

VALORIZAÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO CURTIDO COM CRÓMIO

PROVENIENTES DA INDÚSTRIA DE CALÇADO



COMPETITIVIDADE
RESPONSÍVEL



centro tecnológico
do calçado de Portugal



Título
Contribuições para a Gestão de Resíduos de Couro
Curtido com Crómio da Indústria do Calçado

Coordenação e Textos
Maria José Ferreira

Tradução
Flora Bastos

Projeto gráfico e paginação
SALTO ALTO ctpc criativo

Imagem da capa
© konradlew - iStock

Efetuada no enquadramento de projeto financiado
pelo QREN – Quadro de Referência Estratégico Na-
cional Portugal 2007-2013, no âmbito do SIAC - Sis-
tema de Apoio a Acções Colectivas, projeto n. 11982
acrónimo “Competitividade Responsável”.

Junho 2012. TODOS OS DIREITOS RESERVADOS

ÍNDICE

01. ENQUADRAMENTO	05
02. INTRODUÇÃO	07
03. INDÚSTRIA PORTUGUESA DE CALÇADO E AFINS	09
PROCESSO DE FABRICO E ASPETOS AMBIENTAIS	10
QUANTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS ASPETOS AMBIENTAIS	10
04. RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE COURO QUE CONTÊM CRÔMIO	12
USO NO PROCESSO DE CURTUME	13
UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVENTE E ADSORVENTE	14
ADITIVO DE ARGILA PARA O FABRICO DE TIJOLOS E TELHAS	14
COMPÓSITOS QUE INCORPORAM FIBRAS DOS RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CRÔMIO	15
05. O EFEITO DAS FIBRAS DOS RESIDUOS DE COURO NAS PROPRIEDADES DOS COMPÓSