro.
	Recurtume	Operação que confere ao couro características de acordo com o material final.
	Tingimento	Operação que confere a cor desejada ao couro.
	Engorduramento	Incorporação de gordura ao couro (maleabilidade, textura e flexibilidade, resistência mecânica ao rasgamento e à rotura).
	Escorrimento e Alisamento	Remoção do excesso de água para fixação dos produtos aplicados em etapas anteriores.
Acabamento	Secagem	Secagem do couro.
	Aparação, lixagem, pintura e prensagem	Operações para melhora do aspecto das peles.

Fonte: [11]

A primeira etapa é responsável por limpar e hidratar por meio de processos químicos e mecânicos a fase de curtimento a que se segue o curtume propriamente dito. Quando é utilizado cromo como agente de curtume, o material resultante é chamado *wet-blue*, e apresenta uma coloração azul. A fase seguinte executa a regularização mecânica, neutralização e recurtume, tingimento, engorduramento, secagem e



amaciamento. Até o passo de engorduramento têm-se o que se chama “fase húmida”. O acabamento, como o nome diz, visa garantir as características pretendidas, tais como: aspecto, elasticidade, toque e maciez, esta fase é realizada após secagem.

O processo de curtimento é responsável por modificar o “couro verde”, o qual se encontra em estado putrescível, a couro curtido, que é um material versátil a muitas aplicações.

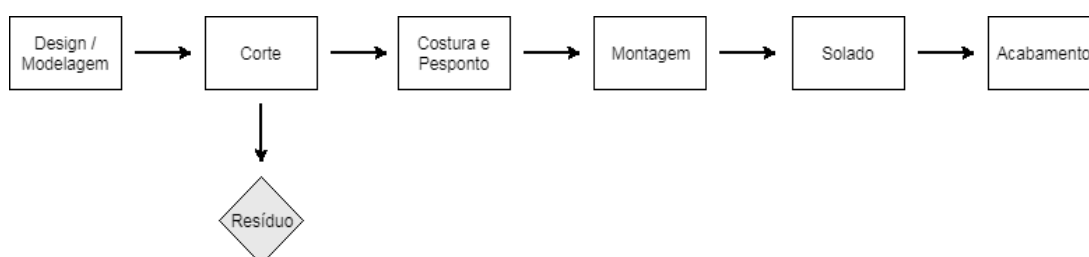
O processo produtivo completo da indústria de curtume, encontra-se descrito no **Anexo A**. [12]

### 2.3.2 INDÚSTRIA DO CALÇADO

A produção de calçado é, em geral, bastante complexa e os processos produtivos podem variar mediante a matéria-prima utilizada, segmento da indústria da moda e entre outros. Por vezes, o processo produtivo requer elevados tempos de produção devido à utilização de processos semi-artesanais. Contudo, apesar de apresentar um fluxo produtivo descontínuo, é um ramo onde já se produziu muito conhecimento, o que permite que a inovação seja o próximo passo do setor. [13]

Para a obtenção do produto final são necessárias seis etapas: projeto/modelagem, corte, costura/pesponto, montagem, solado e acabamento.

**Figura 1** - Etapas do Processo Produtivo do Calçado.



Fonte: Elaboração própria.

A etapa de projeto (*design*) é responsável por adaptar as informações de pesquisas de tendências e desejos do público que se pretende atingir. Na modelagem realiza-se o protótipo e adapta-se o produto para as fases seguintes. Após definir os materiais e os ajustes, passa-se à etapa de corte dos materiais para a produção do calçado. Posteriormente, têm-se a costura da parte superior do calçado que será acoplada ao solado. A montagem é a fase da união da palmilha à parte superior do calçado (cabedal). A etapa de solado é onde ocorre a fixação da sola à palmilha de moldagem por meio de vulcanização, colagem, pregagem ou costura. As operações de acabamento do calçado, são responsáveis pela limpeza, aplicação de ceras e cremes, e escovação para obtenção de brilho ou características desejadas. Nesta etapa ainda, são realizadas correções de falhas anteriores ao acabamento, inspeção final do produto e embalagem. [14]

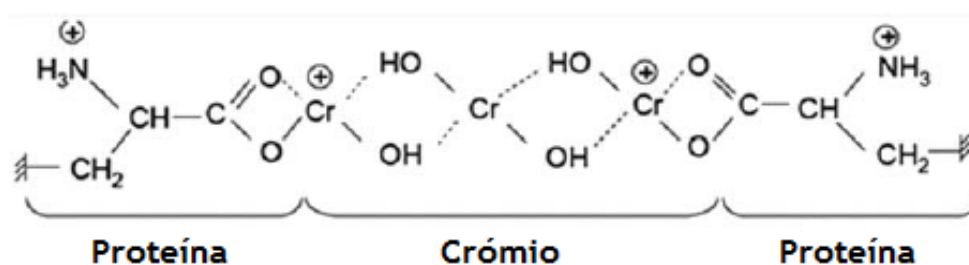
Na etapa de corte é que são gerados os resíduos, os quais são o foco deste estudo. Na fase de corte, a matéria prima pode ser cortada de maneira tradicional por meio do uso de facas e balancins ou de modo mais tecnológico, recorrendo à tecnologia de corte a laser. Ao utilizar couro como matéria prima, é importante atentar-se ao sentido das fibras, à elasticidade e à existência de defeitos para efetuar o corte com a produção mínima de desperdício.

### 3 VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO

#### 3.1 COURO

O couro é uma proteína fibrosa que consiste em colágeno reticulado numa rede tridimensional por cromo trivalente, utilizando sais básicos de cromo no processo de curtimento (*wet-blue*). O colágeno é responsável pela resistência e tenacidade da pele animal e do couro feito a partir dele.

Figura 2 - Estrutura do colágeno reticulada com crômio.



Fonte: Adaptado de [15].

Além do couro curtido ao crômio há uma gama de métodos alternativos de curtimento. Nos métodos *wet-white* o processo de curtume é isento de crômio. Recebem este nome por apresentarem cor esbranquiçada no estado húmido após curtimento.

A utilização desse tipo de curtimento é pouco usual devido à baixa temperatura (entre 70 °C e 80 °C) de contração dos couros resultantes, o que prejudica a estabilização da estrutura fibrosa da pele. [12]

Está em crescimento o mercado dos chamados *metal free*, sendo requisito que as peles sejam processadas sem adição de qualquer sal metálico, quer no curtume, quer no recurtume. O curtume deste tipo de peles é efetuado na maioria dos casos com aldeídos modificados e taninos sintéticos.

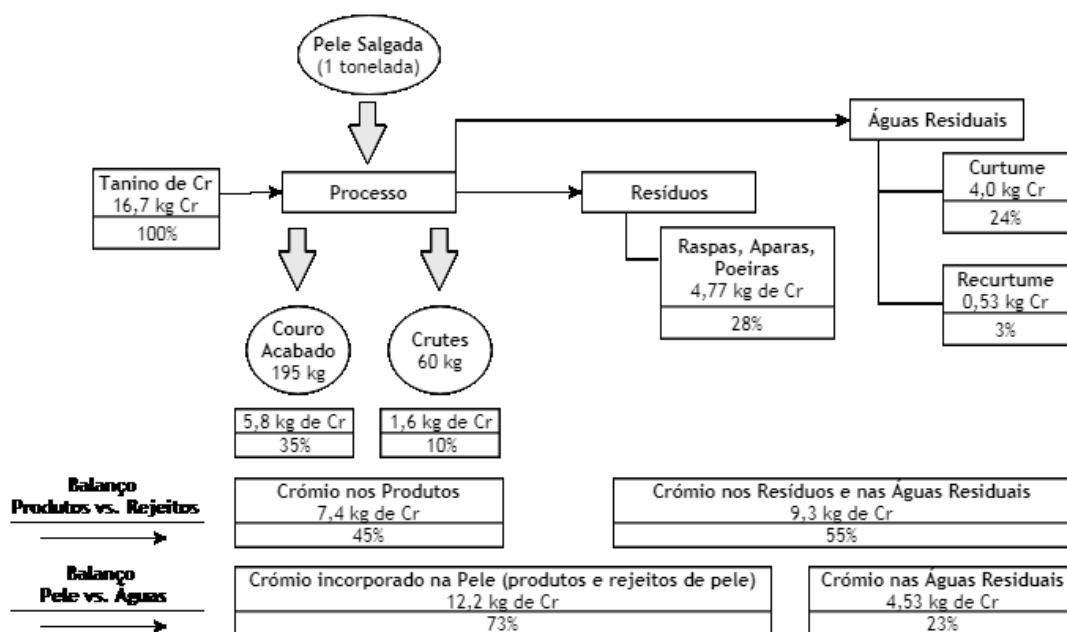
O couro advindo do curtimento vegetal, geralmente feito por taninos vegetais como castanheiro, quebracho (baraúna), e acácia mimosa, apresenta uma cor castanha. Esse tipo de curtimento vem sendo mais representativo devido às vantagens ambientais que apresenta, como a

redução do risco de contaminação dos efluentes gerados na indústria do curtume. [16]

Uma das atuais preocupações ambientais é a gestão do cromo nas instalações de curtumes. Na **Figura 3** está representado o balanço mássico de cromo para uma instalação industrial. Parte do cromo é perdido no resíduo sólido, cerca de 28 % de couro, e parte é libertada nas águas residuais, 27 %.

Atualmente existe algumas soluções ao nível do incremento do esgotamento do cromo, como por exemplo fazer o uso de compostos capazes de modificar a estrutura proteica ou de compostos que mudem a reatividade do material de curtimento.

**Figura 3** - Balanço de massa do cromo em instalação com um processo tradicional.



Fonte: Adaptado de [12].

Existem, ainda, outros processos alternativos à substituição do cromo, isto é, recorrendo a aldeídos, taninos sintéticos, resinas e outros. Contudo, nenhum dos substituintes foi capaz de ocupar o papel do metal pesado utilizado no que diz respeito à qualidade e versatilidade. [12]

A análise das propriedades físico-mecânicas do couro pode variar dependendo da origem; isto é, da espécie de animal de onde foi obtido o couro bem como apresentar grandes diferenças dependendo do tipo de processamento utilizado. Mesmo quando o couro é manufaturado para um

uso específico, como por exemplo, a parte superior do calçado, a variação das propriedades pode vir a ser desejável para permitir diferenças entre os modelos de calçado que a indústria da moda exige. A **Tabela 2** mostra as propriedades para a parte superior do couro curtido ao cromo utilizado em calçados.

**Tabela 2** - Propriedades físico-mecânicas da parte superior do couro utilizado em calçado.

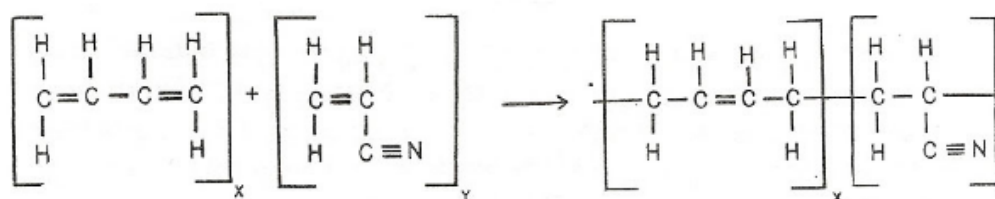
Propriedade	Intervalo	Valor Representativo
Tensão na Ruptura, MPa	15,26 - 37,48	27,6
Alongamento na Ruptura, %	29,5 - 73,	40
Espessura, mm	1,5 - 2,4	1,8
Densidade Real, g/cm <sup>3</sup>	1,4 - 1,6	1,5

Fonte: Adaptado de [17].

### 3.2 BORRACHA DE POLI(ACRILONITRILA-CO-BUTADIENO) (NBR)

As borrachas do tipo NBR são amplamente conhecidas por sua especial resistência a óleos. A sua obtenção decorre de uma reação de copolimerização entre o polímero de butadieno e do polímero acrilonitrila. Tal reação ocorre sob o mesmo processo da borracha de poli(estireno-co-butadieno) (SBR), por meio de emulsão a quente (*hot NBR* - temperaturas acima de 30 °C) ou a frio (*cold NBR* - temperaturas entre 5 °C e 30 °C).

**Figura 4** - Reação de copolimerização entre butadieno e acrilonitrila para obtenção de NBR.



Fonte: [18].

Devido ao seu baixo custo, as borrachas de NBR são utilizadas dentro de indústrias automotivas, de óleos, pintura, têxtil e solas para calçado de segurança.

Ao produzir uma borracha de NBR, assim como acontece com a SBR, deve-se atentar aos parâmetros utilizados pois podem originar diferentes tipos de borrachas comerciais. Como exemplo desses parâmetros, têm-se o teor de acrilonitrila, temperatura de polimerização, modificador de cadeia e estabilizador, cujos efeitos atingem desde propriedades mecânicas à aspectos visuais. [19]

O teor de acrilonitrila é responsável pela resistência aos óleos e pela flexibilidade a baixas temperaturas. A temperatura de polimerização define o tipo de NBR, *hot* ou *cold*. O modificador de cadeia afetará a viscosidade Mooney e o processamento. O estabilizador provoca mudanças na coloração e na estabilidade da borracha durante o armazenamento.

No estudo das borrachas, é importante conhecer o seu comportamento quando submetidas ao processo de vulcanização. Como referido anteriormente, a capacidade lipofóbica do NBR é sua principal característica. As propriedades dos produtos vulcanizados dependem em grande parte da quantidade de acrilonitrila (ACN) utilizado e do tipo e quantidade de plastificante introduzido na formulação.

A combinação de borracha NBR com cargas de reforço, negro de fumo ou sílica, permite a obtenção de um vulcanizado com excelentes propriedades físicas. As características mecânicas (elasticidade, resistência à abrasão, dureza e tensão na ruptura) do vulcanizado dependerão da temperatura de vulcanização.

A elasticidade do NBR é consideravelmente menor do que de vulcanizados de borracha natural (NR) e de borracha de poli(estireno-co-butadieno) (SBR). Elasticidades maiores podem ser obtidas quando se utilizam baixos teores de ACN, negros de fumo semi-reforçantes e plastificantes de éster.

A resistência à abrasão para NBR vulcanizado, que possuem cargas reforçantes, é 30 % maior do que de borrachas NR e 15 % superior ao da SBR. [19]

Os dados de dureza para vulcanizados de NBR que apresentam baixa/média concentração de ACN é constante entre 70 °C e 130 °C. Já a tensão na ruptura decresce com o aumento da temperatura. [20]

**Tabela 3** - Variação de algumas propriedades do NBR em função do aumento do teor de ACN no NBR.

Propriedade	Variação da Propriedade
Resistência ao óleo	Aumenta
Resistência ao combustível	Aumenta
Impermeabilidade ao gás	Aumenta
Resistência ao calor	Aumenta
Resistência à benzina	Aumenta
Flexibilidade a baixa temperatura	Diminui
"Brittle Point"	Aumenta de -45 °C para 5 °C para uma variação de ACN de 18 para 45 %
Temperatura de transição vítrea, T <sub>g</sub>	Aumenta de -35 °C para 0 °C para uma variação de ACN de 18 para 45 %
Dureza	Aumenta
Tensão na Ruptura	Aumenta
Resistência à abrasão	Aumenta
Elasticidade	Diminui
Resiliência	Diminui
Resistência à deformação por compressão	Diminui
Compatibilidade com plastificantes	Diminui
Solubilidade em solventes não polares	Diminui
Compatibilidade com plásticos polares (como o PVC)	Aumenta
Facilidade de extrusão	Aumenta

Fonte: [19]

### 3.3 ESTADO DA ARTE

Com o crescimento da preocupação com o meio ambiente surgiram inovações tecnológicas que possibilitam a existência de alternativas ao descarte de resíduos de couro gerados na indústria de curtume e do calçado em aterro sanitário. Um dos estudos que vem sendo desenvolvido é a

incorporação de couro em borracha a fim de formar compósitos que poderão ser utilizados como solas, entressolas e palmilhas de sapato. Este reaproveitamento permite a reinserção do couro na cadeia produtiva da indústria do calçado de couro.

Em 2004, foi realizada uma pesquisa por Ravichandran et al. [21] para estudar a formação de compósitos de borracha residual, borracha natural e couro residual como forma de reduzir impactos ambientais destes materiais quando rejeitados na natureza. Para tal, realizaram um estudo comparativo das curvas de vulcanização da borracha natural pura, borracha natural com borracha sucateada e borracha natural, borracha sucateada e couro. Como resultado da pesquisa, constataram que a adição de couro fibroso ao último compósito, aumentava os valores de torque máximo e mínimo. Tal aumento de rigidez pode ser em decorrência da natureza fibrosa e rígida do couro. Além disso, os estudos de vulcanização indicaram características de reversão em compósitos com resíduos de couro contendo cromo, indicando degradação na matriz de borracha a altas temperaturas.

Quando materiais ácidos, como é o caso do couro não tratado, são adicionados à borracha, há uma tendência do consumo dos aceleradores, o que faz com que o composto de borracha não possua materiais de reticulação suficientes para uma boa vulcanização. O enxofre e os aceleradores podem vir a reagir com grupos funcionais livres presentes no couro, deixando o composto de borracha novamente deficiente de grupos responsáveis pelo processo de cura. Assim, os autores concluíram que procedimentos adequados para neutralizar a natureza ácida do couro podem ser empregados antes de serem adicionados à borracha. [21]

No estudo realizado por Shabani *et al.* [22] foi abordado o efeito da adição de 5 phr de fibras de couro em borracha de NBR, borracha de policloropreno (CR), borracha de poli(etileno-co-propileno-co-dieno) (EPDM) e borracha butílica halogenada com cloro (CIIR) no comportamento de cura e propriedades físico-mecânicas dos compósitos. A medição das características de vulcanização dos compósitos mostrou que as fibras de couro não têm efeito considerável na viscosidade inicial, processabilidade e tempo de cura dos



compostos, mas aumentam a densidade de ligação cruzada. O facto de não dificultar a vulcanização, deve-se, provavelmente, a baixa concentração de couro.

A avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos vulcanizados mostrou que o uso de fibras de couro leva a um aumento na resistência à tração do composto à base de NBR, devido à compatibilidade entre o NBR e as fibras de couro. A borracha NBR, por apresentar semelhança polar com o colágeno, possibilita a criação de interações mais favoráveis entre eles, o que significa que há uma melhoria das propriedades estudadas quando comparado com as outras borrachas. Além disso, houve um aumento significativo das durezas dos compósitos com o emprego das fibras de couro devido ao aumento da densidade de ligações cruzadas e estrutura fibrosa rígida de fibras de couro. [22]

Ferreira e Freitas [23], em 2010, avaliaram a variação da incorporação de resíduos de couro com granulometria menor que 1 mm em borrachas de poli(estireno-co-butadieno) (SBR 1502) e borrachas de poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR 35 LM) em três séries experimentais com incorporações de 0 a 300 phr e analisaram as propriedades mecânicas, térmicas, químicas e microscópicas.

Ao avaliar os resultados de resistência à abrasão, observaram uma diminuição gradual com o incremento da quantidade em phr do material a base de couro, mas sem ultrapassar o limite máximo para solas de uso diário (250 mm<sup>3</sup>). Contudo, vale ressaltar que o efeito foi mais evidente na borracha do tipo SBR. Em relação aos estudos de rasgamento observaram valores mais altos para a borracha do tipo NBR conforme o aumento de incorporação de couro (até 25 phr), indicando maior compatibilidade das fibras de couro a esse tipo de matriz.

Os estudos de tensão e alongamento na ruptura diminuíram conforme a adição do couro à matriz. Os valores ideais de tensão na ruptura para solas de uso diário (mínimo 8 MPa) foram obtidos para incorporações até 20 phr. Já os valores ideais de alongamento na ruptura (mínimo 300 %) foram obtidos até 50 phr. [23]

Num estudo posterior em 2011, Ferreira *et al.* [24] realizaram misturas de resíduos de couro, da ordem de 1 mm, provenientes da fresagem e da cardagem do couro com resíduos de solas advindos da etapa de fresagem das solas na razão de 50/50 e 75/25, respectivamente. Tais misturas foram incorporadas ao NBR em 20, 50 e 100 phr. Os resultados mostraram que incorporações até 20 phr cumprem as especificações para as solas de utilização diária. Para atingir tais resultados foi adicionada sílica, permitindo atingir os 20 phr anteriormente citados sem que houvesse perdas de propriedades mecânicas. [24]

Dando continuidade aos estudos realizados por Ferreira *et al.* [24], uma pesquisa desenvolvida por Santos *et al.* [15] foi executada no ano de 2014 como forma de melhorar as propriedades mecânicas obtidas sem o emprego de sílica. Para tanto, realizou-se procedimentos para obter partículas de couro abaixo de 600 µm, o que possibilitou chegar a 80 phr de incorporação.

Os resultados obtidos permitiram concluir que o torque mínimo variou pouco com a adição de couro e que a viscosidade sofreu pouca influência com a presença de resíduo. O torque máximo cresceu com a inserção de couro por conta das reticulações e houve um aumento da dureza devido ao material inserido.

As imagens obtidas pelo MEV (microscópio eletrônico de varredura) mostraram que houve uma diminuição da homogeneidade na superfície com o aumento da quantidade de couro. Quando esta superfície mostrou-se homogênea, houve aumento na resistência à abrasão devido à maior aderência entre couro e matriz. [15]

El-Sabbagh *et al.* [25] realizaram um estudo com o objetivo de avaliar o efeito de pó de resíduo de couro nas propriedades do NBR, antes e depois da modificação da superfície deste resíduo por amônia e formiato de sódio a fim de melhorar a interação superficial entre o pó de couro, os resíduos e a matriz de borracha. Ao comparar os resultados observaram que os valores de torque máximo foram maiores para o material tratado com formiato de sódio e com a amônia, consecutivamente, do que sem tratamento, o que indicou que o couro tratado melhora a interação entre a carga e a matriz, efeito que

pode gerar uma transferência mais eficaz das tensões da matriz para a carga. [25]

No estudo realizado por Chronska-Olszewska e Przepiórkowska [26], foram utilizadas misturas de pó de polimento de couros com aparas de resíduos de couro. Os autores usaram incorporações até 30 phr com misturas de pó e aparas de couro, os quais foram micronizados até 200  $\mu\text{m}$ , à borracha de NBR e à borracha de poli(acrinonitrila-co-butadieno) *carboxilada* (XNBR). Do estudo realizado, verificaram que os compósitos produzidos possuíam propriedades de desempenho satisfatórias. A mistura de aparas e pó demonstrou ser melhor componente a ser inserido na NBR do que aparas ou pó usados separadamente. O vulcanizado preenchido com esta mistura apresentou valores de resistência superiores aos do padrão face aos vulcanizados preenchidos apenas com aparas ou poeira. [26]

Em 2018, Almeida [27] estudou o efeito da quantidade incorporada de couro curtido a cromo e da sua granulometria numa base polimérica de SBR, com dois teores de sílica diferentes. O autor, concluiu que a diminuição da concentração de sílica na matriz originou uma redução da tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento. Contudo, o efeito da adição de couro foi capaz de contornar, mas não de maneira expressiva, o efeito da sílica, levando a um incremento dessas propriedades. Deste modo, concluiu que a troca de couro por sílica é possível, mas apenas para baixos teores de sílica.

Nos estudos granulométricos, a utilização do couro em tamanhos micrométricos mostrou pior desempenho na resistência ao rasgamento quando comparado à utilização de grânulos milimétricos. Ao comparar os resultados com as especificações para solas de uso diário, observou que para incorporações de 5 phr todos os requisitos foram cumpridos e para 10 phr a dureza ultrapassou em cerca de 2,5 % o limite superior. Os resultados obtidos com couro milimétrico encontravam-se dentro das especificações para concentrações de 2,5 phr. [27]

Tendo em vista os conteúdos disponíveis em literatura e dando continuidade ao projeto desempenhado por Almeida [27], idealizou-se para o

presente trabalho a execução de estudos granulométricos para a borracha de poli(acrilonitrila-co-butadieno) (NBR3350). Além dos estudos granulométricos, realizaram-se os estudos de pigmentação a fim de avaliar possibilidades para a indústria da moda e estudos de introdução de um agente compatibilizante como aqueles da família de resina acrílica.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE COURO

O couro utilizado neste estudo foi fornecido pelo CTIC (Centro Tecnológico da Indústria dos Curtumes). As amostras de couro foram sujeitas a uma preparação prévia com o objetivo de obter couro fibroso (mm) e couro micronizado ( $\mu\text{m}$ ). Esta preparação teve início no corte do couro em pedaços de menor tamanho, com cerca de  $9\text{ cm}^2$ , com auxílio de uma guilhotina. Em seguida, foi realizada uma pré-moagem num moinho de lâminas Erdwich, mostrado na **Figura 5** (esq.), com o objetivo de reduzir o couro à granulometria de cerca de 4 mm. Após esta etapa, o couro foi moído novamente num moinho de lâminas Retsch SM 200, com um crivo de 2 mm, **Figura 5** (cent.). No final desta etapa, obteve-se o couro fibroso. Por fim, utilizou-se uma parte do couro fibroso para realizar a sua micronização num moinho de anéis vibratórios Retsch RS1, **Figura 5** (dir.), obtendo-se o couro micrométrico, com um crivo mínimo de  $600\text{ }\mu\text{m}$ . A micronização foi um processo bastante moroso onde os resultados positivos foram obtidos para 1400 rpm e 10 min de execução sob uma taxa de alimentação de 10 g por batelada no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1. O material foi posteriormente peneirado num peneiro Retsch AS 200 (**Figura 6**). Este processo foi efetuado com 300 g de couro em cada período, uma amplitude de  $200\text{ mm/}^{\circ}\text{g}$  em contínuo durante 10 minutos. Na **Figura 7** pode ser observado o couro obtido após a sua fragmentação nas diferentes granulometrias.

Este procedimento foi realizado para o couro curtido a cromo de coloração azulada e para o couro curtido a cromo de coloração marrom a fim de produzir os compósitos com couro fibroso, compósitos com misturas de couro milimétrico e micrométrico (mix), compósitos com couro mix e modificado com resina e compósitos de couro milimétrico e micrométrico com pigmento.

**Figura 5** – Moinho de pré-moagem Erdwich (esq.); Moinho de lâminas Retsch SM 200 (cent.); Moinho de discos vibratórios Retsch RS1 (dir.). Nas figuras, há também, a representação interna do aparato de moagem.



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 6** - Peneiro Retsch AS 200.



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 7** - Couro curtido a cromo cortado na guilhotina, couro pré moído no moinho de lâminas Erdwich, couro fibroso moído no moinho de lâminas Retsch SM 200, couro micronizado moído no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 (da esquerda para a direita).



Fonte: Elaboração própria.

## 4.2 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS

A preparação da borracha NBR (NBR3350) bem como a mistura couro/NBR usada nos compósitos foi realizada na Atlanta Steps, empresa

parceira do projeto. As misturas foram realizadas no moinho de rolos laboratorial da empresa, apresentado na **Figura 8**. Foram efetuadas incorporações de 5/10/30/50/80 phr (quantidade de material incorporado para cada 100 partes de borracha) para couro fibroso (mm), 5/10/30 phr para couro micronizado e 5/10/30 phr para um mix (mistura de couro fibroso (mm) e micrométrico ( $\mu\text{m}$ ) numa relação de 20 % couro milimétrico e 80 % couro micrométrico) entre 3 e 6 minutos, a uma temperatura média de 45 °C. No estudo da pigmentação em couro claro e couro escuro foram efetuadas incorporações de 10 e 30 phr de couro fibroso. A vulcanização de todos os compósitos foi realizada numa prensa hidráulica (**Figura 8**) a 150 °C durante cerca de 8 minutos.

**Figura 8** - Moinho de rolos laboratorial (esq.); Prensa Hidráulica (dir.).



Fonte: Elaboração própria.

No caso da produção de compósitos de couro funcionalizado com resina acrílica Leaderpol M2, utilizada nos processos de tratamento do couro, e NBR a execução ocorreu com uma pequena alteração. O couro fibroso (mm) foi previamente misturado com resina acrílica, num recipiente, na razão de 1:2 de couro/resina acrílica. Após a mistura, o material foi levado a um forno a temperatura de 120 °C durante a noite. Parte do material foi micronizado como descrito anteriormente no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 e parte retornou para moinho de facas Retsch SM200. O estágio térmico possibilitou a fragilização da mistura, facilitando o procedimento de moagem. A incorporação desta mistura na borracha foi realizada na empresa Atlanta Steps para 5/10/30/50/80 phr de couro funcionalizado que foi moído duas vezes no moinho de facas Retsch SM200, 5/10/30 phr para o couro funcionalizado que foi moído no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1, e

5/10/30 phr para um mix das duas granulometrias de couro funcionalizado produzidas numa relação de 1:4 milimétrico/micrométrico. Os parâmetros térmicos e temporais utilizados foram os mesmos da produção sem resina acrílica.

A **Tabela 4** apresenta o resumo das formulações realizadas na execução do trabalho.

**Tabela 4** – Formulações realizadas para produção dos compósitos NBR3350/Couro.

<b>Código</b>	<b>Material Incorporado</b>	<b>phr</b>
C5, C10, C30, C50, C80	Couro Azul (milimétrico)	5/10/30/50/80
MC5, MC10, MC30	Couro Azul (micrométrico)	5/10/30
MIXC5, MIXC10, MIXC30	Couro Azul (20 % milimétrico e 80 % micrométrico)	5/10/30
RAC5, RAC10, RAC30, RAC50, RAC80	Couro Azul com Resina (milimétrico)	5/10/30/50/80
MRAC5, MRAC10, MRAC30	Couro Azul com Resina (micrométrico)	5/10/30
MIXRAC5, MIXRAC10, MIXRAC30	Couro Azul com Resina (20 % milimétrico e 80 % micrométrico)	5/10/30
PC10, PC30	Couro Azul com Pigmento Claro (milimétrico)	10/30
MPC10, MPC30	Couro Azul com Pigmento Claro (micrométrico)	10/30
PE10, PE30	Couro Azul com Pigmento Escuro (milimétrico)	10/30
MPE10, MPE30	Couro Azul com Pigmento Escuro (micrométrico)	10/30
-	Couro Marrom com Pigmento Claro (milimétrico)	10/30
-	Couro Marrom com Pigmento Escuro (milimétrico)	10/30

Fonte: Elaboração própria.

Inicialmente, tinha-se a intenção de produzir compósitos cujas quantidades de carga fossem de até 80 phr para todos os tipos de granulometrias e, também, para o estudo da modificação do couro funcionalizado com resina acrílica. Contudo, devido à alta demanda do moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 houve uma falha no equipamento,



impossibilitando que fossem produzidos compósitos com couro em granulometria micrométrica.

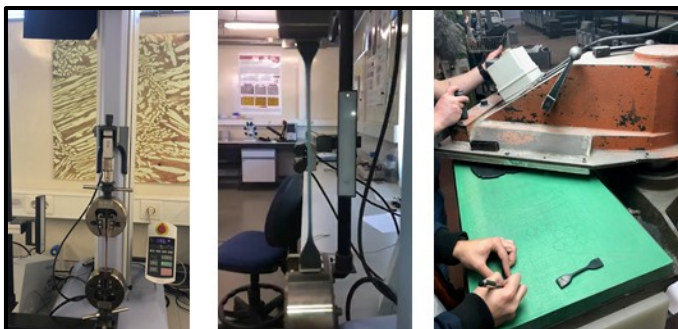
### 4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

Os ensaios mecânicos consistiram na avaliação da dureza, tensão e alongamento na ruptura, abrasão e rasgamento. Os resultados obtidos para rasgamento e abrasão foram executados com auxílio do Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) e os demais testes foram realizados na Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP).

#### 4.3.1 TENSÃO E ALONGAMENTO NA RUPTURA

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma EN ISO 22654-2002 *Footwear-Test methods for outsoles – Tensile strength and elongation*, no equipamento Shimadzu I330000 a velocidade de deformação de 100 mm/min e com uma célula de carga de 5kN.

**Figura 9** - Equipamento para ensaio de tração (esq.); corpo de prova a ser tracionado pelo equipamento (centro); e equipamento de corte dos corpos de provas para ensaio de tração (dir.).



Fonte: Elaboração própria.

Os corpos de prova usados nos ensaios foram cortados na empresa Atlanta Steps, foram ensaiados 5 de cada um dos materiais obtidos após o processo de vulcanização. Com auxílio de um paquímetro, mediu-se a espessura e a largura de cada corpo de prova em três pontos da zona útil,

previamente demarcada, e calculou-se a média aritmética. Em seguida, fixou-se a parte mais larga do corpo de prova às garras do dinamômetro com a velocidade de deformação de 100 mm/min e célula de carga de 5 kN. O ensaio terminou com a ruptura do corpo de prova. Com base nos dados obtidos, efetuou-se o tratamento dos dados e obteve-se gráficos de tensão e extensão máxima na ruptura.

**Figura 10** - Exemplo de corpo de provas produzidos para ensaio de tração.



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.3.2 DUREZA

Os ensaios de dureza Shore D foram realizados segundo a norma ASTM D 2240-03, com o aparelho Sauter HDD 100-1, que possuía uma capacidade máxima de medição de 100 HD e um erro de 0,1 HD. Os resultados foram depois convertidos para valores de dureza Shore A. A imagem da **Figura 11** mostra o equipamento utilizado.

**Figura 11** - Equipamento de dureza Shore D Sauter HDD 100-1



Fonte: Elaboração própria.

A partir das placas moldadas na Atlanta Steps foram extraídos 3 quadrados em cada uma delas com cerca de 25 cm<sup>2</sup> (**Figura 12**) e neles foram marcados 5 pontos (1 ao centro e outros 4 distando 1,25 cm do central). Com auxílio do durômetro, mediu-se a dureza máxima nos pontos. Em seguida, calculou-se a média dos valores obtidos e converteu-se os valores da dureza Shore D para dureza Shore A utilizando uma tabela de conversão de durezas (**Anexo B**).

**Figura 12** – Exemplo de corpo de prova para ensaio de dureza.

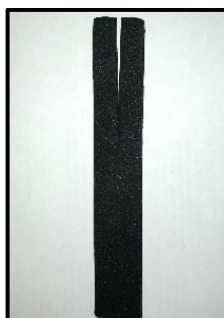


Fonte: Elaboração própria.

#### **4.3.3 ABRASÃO, RASGAMENTO E DENSIDADE**

Os ensaios de abrasão, rasgamento e de densidade foram efetuados para todos os compósitos, segundo as normas EN 12770:1999, EN 12771:1999 e ISO 2781:2008, respectivamente, no CTCP.

**Figura 13** – Exemplo de corpo de prova para ensaio de rasgamento.



Fonte: Elaboração própria.

#### 4.4 ANÁLISE MACROESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

O estudo macroestrutural foi realizado nos corpos de provas de tração após serem tracionados, mas sem analisar a região de fratura. Foram observados os efeitos macroscópicos de regiões não afetadas pelo tracionamento. Para tanto, foi utilizada um microscópio ótico ZEISS Stemi 2000 com uma resolução de 0,65x.

**Figura 14** – Microscópio Ótico ZEISS Stemi 2000.



Fonte: Elaboração própria.

A análise microestrutural foi feita para aumento de 75x, 220x e 1000x, nas regiões de fraturas, utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Quanta 400FEG ESEM, **Figura 15**, disponibilizado pelo Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP) contando, ainda, com microanálise de Raios X. Para uma análise correta, foi necessário fraturar o compósito em nitrogênio líquido e, posteriormente, foi depositado um filme de ouro-paládio a fim de conferir condutividade elétrica ao compósito.

**Figura 15** - Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI Quanta 400FEG ESEM.

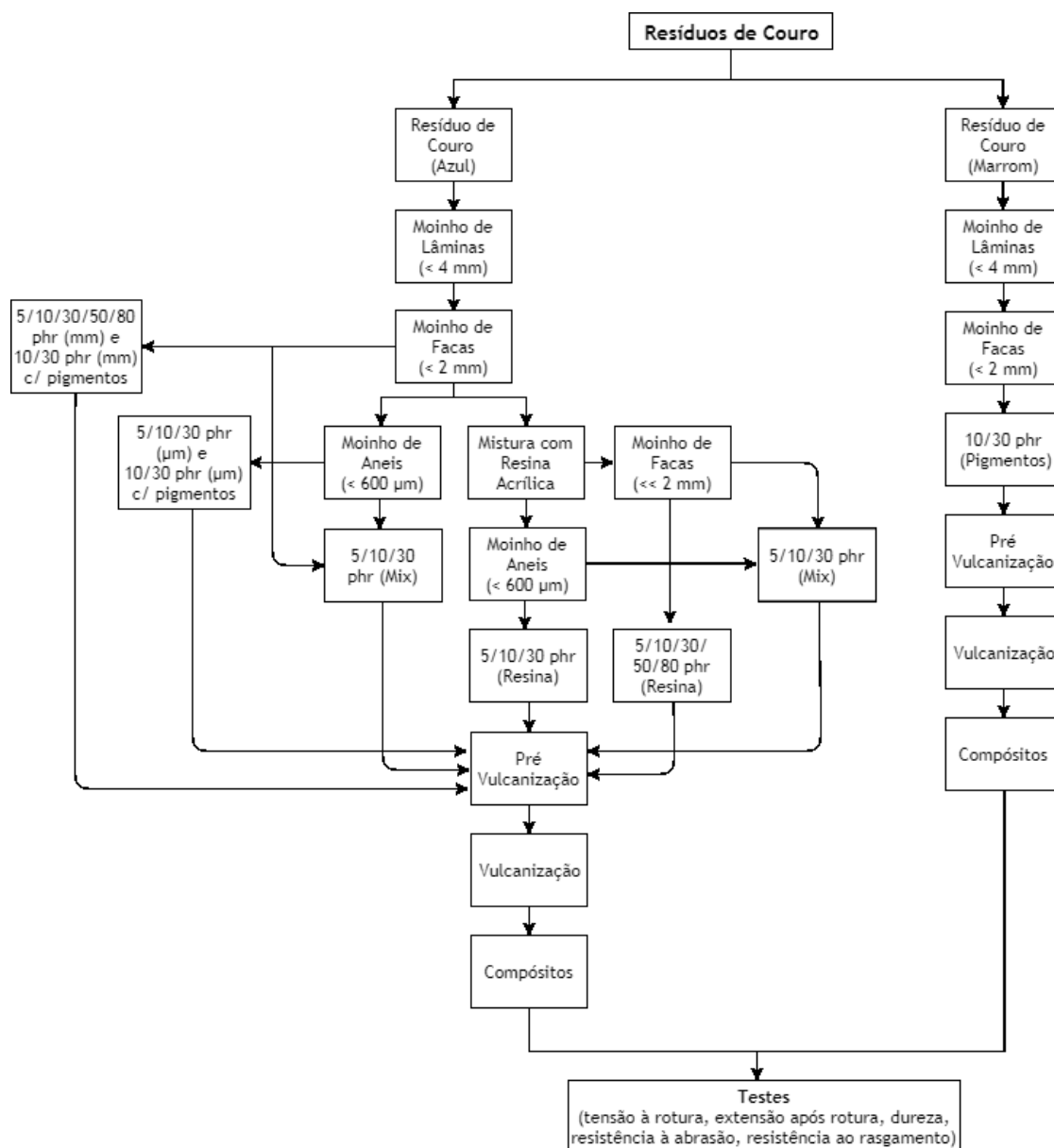


Fonte: Elaboração própria.

## 4.5 FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A **Figura 16** apresenta, simplificada, o procedimento experimental realizado neste estudo.

**Figura 16** - Procedimento Experimental.



Fonte: Elaboração própria.

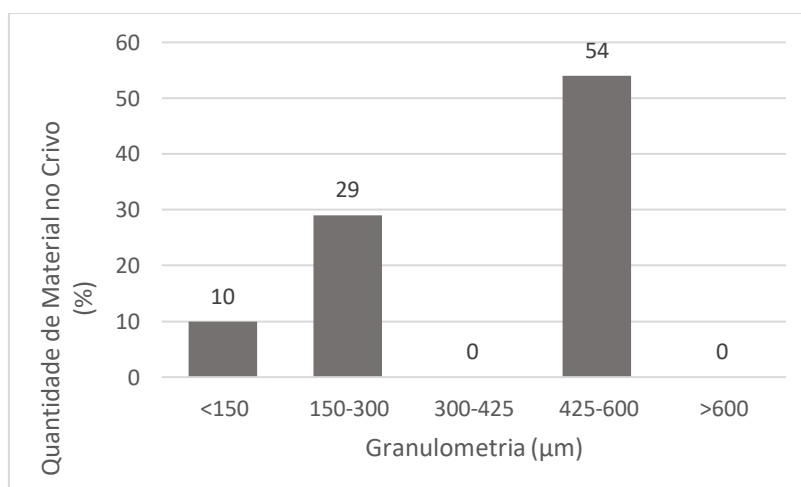
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 REDUÇÃO GRANULOMÉTRICA E FUNCIONALIZAÇÃO DO COURO

Como mencionado anteriormente, as amostras de couro utilizadas passaram por processos de redução granulométrica e, parte delas, foi funcionalizada com resina acrílica. As reduções granulométricas realizadas nos moinhos descritos nos procedimentos permitiram a obtenção de couro abaixo de 600  $\mu\text{m}$ , quando utilizado o moinho de anéis, e couro entre 1-2 mm quando utilizado o moinho de facas.

O processo de micronização foi extremamente moroso uma vez que o couro não é um material frágil e por isso de difícil moagem. Contudo, se o conceito se mostrar válido, a micronização poderá ser realizada à escala industrial num equipamento adequado. Os resultados da distribuição granulométrica demonstraram que 54 % do material ficaram retido entre os crivos 425  $\mu\text{m}$  e 600  $\mu\text{m}$ , e o restante distribuído pela granulometria inferior como se observa na **Figura 17**. Ainda, é válido dizer que 7 % do material foram perdidos durante o manuseamento da amostra sob a forma de pó com uma granulometria muito pequena.

**Figura 17** - Distribuição Granulométrica do Couro Micronizado.



Fonte: Elaboração própria.

Tendo em vista uma melhoria do processo de moagem estudou-se a possibilidade de adição de uma resina acrílica (a mesma utilizada no processo de curtume do couro) ao couro. A resina acrílica embebe o couro e quando seca promove a sua fragilidade. A ligação da resina acrílica com o couro, originou uma diminuição significativa no tempo de moagem. Isto é, o processo de micronização que demorava cerca de 10 minutos a 1400 rpm para 10 g de material, passou a 3 minutos para mesma velocidade de rotação e quantidade de material.

**Figura 18** - Resina acrílica seca durante a noite a 120 °C.



Fonte: Elaboração própria.

Adicionalmente, misturou-se a resina acrílica ao couro milimétrico e fez-se passar a mistura novamente pelo moinho de facas. Neste processo, foi possível obter granulometria inferior à das fibras que saíam do moinho de facas, isto é, aproximadamente 1 mm e com um formato de grãos.

## **5.2 BORRACHA NBR3350**

Para realizar a formulação de uma borracha, é necessário conhecer a sua aplicabilidade, bem como em que condições estarão suscetíveis.

Sendo assim, é relevante saber se o produto estará em contato com algum óleo, massa de lubrificação ou produto químico puro ou em solução; a temperatura normal de trabalho, e qual o valor que essa temperatura pode atingir em “picos” ocasionais; se irá trabalhar à tração, à compressão ou à flexão; se será necessária resistência à abrasão e qual o seu grau de exigência; se é necessária resistência ao ozono e qual as condições do

ensaio; se é necessária resistência à chama e qual o grau de exigência; qual a dureza pretendida; qual a cor desejada e entre outros. [28]

A borracha base utilizada foi a Paracryl (NBR3350) fornecida pela empresa Paratec. Posteriormente, a Atlanta Steps tratou a borracha base com aditivos em proporções não divulgadas por se tratar de um interesse comercial. Os resultados dos testes com a borracha produzida estão apresentados na

**Figura 19.** A primeira amostra de borracha (B1) foi usada nos testes da série de compósitos realizados para estudar o efeito de pigmentação nas propriedades mecânicas e a segunda amostra de borracha (B2) foi usada no estudo do efeito da variação granulométrica e o efeito da quantidade de couro incorporada (phr) nas propriedades mecânicas, bem como adição de agente compatibilizante resina acrílica.

Acredita-se, que os resultados aqui demonstrados, apesar de tratarem da mesma borracha base são ligeiramente diferentes por terem sido preparadas em datas diferentes e, portanto, bateladas distintas.

A **Tabela 5** apresenta a norma e especificação para solados de uso diário.

**Tabela 5** – Norma e especificação para solas de calçado de uso diário..

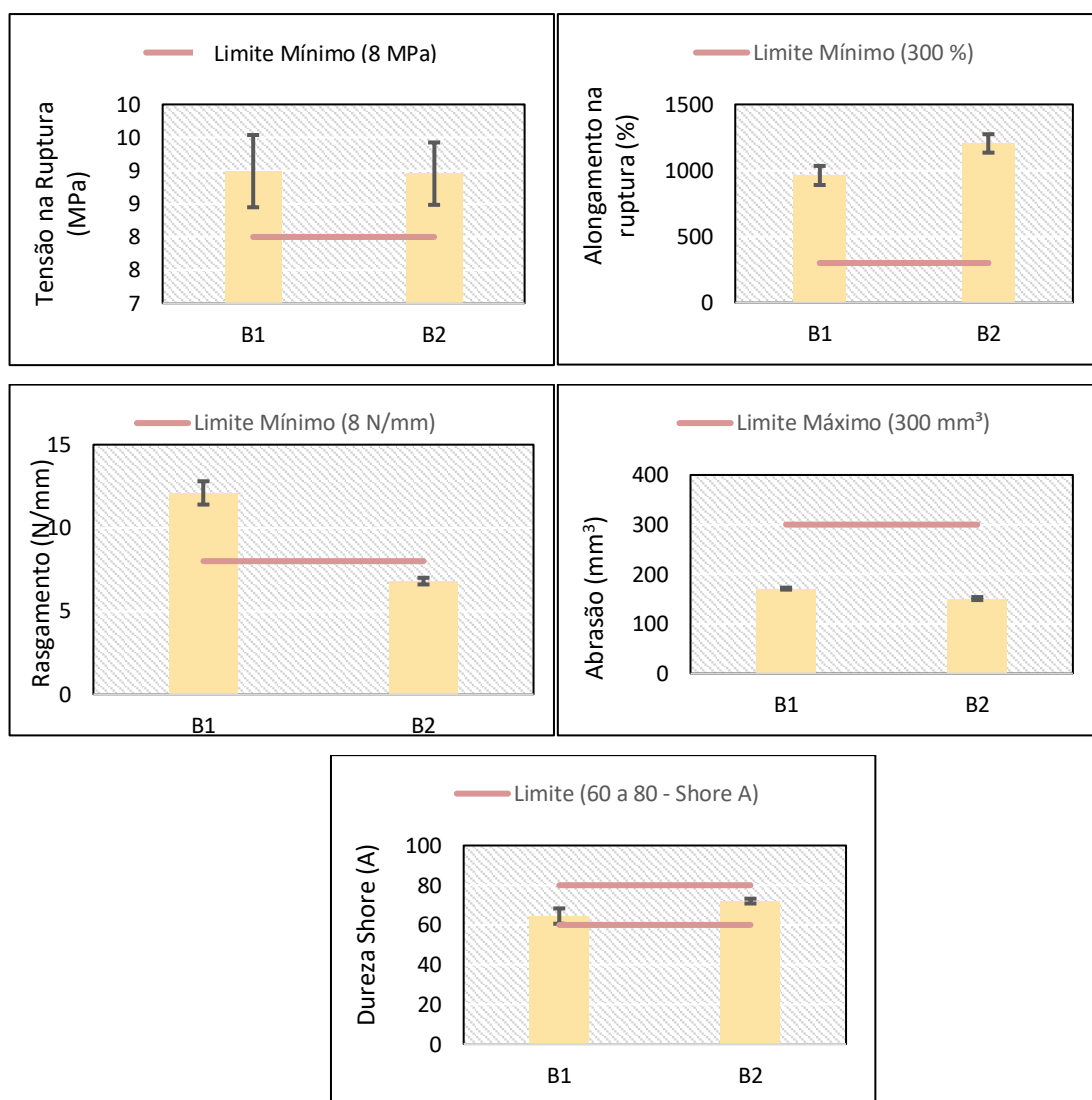
Propriedade	Dureza Shore A	Abrasão mm <sup>3</sup>	Rasgament o N/mm	Tensão na Ruptura Mpa	Alongamento na Ruptura %
<b>Norma</b>	ISSO 868:2003	ISSO 12770:1999	ISSO 20872:2001	ISSO 22654:2001	ISSO 22654:2001
<b>Especificação</b>	60 a 80	Máx. 300	Mín. 8	Mín. 8	Mín. 300

Fonte: Adaptado de [29]

Os dados demonstram que a borracha B2, formulada pela Atlanta Steps, não atingiu o requisito mínimo de 8 N/mm para resistência ao rasgamento. Contudo, o valor deste parâmetro pode ser flexível podendo esta ser utilizada sem comprometer os resultados do estudo do efeito do desenvolvimento dos compósitos. [3] Os parâmetros restantes encontram-se dentro das especificações para solas apresentadas na **Tabela 5**.



**Figura 19** - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 para a série de compósitos produzidos para avaliar efeitos de pigmentação nas propriedades mecânicas (B1) e para série de estudo do efeito das variações granulométricas e phr nas propriedades mecânicas (B2).

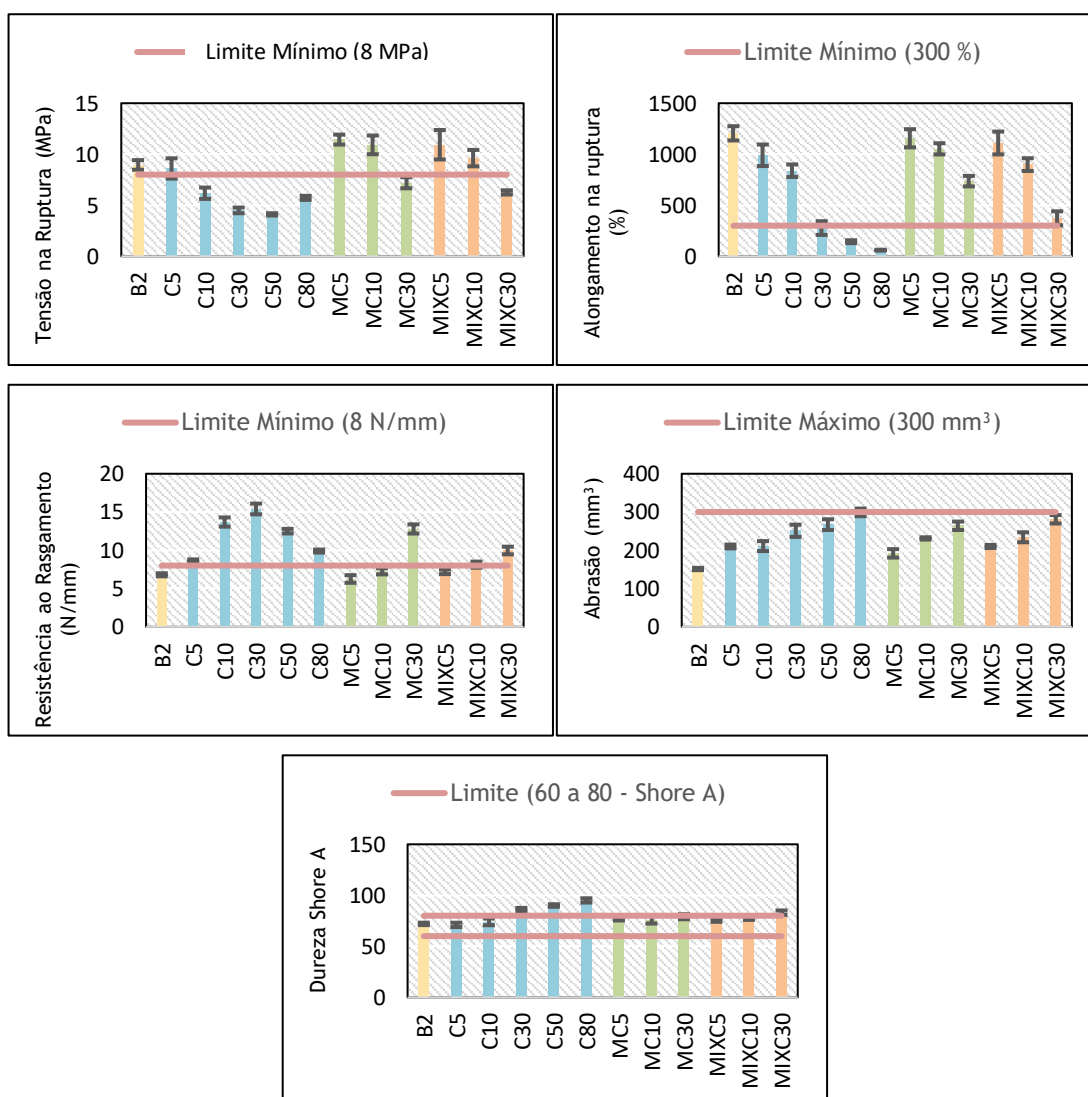


Fonte: Elaboração própria.

## 5.3 COMPÓSITOS DE COURO CURTIDO AO CROMO COM BORRACHA NBR3350

### 5.3.1 COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS

**Figura 20** - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B2), para a série de compósitos de couro milimétrico com 5 (C5), 10 (C10), 30 (C30), 50 (C50) e 80 (C80) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico com 5 (MC5), 10 (MC10) e 30 (MC30) phr e para a série de compósitos em mix (80 % couro micrométrico e 20 % couro milimétrico) com 5 (MIXC5), 10 (MIXC10) e 30 (MIXC30) phr a fim de avaliar o efeito das variações granulométricas e quantidade de phr nas propriedades mecânicas.



Fonte: Elaboração própria.

Os gráficos da **Figura 20** apresentam os resultados para os compósitos produzidos com couro milimétrico, micrométrico e para o mix de granulometria (80 %  $\mu\text{m}$  e 20 % mm).

O estudo da tensão na ruptura para os compósitos com couro milimétrico mostra que para incorporações superiores a 5 phr não foi cumprido o requisito mínimo de 8 MPa para solas de uso diário. Os valores deste parâmetro diminuem com o aumento do teor de carga de couro, variando em 54 % quando comparado com o padrão (B2). Contudo, observa-se também um provável ponto fora da curva para o teor de carga de 80 phr que pode ser possivelmente explicado em base a qualidade da distribuição das fibras de couro na matriz polimérica, levando ao rompimento do compósito de maneira diferente. Naturalmente, espera-se que para este tipo de compósito o aumento de carga gere resultados inferiores, pois é maior a possibilidade de vazios, se a adesão entre as fases não for adequada.

O aumento da incorporação em fibras leva a uma diminuição da área superficial de contato com matriz polimérica. Ainda, o aumento acaba impedindo uma boa interação entre o couro e a borracha devido as características físico-químicas das fases presentes, originando, assim, espaços vazios que depois coalesceram sob a ação da força de tensão aplicada. Para além disso, com o aumento da incorporação, há mais couro presente e a interação entre moléculas de colágeno do couro acaba por ser mais forte do que a interação entre o colágeno e o copolímero, o que ocasionou a formação dos aglomerados (heterogeneidades) no compósito e, consequentemente, mais vazios, piorando as propriedades mecânicas. [27]

A análise com compósitos de couro micronizado, apresenta resultados satisfatórios até incorporações de 10 phr (MC10). Os dados possuem um máximo para os corpos de provas de MC5 com um incremento de 28 % em relação ao obtido para B2. Contudo, vale ressaltar que para 30 phr (MC30) o valor fica somente 3 % abaixo do limite, quando contabilizado o desvio positivo, indicando que o limite de incorporação para aplicação em solas está próximo de 30 phr. A melhoria da tensão na ruptura para compósitos com

couro micronizado explica-se pela melhor distribuição do pó na matriz polimérica, reduzindo vazios e a possibilidade de fratura nas interfaces com as fibras, esses resultados foram observados no MEV, apresentado na seção 5.5.. A combinação das granulometrias em compósitos mix foi feita sobretudo com o objetivo de melhorar a resistência ao rasgamento e apresentou valores intermediários e mais próximos aos obtidos com o micrométrico, como seria de esperar uma vez que se utilizou 80 % de couro micrométrico e 20 % de milimétrico.

Os resultados obtidos para alongamento na ruptura seguem as razões explicitadas para o ensaio de tensão na ruptura. Contudo, a aceitação dos valores é melhor uma vez que para todas as granulometrias testadas têm-se compósitos acima do limite mínimo para solas (300 %) até incorporações de 30 phr (C30, MC30 e MIXC30). Para estes compósitos observa-se, também, que as diferenças entre o alongamento na ruptura quando comparado B2 com C30, MC30, MIXC30 foi de 77 %, 39 % e 69 %, respectivamente. Portanto, fica evidente que os compósitos micrométricos apresentaram os melhores resultados. Ainda, observa-se que MC30 poderia perder 145 % e o MIXC30 25 % do seu poder de alongamento mantendo-se, ainda, acima do limite mínimo.

Os dados obtidos para a resistência ao rasgamento demonstram melhores resultados para os compósitos com couro milimétrico. O valor cresce conforme o aumento de incorporação, sendo o seu valor máximo com 30 phr (C30), a partir desta incorporação verificou-se um decréscimo nos valores desse parâmetro, possivelmente devido à tendência do couro de se aglomerar não se ligando convenientemente à matriz da borracha. O aumento até os 30 phr ocorre devido à natureza fibrosa do couro que efetivamente impede o crescimento da rachadura do corpo de prova. Contudo, o limite faz-se presente em razão da saturação da matriz polimérica com couro, tornando-o quebradiço. O valor máximo de resistência ao rasgamento, em C30, supera o valor obtido para B2 em 127 %. Os efeitos gerados com o aumento de incorporação são observados mais lentamente no caso dos compósitos micrométricos e com mistura de granulometrias pois o efeito das fibras é

inexistente ou muito baixo, o que fez com que os compósitos atingissem o limite mínimo para solas (8 N/mm) apenas a partir dos 30 phr de carga de material de couro.

Ao avaliar a abrasão, nota-se que o limite máximo de 300 mm<sup>3</sup> para solas é atingido ligeiramente mais facilmente com compósitos com partículas micrométricas. Para uma mesma incorporação (30 phr) os valores obtidos foram de 251 ± 16 mm<sup>3</sup>, 264 ± 11 mm<sup>3</sup> e 281 ± 11 mm<sup>3</sup> para C30, MC30 e MIXC30, respectivamente. Ainda, observa-se que nos compósitos milimétricos o limite só foi atingido para incorporação de 80 phr, com 299 ± 10 mm<sup>3</sup>. Este fato indica que a presença de partículas micrométricas promove uma alteração do estado rígido das fibras do couro, levando a uma abrasão do compósito facilitada.

Os resultados de dureza demonstram que até incorporações de 30 phr todos os tipos de granulometrias testadas se encontram dentro dos limites para solas, entre 60 e 80 Shore A. Acima dos 30 phr os valores ultrapassam o limite superior devido à rigidez do couro quando comparada com o da borracha e também à estrutura fibrosa do couro.

Sendo assim, o aumento da abrasão, aumento da resistência ao rasgamento, aumento da dureza, redução da tensão e alongamento na ruptura com o aumento da adição de couro podem ser explicados pela granulometria do couro, quantidade de couro e pela baixa adesão entre as fibras e a matriz, o que resultou na formação de espaços vazios. O material de couro utilizado nos compósitos após a etapa de moagem apresentou, principalmente, grânulos e aglomerados de fibra, e quanto menor o tamanho, maior o efeito de reforço, exceto para a resistência ao rasgamento.

Com isso, observou-se que os compósitos que suprem todos os requisitos para solas de uso diário são os com incorporações até 5 phr (C5) para compósitos com couro milimétrico, até 10 phr (MC10) para compósitos com couro micrométrico, considerando o desvio positivo para os dados de resistência ao rasgamento e até 10 phr (MIXC10) para compósitos com mistura de couro milimétrico e micrométrico.

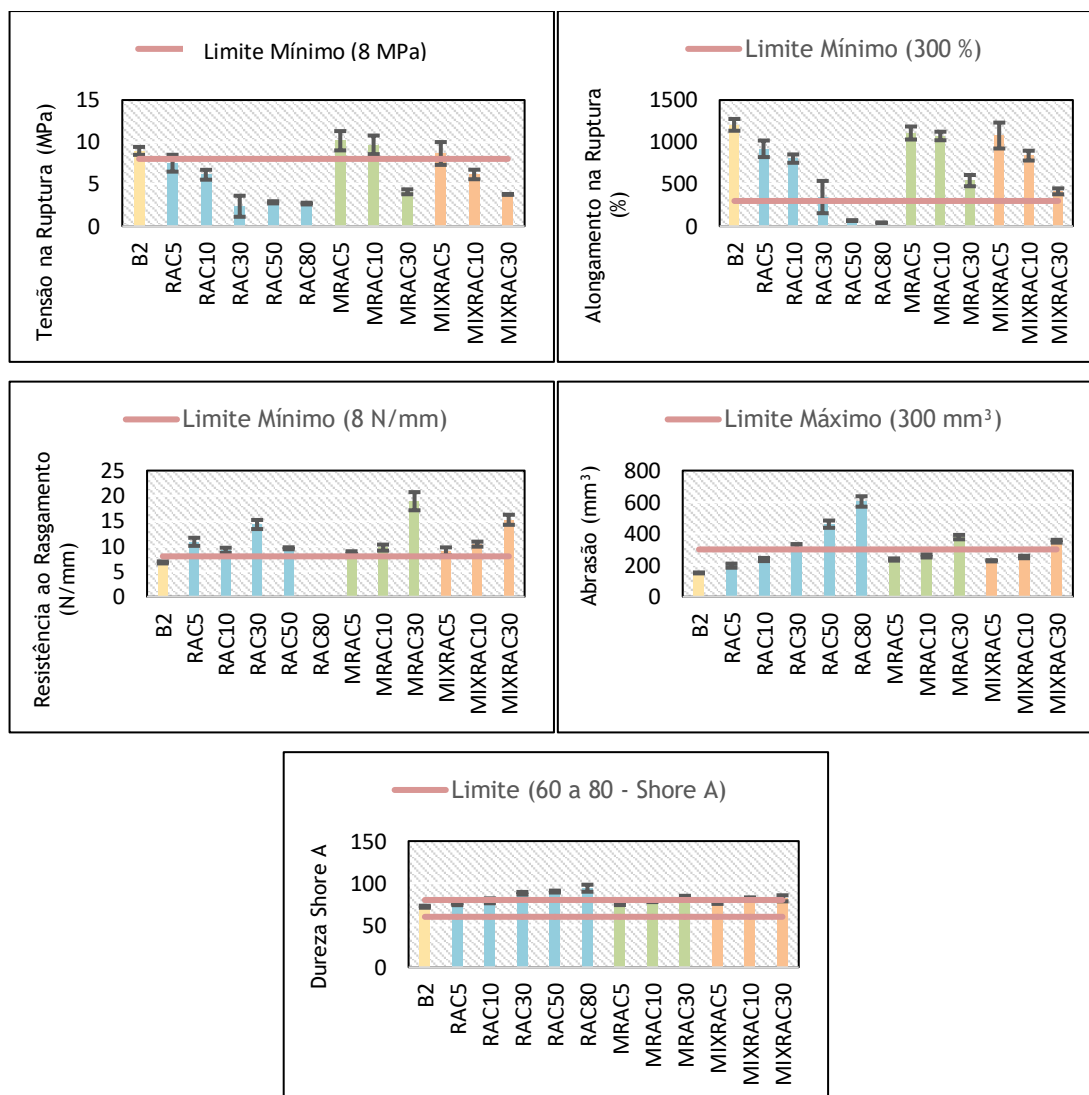
Para entressolas, que fica entre a sola e a palmilha, só é necessário cumprir requisitos para tensão na ruptura, alongamento na ruptura e dureza por não estarem em contato com o meio externo. As especificações são as mesmas utilizadas para solas. Sendo assim, as formulações que suprem os limites para estas três propriedades mecânicas são aquelas com carga até 5 phr (C5) de couro milimétrico, até 30 phr (MC30) de couro micrométrico e até 10 phr (MIXC10) para a mistura de couro (80 %  $\mu\text{m}$  e 20 % mm).

Em palmilhas, os compósitos podem ser aplicados por serem materiais sem grandes exigências mecânicas. [30]

### **5.3.2 COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO FUNCIONALIZADO COM RESINA ACRÍLICA EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS**

Os gráficos da **Figura 21** apresentam os resultados para os compósitos produzidos com couro milimétrico, micrométrico e para o mix de milimétrico e micrométrico na proporção de 1:4, funcionalizados com resina acrílica. Ao utilizar resina acrílica, esperava-se que houvesse melhora na afinidade entre o couro e a matriz polimérica por ser hidrofóbica como a borracha. Além disso, a resina acrílica torna o couro mais frágil, facilitando a moagem.

**Figura 21** - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B2), para a série de compósitos de couro milimétrico funcionalizado com resina acrílica com 5 (RAC5), 10 (RAC10), 30 (RAC30), 50 (RAC50) e 80 (RAC80) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico funcionalizado com resina acrílica com 5 (MRAC5), 10 (MRAC10) e 30 (MRAC30) phr e para a série de compósitos em mix (80 % couro micrométrico e 20 % couro milimétrico) funcionalizado com resina acrílica com 5 (MIXRAC5), 10 (MIXRAC10) e 30 (MIXRAC30) phr a fim de avaliar o efeito das variações granulométricas e quantidade de phr nas propriedades mecânicas



. Fonte: Elaboração própria.

Os resultados apresentados na **Figura 21**, representam compósitos com as mesmas quantidades de cargas e granulometrias semelhantes às utilizadas nos compósitos da **Figura 20**. Os dados demonstram que a modificação do couro pela resina acrílica acentuou todos os efeitos

observados na **Figura 20**. Indicando, de maneira geral, efeito negativo nas propriedades mecânicas.

Para tensão na ruptura, os compósitos milimétricos, e aqueles com a mistura de granulometrias, apenas conseguiram suprir o limite mínimo de 8 MPa para 5 phr (RAC5 e MIXRAC5). Já para micrométricos foi possível obter compósitos acima do limite mínimo até 10 phr. Comparando a carga máxima aceitável neste parâmetro com os compósitos de mesmo teor de couro, observa-se que houve uma queda de 13 % em relação ao compósito com couro milimétrico com 5 phr, 12 % em relação ao compósito com couro micrométrico com 10 phr e 21 % em relação ao compósito com couro em mistura de granulometrias.

O ensaio de alongamento na ruptura demonstra que os únicos compósitos que não atingiram o limite mínimo de 300 % foram RAC50 e RAC80, 50 phr e 80 phr respectivamente. Comparativamente ao gráfico de alongamento na ruptura da **Figura 20**, nota-se que, para o mesmo teor máximo possível, houve uma diminuição de alongamento para o micronizado (MRAC30) em 26 %, um aumento no alongamento em 25 % para o milimétrico (RAC30) e, 11 % para o mix (MIXRAC30).

Na avaliação da resistência ao rasgamento da **Figura 21**, todos os compósitos analisados mostraram valores acima do limite mínimo de 8 N/mm e melhores do que os da borracha B2. Sendo assim, a presença da resina acrílica atuou como reforço ao rasgamento. Ainda, é válido dizer que, como nos compósitos sem resina acrílica, houve um máximo de carga (30 phr) em que se continuava a ter aumento nos valores deste parâmetro. É provável que o efeito não tenha acontecido nos compósitos micrométricos e com mistura, pois não foram produzidos compósitos com mais de 30 phr. Por último, destaca-se que não há valores para RAC80, pois os corpos de provas partiram ao serem colocados nas garras do dinamômetro.

Os estudos de abrasão mostram que a resina acrílica afeta bruscamente a resistência à abrasão visto que para amostra RAC50 e RAC80 obteve-se valores de  $460 \pm 23 \text{ mm}^3$  e  $604 \pm 33 \text{ mm}^3$  e o limite é de  $300 \text{ mm}^3$ .



Para os mesmos teores de carga, 50 phr e 80 phr, sem resina acrílica, obteve-se  $267 \pm 14 \text{ mm}^3$  e  $299 \pm 10 \text{ mm}^3$ , respectivamente.

O ensaio de dureza não apresentou grandes diferenças em relação ao apresentado para os compósitos sem resina acrílica. Foram viáveis incorporações de até 10 phr para todas as variações granulométricas.

A utilização da resina acrílica na formação dos compósitos com a borracha, poderá funcionar como material hidrofóbico ao entrar em contato com a matriz polimérica de B2, também hidrofóbica, por afinidade à temperatura utilizada durante o processo de vulcanização poderá se difundir e assim dificultar a vulcanização da borracha e, conseqüentemente, originar piores resultados mecânicos.

Deste modo, observou-se que os compósitos que atingem os requisitos para solas de uso diário são os com até 5 phr (RAC5) para compósitos com couro milimétrico funcionalizados com resina acrílica, até 10 phr (MRAC10) para compósitos com couro micrométrico funcionalizados com resina acrílica e até 5 phr (MIXRAC10) para compósitos com mistura de couro milimétrico e micrométrico funcionalizados com resina acrílica.

Para entressolas, os mesmos compósitos para solas de uso diário cumprem as especificações. Assim como nos compósitos sem resina acrílica, as palmilhas, podem ser produzidas com os mesmos compósitos por serem materiais sem grandes exigências mecânicas. [30]

### **5.3.3 COMPÓSITOS DE NBR3350 COM COURO ESCURO EM DIFERENTES GRANULOMETRIAS COM ADIÇÃO DE PIGMENTO**

Os gráficos da **Figura 22** apresentam os resultados para os compósitos produzidos com couro milimétrico e micrométrico com adição de óxido ferro como agente de pigmentação.

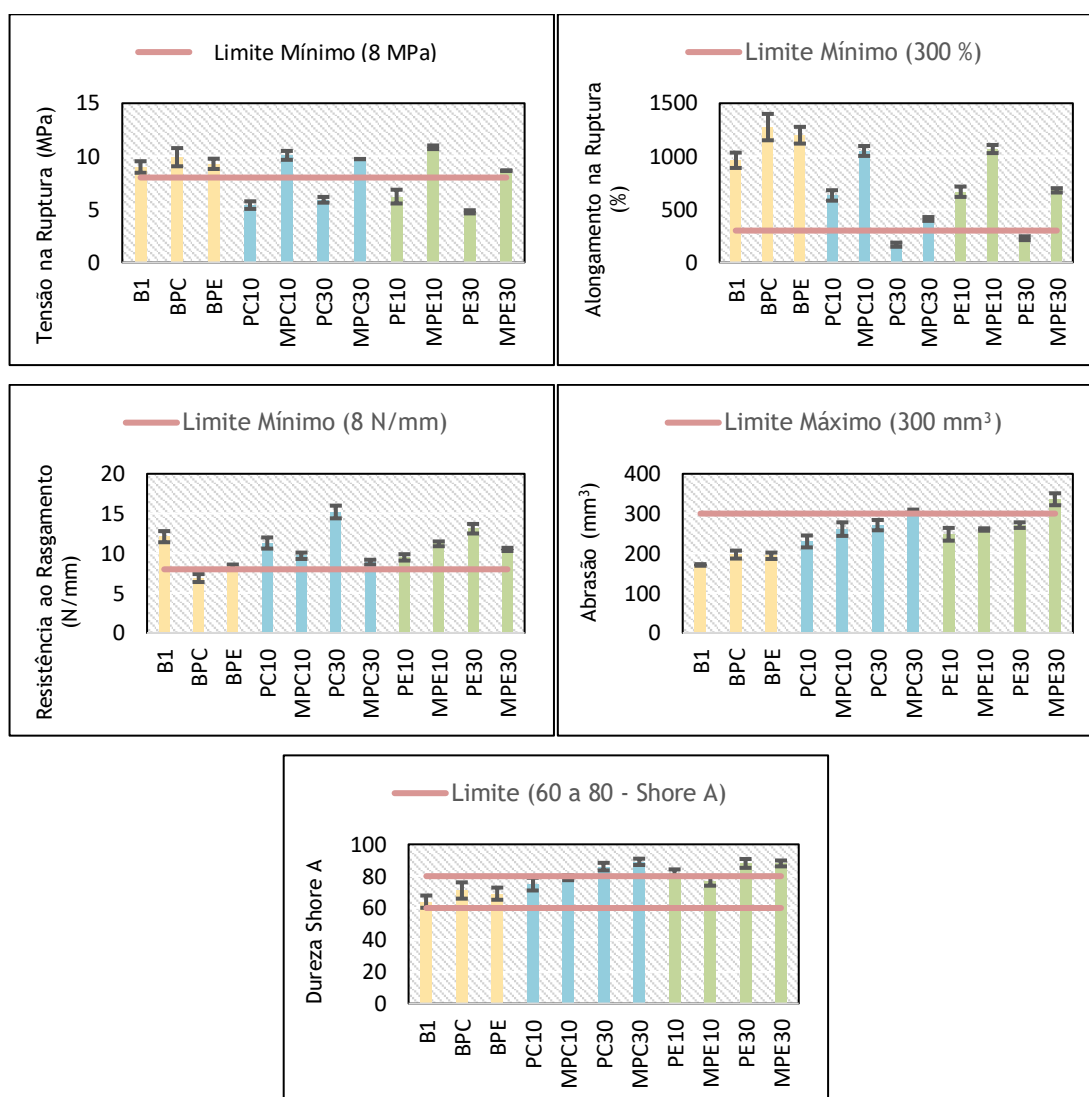
Após a análise dos resultados da **Figura 22**, nota-se, primeiramente, os efeitos da adição do pigmento claro (óxido de ferro amarelo) e pigmento escuro (óxido de ferro vermelho) em B1 (NBR3350 sem incorporação de couro). A adição dos pigmentos obtendo BPC e BPE, resultou num aumento

da tensão na ruptura de 10 % e 3 % em relação aos valores obtidos para B1, respectivamente. Em relação ao alongamento na ruptura o impacto foi 32 % e 25 % a mais, respectivamente, também em relação aos valores para B1. Ao estudar a resistência ao rasgamento houve uma diminuição em 43 % para BPC e 31 % para BPE. Os resultados de abrasão mostram menor resistência, 15 % a menos para BPC e em 13 % a menos para BPE. Por último, os efeitos na dureza demonstram um aumento em 11 % para BPC e 8 % para BPE. Os efeitos observados ocorrem, provavelmente, devido à utilização de pigmentos metálicos e por estarem em pó, sendo facilmente integráveis à matriz polimérica da borracha. As diferenças obtidas entre as borrachas com pigmento claro e escuro se deve, possivelmente, pois ao utilizar o pigmento escuro, o funcionário da Atlanta Steps adicionou cerca de 0,5 g de um outro óxido metálico de coloração escura a fim de potencializar o efeito de tingimento.

Ao estudar os parâmetros para os compósitos milimétricos e micrométricos, pode ser realizada uma análise análoga com os gráficos da **Figura 20**. As análises não podem ser diretamente comparadas por terem sido feitas com borrachas preparadas em diferentes datas.

Além dos dados apresentados na **Figura 22**, foi realizado um padrão sem pigmento para uma incorporação de 10 phr com couro micrométrico. Os resultados comparativos entre MPC10, MPE10 e este compósito indicam que basicamente não há alteração entre os valores obtidos para tensão e alongamento na ruptura quando se pigmenta o compósito, mas houve aumento de resistência ao rasgamento em 15 % para MPC10 e 33 % MPE10 e houve um aumento nos resultados de abrasão em 18 % para MPC10 e 18 % para MPE10.

**Figura 22** - Dados de Tensão na Ruptura, Alongamento na Ruptura, Rasgamento, Abrasão e Dureza para borracha base NBR3350 (B1), para borracha base NBR3350 com pigmento claro (BPC) e com pigmento escuro (BPE), para a série de compósitos de couro milimétrico com pigmento claro com 10 (PC10), 30 (PC30) phr, para série de couro milimétrico com pigmento escuro com 10 (PE10), 30 (PE30) phr, para a série de compósitos de couro micrométrico com pigmento claro com 10 (MPC10) e 30 (MPC30) phr e para a série de compósitos de couro micrométrico com pigmento escuro com 10 (MPE10) e 30 (MPE30) phr a fim de avaliar para avaliar efeitos de pigmentação nas propriedades mecânicas.



Fonte: Elaboração própria.

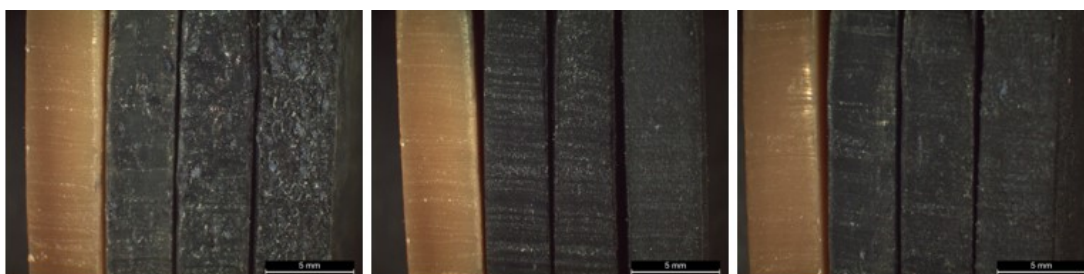
## 5.4 ANÁLISE MACROSCÓPICA DOS COMPÓSITOS

Em uma análise a olho nu, é possível observar que em compósitos com couro milimétrico, as fibras são visíveis e, portanto, alteram a estética do material. Essa característica pode ser útil dependendo dos intuitos da indústria da moda. Em razão disto, foram analisados os efeitos do couro nas suas várias formas. Ainda pensando nos interesses de mercado, fez-se um estudo acerca da facilidade de pigmentação dos compósitos desenvolvidos.

O ensaio realizado com o microscópio ótico (MO), ZEISS Stemi 2000, permite observar os efeitos das adições de couros nas diferentes granulometrias, bem como o efeito do agente de pigmentação.

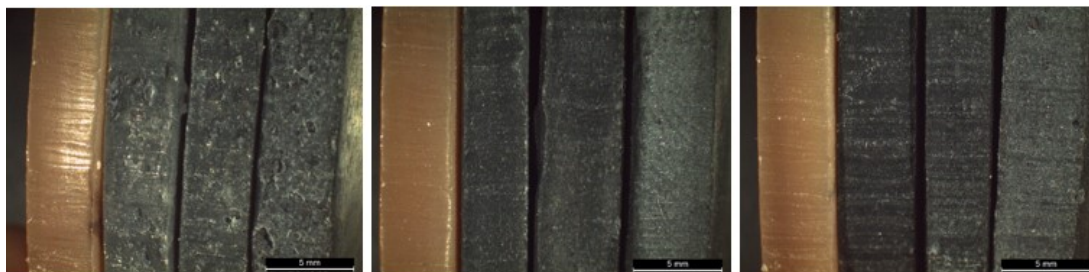
Na **Figura 23** e **Figura 24** observa-se que, quando analisados individualmente, percebe-se nos compósitos com couro milimétrico a presença de fibras. Já os compósitos com couro micronizado, a superfície apresenta uma textura semelhante à da borracha. Este efeito também é observado nas misturas realizadas, muito provavelmente devido à baixa concentração de couro milimétrico, apenas 20 %. Ao analisar os efeitos da presença de resina acrílica, nota-se que para os mesmos teores, visualmente, não há alterações consideráveis entre os compósitos desenvolvidos com resina acrílica e os realizados com apenas couro. Ainda, das imagens, constata-se que os compósitos adquirem a coloração do couro utilizado.

**Figura 23** - Imagens obtidas no MO para incorporação de 0 phr, 5 phr, 10 phr, 30 phr para couro escuro milimétrico (esq.); couro escuro micrométrico (centro); e couro escuro mix (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) (dir.)



Fonte: Elaboração própria.

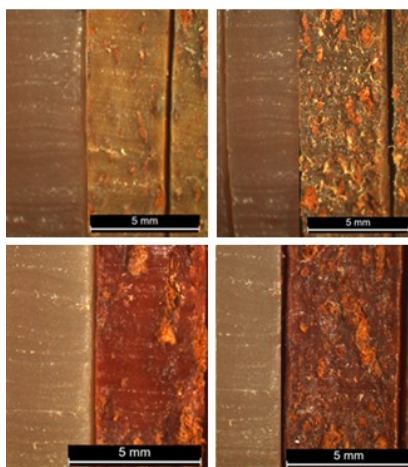
**Figura 24** - Imagens obtidas no MO para incorporação de 0 phr, 5 phr, 10 phr, 30 phr para couro escuro milimétrico com resina acrílica (esq.); couro escuro micrométrico com resina acrílica (centro); e couro escuro mix com resina acrílica (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) (dir.)



Fonte: Elaboração própria.

Na **Figura 25**, observa-se compósitos desenvolvidos com couro claro, diferentemente do couro utilizado nas **Figura 23** e **Figura 24**. A imagem macroscópica do compósito com couro claro permite visualizar as fibras do couro claro utilizado no fabrico do compósito. Além disso, é possível observar que mesmo após a adição do couro claro, o que confere ao compósito a cor do couro, foi possível alterar a coloração do compósito por meio de agentes de pigmentação claro (óxido de ferro amarelo) e escuro (óxido de ferro vermelho), mesmo para incorporações mais altas como 30 phr.

**Figura 25** - Imagens obtidas no MO para couro claro milimétrico com pigmento claro e 10 phr de incorporação (sup. esq.; couro claro milimétrico com pigmento claro e 30 phr de incorporação (sup. dir.); couro claro milimétrico com pigmento escuro e 10 phr de incorporação (inf. esq.); e couro claro milimétrico com pigmento escuro e 30 phr de incorporação (inf. dir.).



Fonte: Elaboração própria.

Este efeito de pigmentação positivo não foi possível quando utilizado couro escuro com os mesmos pigmentos. Os compósitos se mantiveram com a coloração azul escuro do couro. Na **Figura 26**, os três corpos de provas à direita ilustram o efeito da inserção de pigmento claro e escuro em compósitos com couro escuro em diferentes granulometrias. Na imagem, é possível observar os três corpos de provas à esquerda que são de borracha NBR sem adição de couro. O primeiro corpo de prova é de uma borracha NBR com pigmento claro (óxido de ferro amarelo); o segundo é de uma borracha NBR com pigmento escuro (óxido de ferro vermelho); e o terceiro é de uma borracha NBR original.

**Figura 26** - Ilustração do efeito da inserção de pigmento em compósitos com couro escuro (três corpos de provas à direita) em comparação com inserção de pigmento em NBR (três corpos de provas à esquerda).



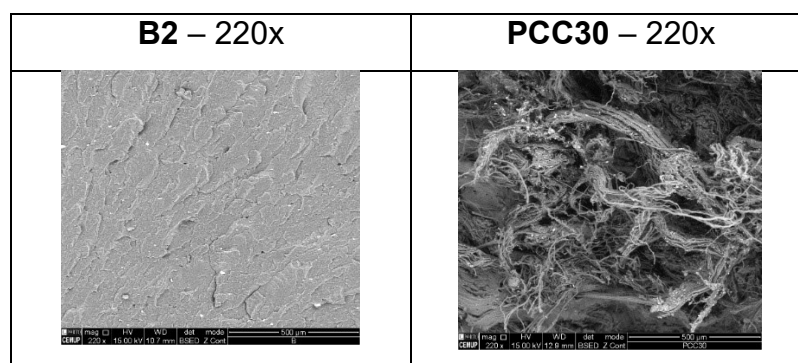
Fonte: Elaboração própria.

## 5.5 ANÁLISE MICROSCÓPICA DOS COMPÓSITOS

O ensaio realizado com MEV permite visualizar, com mais detalhe, a superfície de fratura criogênica dos compósitos. Dos resultados, foi possível observar a maneira como o couro, em suas diferentes granulometrias, se mistura à borracha; observar como a resina acrílica envolveu o couro e se dispersou no compósito; e, visualizar os grânulos de pigmentos utilizados em algumas amostras analisadas. Em razão de muitos compósitos terem sido submetidos a este estudo, os resultados apresentados são apenas os referentes à magnificação de 220x. Os resultados para 1000x estão no **Anexo C** e os resultados para 75x foram suprimidos por não permitirem avaliações consistentes.

A fotomicrografia B2 da **Figura 27**, realizada a um aumento de 220x, mostra a superfície de fratura de uma borracha NBR3350 utilizada como base durante os ensaios. Como esperado, ela é aparentemente uma fratura frágil e não se observa a presença de nenhum outro material na matriz polimérica. Para a imagem obtida da amostra PCC30, onde há 30 phr de couro escuro milimétrico, é visível a presença das fibras do couro e a presença de pontos brancos que, possivelmente, são os grãos do pigmento utilizado (óxido de ferro amarelo) e que não se dispersaram na matriz apropriadamente. Ainda, é possível observar que a interação entre as fibras e a borracha NBR3350 foi apenas física.

**Figura 27** - Imagens do MEV para superfície de fratura da borracha NBR (B2) e para compósito com 30 phr de couro claro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) (PCC30).



Fonte: Elaboração própria.

A análise das imagens do MEV da **Figura 28** pode ser feita comparando as fotomicrografias que estão alinhadas verticalmente, ou horizontalmente, a fim de estudar o efeito do aumento do teor de carga no compósito elastomérico e o efeito da dimensão da fase da carga, respectivamente.

A observação vertical demonstra saturação da matriz polimérica com o aumento da quantidade de couro introduzida. O efeito de saturação é mais visível para os compósitos com couro milimétrico, uma vez que devido ao comprimento das fibras há formação de grandes emaranhados que se concentram em “novelos”. Em algumas partes do compósito é possível ver que as fibras estão bem incorporadas e que possuem certo grau de

orientação. Estes novelos são responsáveis pela alta diminuição da tensão e alongamento na ruptura nos compósitos e pelo aumento dos valores de resistência ao rasgamento.

Estudos de MEV mostram que a fratura de um compósito reforçado com fibras curtas pode ser causada por ruptura de fibras ou descolamento das fibras. [31] No presente estudo, tanto a quebra de fibras quanto a descolagem das fibras também são observadas. Em geral, observa-se uma melhor ligação aparente entre a matriz quando os teores de cargas de fibras de couro são menores, contribuindo para explicar as melhores propriedades mecânicas nessa faixa de teor de carga.

É visível a presença de alguns vazios que, provavelmente, são advindos da remoção dos grânulos e/ou fibras durante a fratura em nitrogénio líquido ou por conta de voláteis emitidos do couro durante a vulcanização. [3]

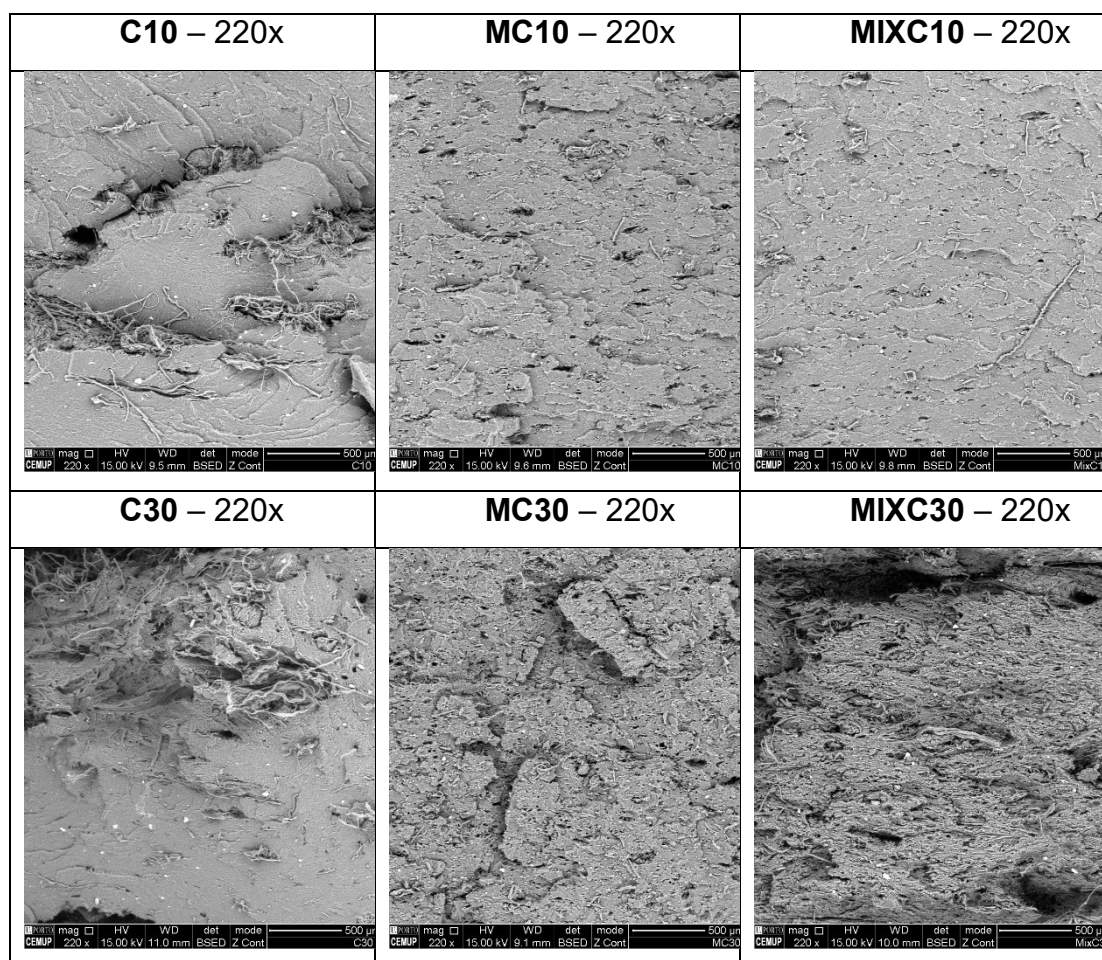
Os compósitos com couro micronizado mostram fotomicrografias de fratura parecidas com a da borracha NBR (B2) da **Figura 27**, especialmente para baixos teores de carga. Contudo, vale ressaltar que, mesmo com a utilização de material micronizado é possível observar algumas fibras, evidenciando a parcela que não foi devidamente micronizada.

A análise horizontal das micrografias evidencia o fato de haver melhor incorporação à matriz polimérica quando utilizado grânulos de menor tamanho. Os resultados das propriedades mecânicas evidenciam que há propriedades que melhoram e que pioram devido a esse fato.

Nas amostras com misturas de granulometrias, mesmo com pouca quantidade de couro milimétrico, 20 %, este foi responsável por mudar significativamente a superfície de fratura dos compósitos. A incorporação de 30 phr (MIXC30) demonstrou uma superfície que indica ter um grau considerável de orientação nas fibras do couro milimétrico, provavelmente devido à direção de aplicação da força aplicada para romper o compósito e/ou devido à preparação do compósito com o moinho de rolos laboratorial.



**Figura 28** - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico (C10 e C30, respectivamente), couro escuro micrométrico (MC10 e MC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) (MIXC10 e MIXC30, respectivamente).



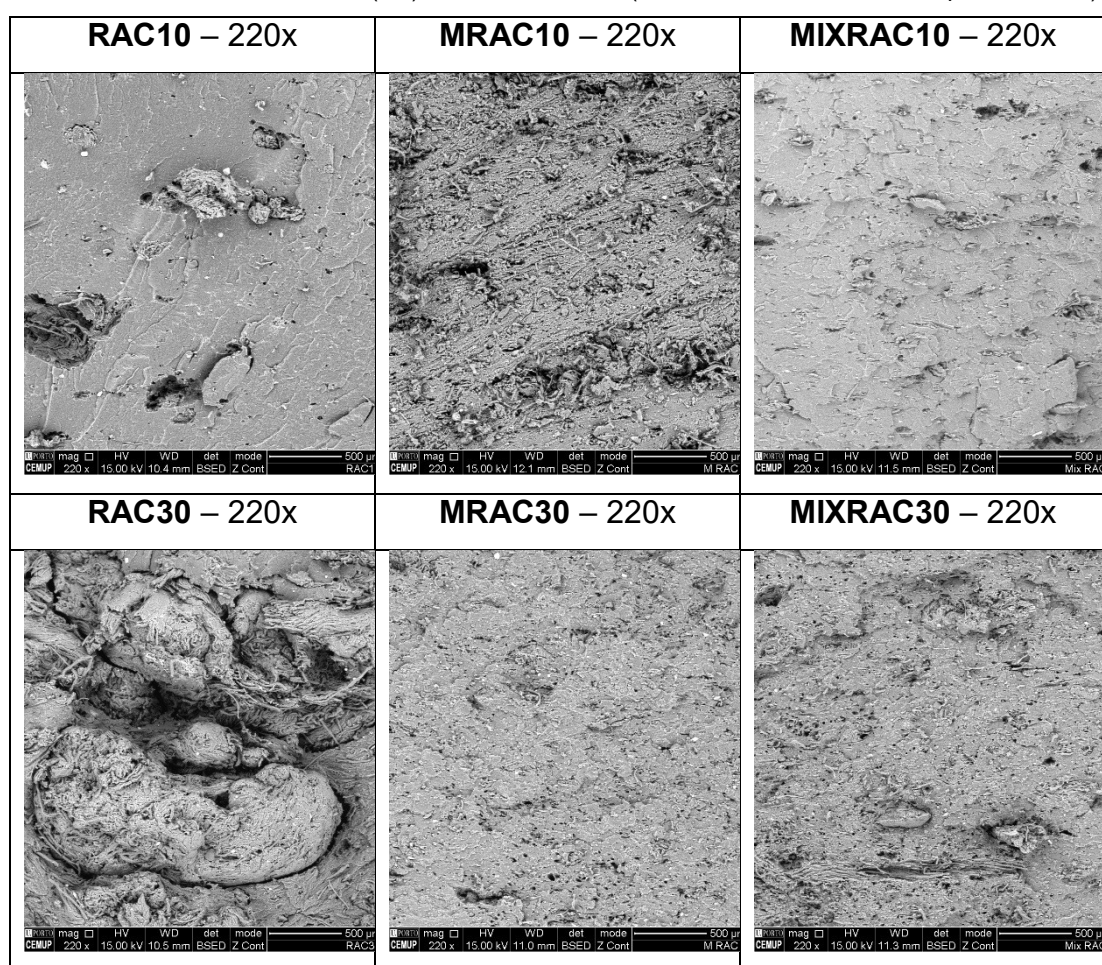
Fonte: Elaboração própria.

As fotomicrografias da **Figura 29** apresentam, assim como as da **Figura 28**, imagens que podem ser comparadas verticalmente ou horizontalmente, a fim de estudar o efeito do aumento do teor de carga e o efeito da dimensão do material incorporado, respectivamente.

Os resultados são análogos aos obtidos na **Figura 28** no que tange a presença de espaços vazios, fibras visíveis e efeito do aumento da quantidade de couro introduzido em sua respectiva granulometria. Contudo, pode-se observar que a resina acrílica funciona como agente responsável por unir as fibras e criar uma camada sobre elas encapsulando-as, fato facilmente visualizável na fotomicrografia da amostra RAC30 e que pode ser responsável

pelos maus resultados nos parâmetros mecânicos analisados. Sendo assim, não há evidências de reação química entre a matriz polimérica e a resina acrílica. Ainda, observa-se que algumas regiões não foram devidamente envolvidas por resina acrílica, o que possivelmente decorre do processo de mistura do couro e resina acrílica.

**Figura 29** - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico com resina acrílica (RAC10 e RAC30, respectivamente), couro escuro micrométrico com resina acrílica (MRAC10 e MRAC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) com resina acrílica (MIXRAC10 e MIXRAC30, respectivamente).



Fonte: Elaboração própria.

## 6 CONCLUSÃO

Após a análise das propriedades mecânicas efetuadas aos compósitos a base de couro e borracha, obtidos com resíduos de couro provenientes da indústria do calçado, pode-se concluir que é viável utilizar estes resíduos sob a forma de compósitos com borracha NBR para aplicações em solas, entressolas e palmilhas do calçado de uso diário.

Devido ao desempenho observado nas propriedades mecânicas analisadas, percebeu-se que as aplicações citadas não podem ser realizadas com todas as granulometrias de couro e/ou quantidade (phr) testadas devido à dificuldade de interação entre o material hidrofílico (couro) e o hidrofóbico (borracha).

No entanto, foram obtidos compósitos aceitáveis para aplicação em solas com teores de carga de até 5 phr usando couro milimétrico, até 10 phr com couro micrométrico e até 10 phr com uma mistura de duas granulometrias de couro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico). Para entressolas as incorporações que suprem os limites são as que possuem até 5 phr com couro milimétrico, até 30 phr com couro micrométrico e até 10 phr com mistura de couro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico). Nas palmilhas, as incorporações não sofrem grandes restrições por serem materiais sem grandes exigências mecânicas. Estes dados indicam que o couro na forma de pó permite maior incorporação. No entanto, seria necessário avaliar economicamente a viabilidade de introduzir essa operação lenta no processo.

O estudo das propriedades mecânicas revelou que o aumento da abrasão, aumento da resistência ao rasgamento, aumento da dureza, redução da tensão na ruptura e a redução do alongamento na ruptura com o aumento da adição de couro podem ser explicados pelo tamanho da fase dispersa de couro, quantidade de couro e pela baixa adesão entre couro em fibras e a matriz, o que resultou na formação de espaços vazios. Ao utilizar grânulos menores o efeito é oposto, atuando como reforço e ocupando os vazios, melhorando algumas propriedades mecânicas.

Com a finalidade de melhorar a afinidade entre o couro e a matriz polimérica, foram realizados compósitos com resina acrílica como agente compatibilizante do couro. Contrariamente ao esperado, a resina acrílica, de modo geral, apresentou um efeito negativo nas propriedades mecânicas dos compósitos. Acredita-se que por ser um material hidrofóbico, a resina acrílica, quando em contato com a NBR3350, também hidrofóbica, se difundiu na matriz polimérica por afinidade. Ainda, crê-se que a resina acrílica afetou o processo de vulcanização da borracha, piorando os resultados mecânicos.

A utilização da resina acrílica também foi uma alternativa interessante por promover velocidade de moagem, por fragilizar o couro. O tempo de moagem foi cerca de três vezes menor do que o da moagem de couro comum no moinho de anéis vibratórios Retsch RS1. Apesar dos efeitos negativos da resina acrílica nas propriedades mecânicas ainda foi possível obter compósitos que atingem as especificações para solas, entressolas e palmilhas de uso diário.

É possível produzir solas e entressolas de uso diário com até 5 phr para compósitos com couro milimétrico funcionalizados com resina acrílica, até 10 phr para compósitos com couro micrométrico funcionalizados com resina acrílica e até 5 phr para compósitos com mistura de couro (80 % micrométrico e 20 % milimétrico) funcionalizados com resina acrílica.

Dos estudos desenvolvidos para avaliar a possibilidade de pigmentação dos compósitos observou-se que, quando utilizado couro de coloração clara, é possível tingir o compósito com pigmentos claros ou escuros obtendo um compósito de acordo com a cor utilizada. Esta constatação pode ser útil do ponto de vista comercial. A avaliação das propriedades mecânicas em borrachas tingidas com pigmento claro ou escuro, isentas de couro demonstrou que a adição dos pigmentos aumenta a tensão na ruptura, reduz o alongamento na ruptura, diminui a resistência ao rasgamento, aumenta os valores de abrasão e aumenta da dureza. Os efeitos observados ocorrem, provavelmente, devido aos pigmentos serem metálicos e por estarem em pó, sendo facilmente integráveis à matriz polimérica da borracha.

Inicialmente, tinha-se a intenção de produzir compósitos com incorporações de até 80 phr para todos os níveis de granulometrias e para o estudo com resina acrílica como compatibilizante. Contudo, devido à alta demanda do moinho de anéis vibratórios Retsch RS1 houve uma falha no equipamento, impossibilitando que fossem produzidos compósitos com couro em granulometria micrométrica acima de 30 phr. Além disso, a escassez de tempo para o presente trabalho impediu que o equipamento fosse reparado a tempo.

Outro ponto a destacar é que o fato de não se ter conhecimentos específicos sobre o processo de formulação da borracha produzida pela Atlanta Steps, deu origem a duas borrachas com valores de propriedades mecânicas distintos, inviabilizando uma comparação direta com os dados obtidos para testes realizados em datas diferentes. Em etapas futuras, é importante definir, mesmo que de maneira confidencial, por haver interesse comercial, uma formulação com quantidades e tempos de preparo rigorosos. Apesar disto, de acordo com o Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP), mesmo com uma das borrachas não cumprindo o parâmetro de resistência ao rasgamento, os dados apresentados possuem validade científica e podem auxiliar em pesquisas futuras.

## 7 TRABALHOS FUTUROS

Futuramente, poderão ser estudadas alternativas ao processo de fragilização do couro, a fim de facilitar o processo de obtenção de granulometria micrométrica. Como passo inicial, sugere-se o estudo da viabilidade de micronização com agente criogénico. Após a identificação do melhor procedimento, é interessante investir em incorporações maiores para partículas micrométricas do couro.

Outra abordagem poderá ser a utilização de outro agente compatibilizante entre o couro e a matriz polimérica. Em um primeiro momento, indica-se que aperfeiçoem os estudos de compósitos com silanos, por promoverem a interação entre o couro e a borracha. Com a finalidade de fragilizar o couro, e deste modo facilitar a moagem, pode-se avaliar uma proporção ótima de resina acrílica a ser adicionada já que é um material de baixo custo e promover a fragilidade com excelência.

É interessante, também, que se estude qual o tipo e qual a formulação de borracha mais apropriada a este tipo de couro.

Por último, é válido realizar os estudos apresentados em *scale-up* a fim de verificar a reprodutibilidade dos processos em escala industrial.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Direção - Geral das Atividades Económicas, “Sinopse: Indústrias do Couro e do Calçado,” 2017.
- [2] Banco de Portugal, “Análise Setorial da Indústria do Calçado,” Departamento de Estatística, Lisboa, 2018.
- [3] M. J. Ferreira e M. F. Almeida, “Recycling of leather waste containing chromium - A review,” em *Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*, Nova Publishers, Series: Chemical Engineering Methods and Technology, p. Chapter 10.
- [4] A. M. M. e. a. Santos, “Panorama do Setor de Couro no Brasil,” BNDES Setorial, Rio de Janeiro, 2002.
- [5] A. Marques da Cunha, B. Freire Bertasso, R. Dias de Araújo, C. H. Mello e J. L. Ferreira Boeira, “Relatório de Acompanhamento Setorial Couro e Calçados,” ABDI, Campinas, 2009.
- [6] APICCAPS, “Facts & Numbers 2018 - Portugues Shoes,” 2018.
- [7] ABICALÇADOS, “Relatório Setorial,” Associação Brasileira das Indústrias de Calçados, 2018. [Online]. Available: <http://abicalcados.com.br/relatorios/>. [Acesso em 29 Maio 2019].
- [8] SEBRAE - Serviço de Apoio às Micro e Pequenas Empresas , “Estudo de Mercado: Indústria Couro e Calçados,” Bahia, 2017.
- [9] P. M. Cadete Ferrão e L. Pinheiro, “Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020,” Lisboa, 2011.
- [10] “História do Curtume,” CTIC, [Online]. Available: <http://www.ctic.pt/index.php/pt/ctic/curtumes-menu/historia-do-curtume>. [Acesso em 12 Maio 2019].
- [11] Curtumes Aveneda , “PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE CURTUMES: Aveneda, lda.,” [Online]. Available: <http://www.aveneda.com/index.php/pt/fabrico>. [Acesso em 29 Maio 2019].
- [12] CTIC, “Definição das principais áreas de inovação sectoris - sector dos curtumes,” 2010.

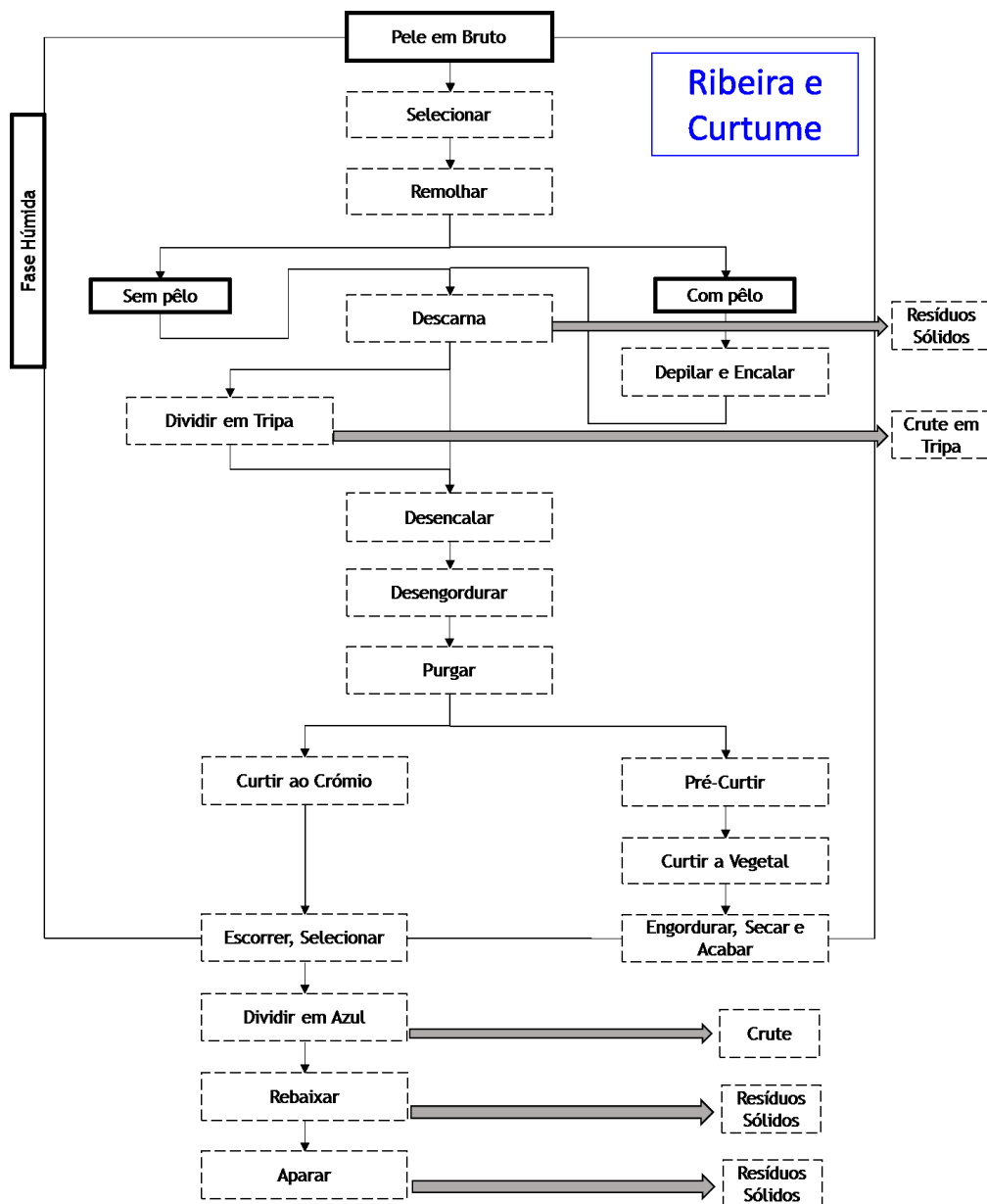
- [13] F. M. Espíndula, “Processo Produtivo dos Calçados,” UNIVALI, [Online]. Available:  
<https://www.ebah.com.br/content/ABAAAANf8AB/processo-produtivo-dos-calcados#>. [Acesso em 12 Maio 2019].
- [14] C. Bonetti e J. Souza, “AUTOMAÇÃO NO ABASTECIMENTO DE ADESIVOS PARA O PROCESSO DE MONTAGEM DE CALÇADOS - UM ESTUDO DE CASO,” 2013.
- [15] R. J. Santos, D. L. S. Agostini, F. C. Cabrera, E. R. Budemberg e A. E. Job, “Recycling Leather Waste: Preparing and Studying on the Microstructure, Mechanical, and Rheological Properties of Leather Waste/Rubber Composite,” *Society of Plastics Engineers*, 2014.
- [16] Curtumes FonteVelha, “Curtimenta Vegetal,” [Online]. Available: [http://fontevelha.com/curtimenta\\_vegetal.html](http://fontevelha.com/curtimenta_vegetal.html). [Acesso em 14 Maio 2019].
- [17] D. G. Bailey, “Leather,” *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 2011.
- [18] F. Barlow, Rubber Compounding - Principles, Methods and Technics, Marcel Dekker, 1988.
- [19] W. Hofmann, Rubber Technology Handbook, Nova York: Hanser, 1989.
- [20] Bayer AG, Manual for the Rubber Industry, Development Section, 1993.
- [21] R. Ravichandran e N. Natchimuthu, “Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber-scrap rubber compositions filled with leather particles,” *Society of Chemical Industry*, 2005.
- [22] L. Shabani, A. J. Arani, H. Dakhel R. e G. Iranmehr, “Using of Leather Fibers as an Additive in Elastomeric Compounds: Its Effect on Curing Behavior and Physico-Mechanical Properties,” *Wiley Periodic*, 2008.
- [23] M. Ferreira e F. Freitas, “The effect of leather fibers on the Properties of Rubber-Leather Composites,” *Centro Tecnológico do Calçado de Portugal*, 2010.
- [24] M. Ferreira, F. Almeida e F. Freitas, “Formulation and Characterization of Leather and Rubber Wastes Composites,” *Centro Tecnológico do Calçado de Portugal, Society of Plastics Engineers*, 2011.

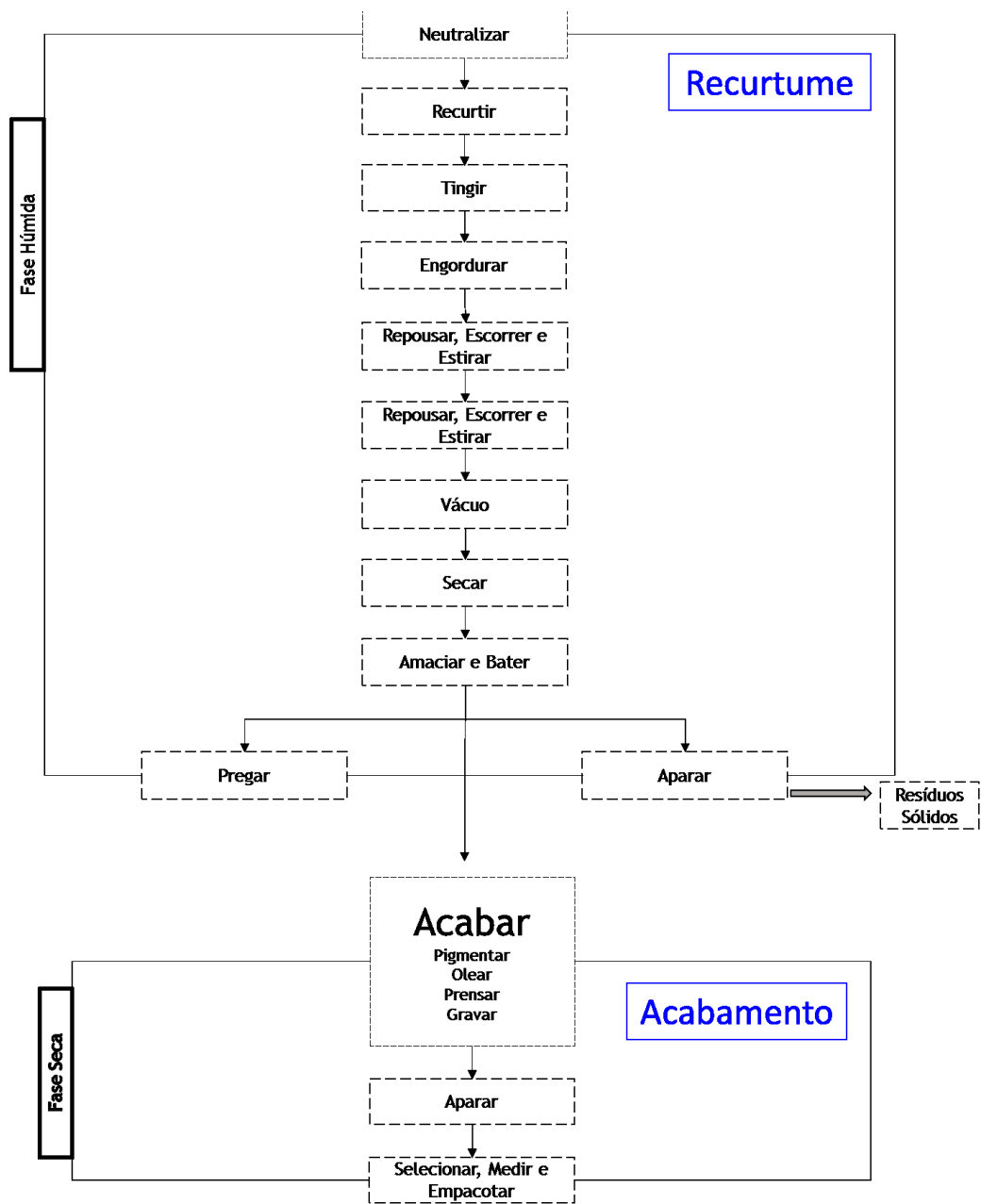


- [25] S. H. El-Sabbagh e O. A. Mohamed, “Recycling of Chrome-Tanned Leather Waste in Acrylonitrile Butadiene Rubber,” *Wiley Online Library*, 2011.
- [26] K. Chronska-Olszewska e A. Przepiórkowska, “A Mixture of Buffing Dust and Chrome Shavings as a Filler for Nitrile Rubbers,” *Wiley Online Library*, 2011.
- [27] T. R. Almeida, “Formação de compósito couro-borracha a partir de resíduos de couro com aplicação em componentes para calçado.,” Porto, 2018.
- [28] M. M. Gomes, “Rubberpedia,” [Online]. Available: <http://www.rubberpedia.com/formular.php>. [Acesso em 09 Junho 2019].
- [29] CTCP, “NEWALK: Materiais - Componentes - Tecnologias para calçados do futuro”.
- [30] M. J. Ferreira, Contributions to improve chromium tanned leather wastes management, Porto, 2011.
- [31] S. Abrate, “Rubber Chem. Technol.,” 1986.
- [32] M. J. L. Caetano, “Ciência e Tecnologia da Borracha,” [Online]. Available: <https://www.ctborracha.com/borracha-sintese-historica/propriedades-das-borrachas-vulcanizadas/propriedades-fisicas/propriedades-mecanicas/dureza/>. [Acesso em 03 Junho 2019].
- [33] OnlineLeather, “Couro bovino wet blue,” [Online]. Available: [www.onlineleather.com.br](http://www.onlineleather.com.br). [Acesso em 14 Maio 2019].
- [34] Dictionary Leather, “All about leather,” [Online]. Available: [www.leather-dictionary.com](http://www.leather-dictionary.com). [Acesso em 14 Maio 2019].
- [35] P. Griffiths, Handbook of Vibrational Spectroscopy, 2006.
- [36] T. Madera-Santana e M. Aguilar-Vega, “Production of Leather-Like Composites Using Chemically Modified Short Leather Fibers. I: Chemical Modification by Emulsion Polymerization,” *POLYMER COMPOSITES*, pp. Vol. 23, No. 1, Fevereiro 2002.

## ANEXO A – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE TRANSFORMAÇÃO DE UMA PELE

Figura 30 - Representação Esquemática do Processo de Transformação de uma Pele.

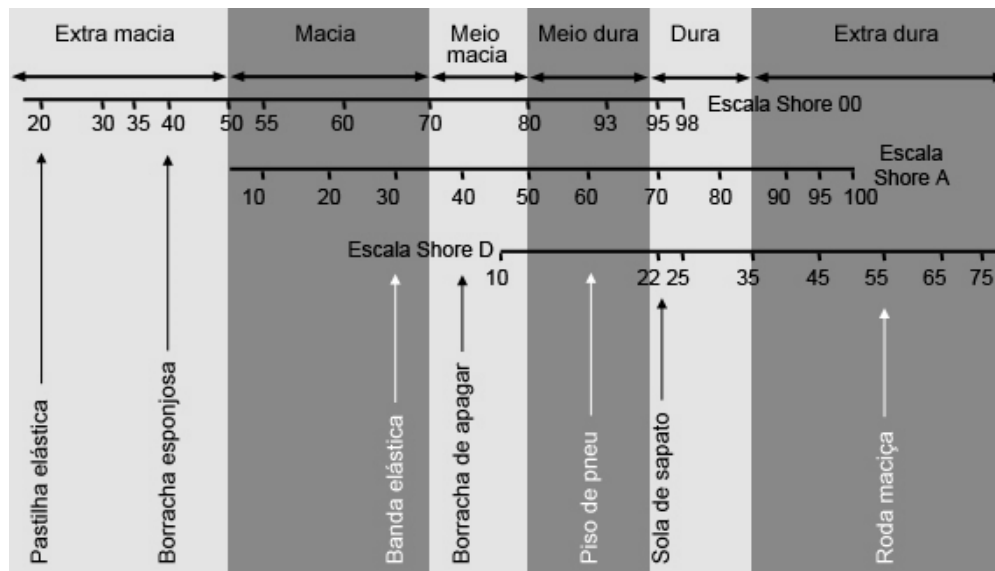




Fonte: [12].

## ANEXO B - CONVERSÃO DA DUREZA DA BORRACHA

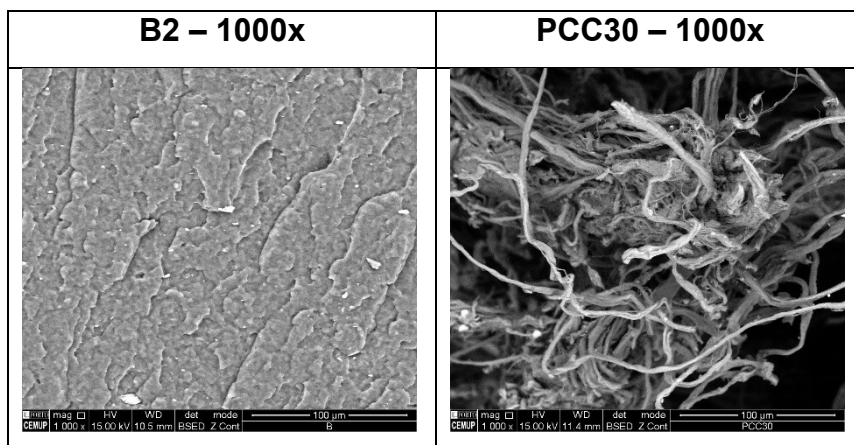
**Figura 31** - Tabela de conversão de dureza da borracha.



Fonte: [32].

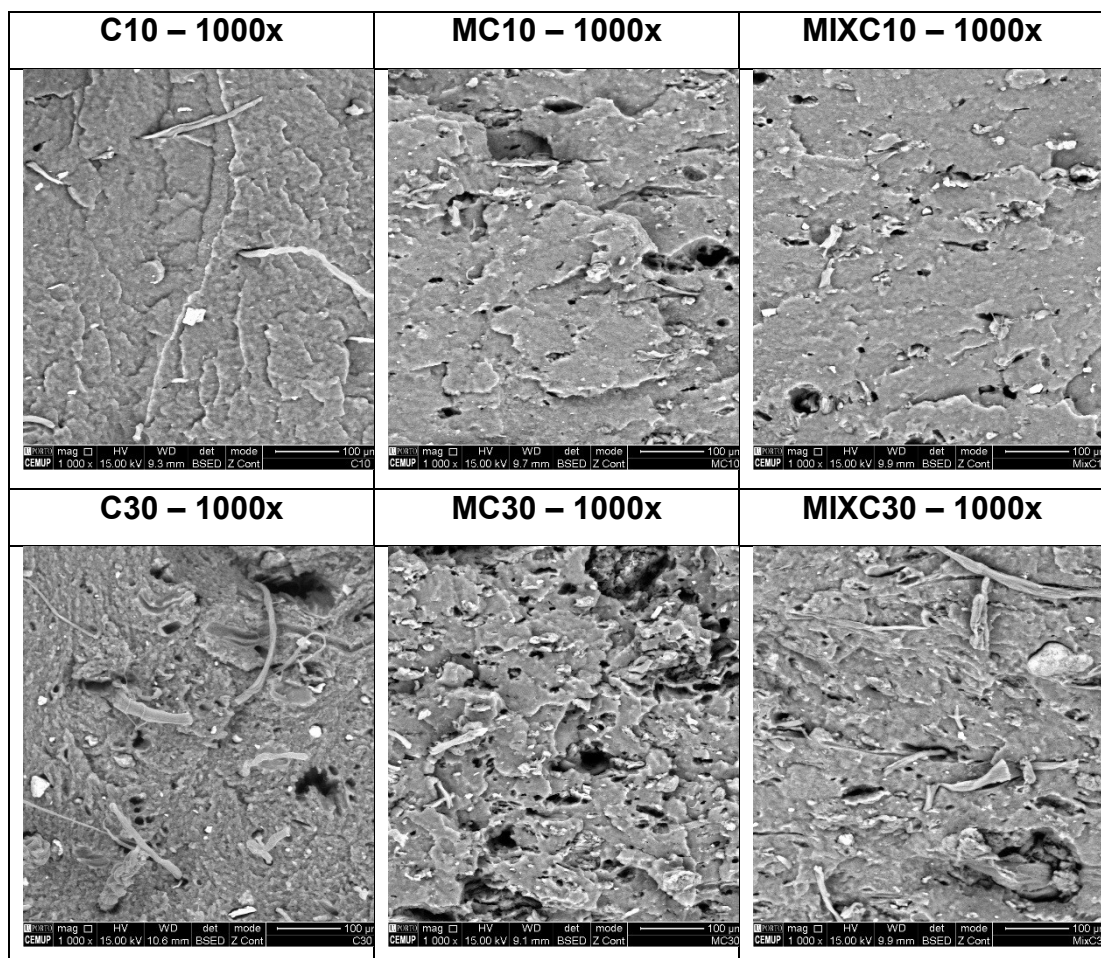
## ANEXO C – IMAGENS MEV PARA AUMENTO DE 1000x

**Figura 32** - Imagens do MEV para superfície de fratura da borracha NBR (B2) e para compósito com 30 phr de couro claro milimétrico com pigmento claro (óxido de ferro amarelo) (PCC30) à 1000x de aumento.



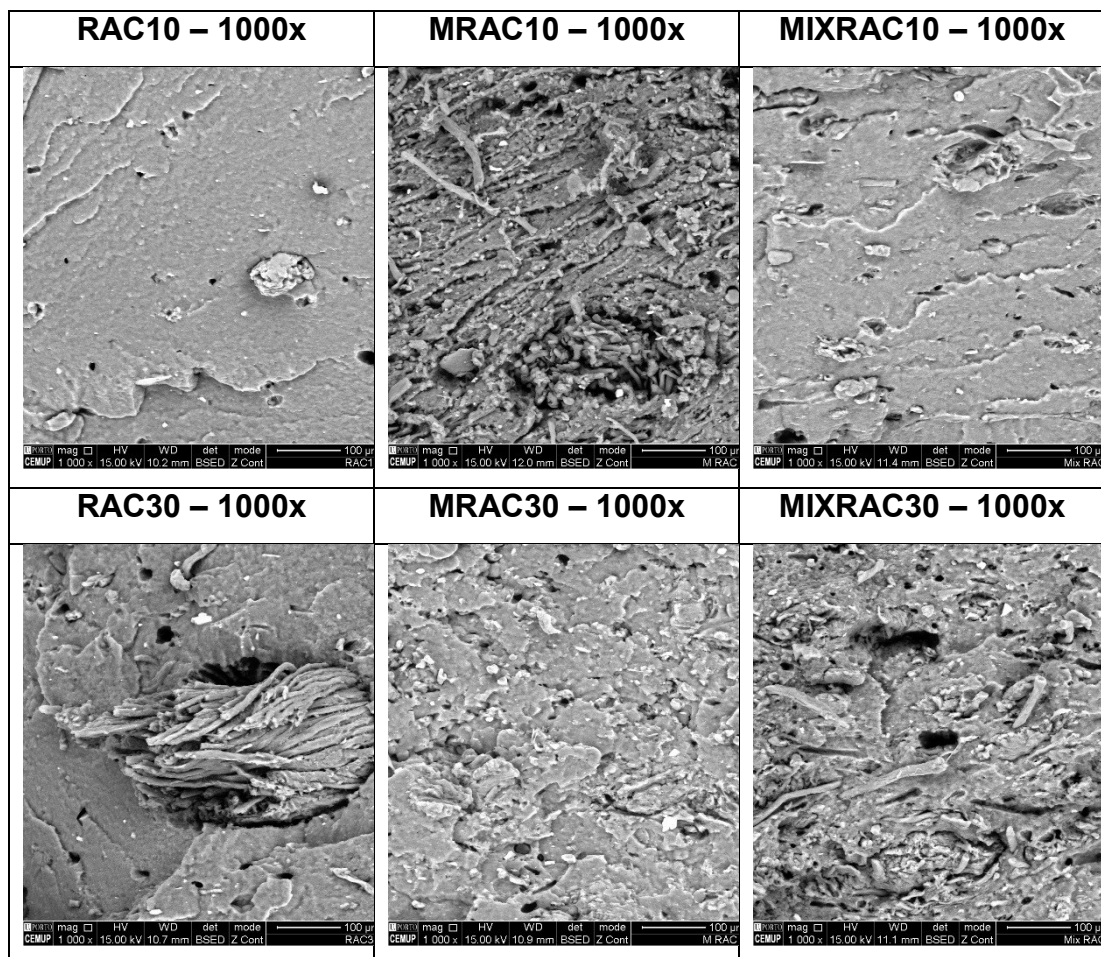
Fonte: Elaboração própria.

**Figura 33** - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico (C10 e C30, respectivamente), couro escuro micrométrico (MC10 e MC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) (MIXC10 e MIXC30, respectivamente), à 1000x de aumento.



Fonte: Elaboração própria.

**Figura 34** - Imagens do MEV para superfície de fratura dos compósitos de 10 e 30 phr com couro escuro milimétrico com resina acrílica (RAC10 e RAC30, respectivamente), couro escuro micrométrico com resina acrílica (MRAC10 e MRAC30, respectivamente) e com mistura de couro escuro milimétrico e micrométrico (1:4) com resina acrílica (MIXRAC10 e MIXRAC30, respectivamente), à 1000x de aumento.



Fonte: Elaboração própria.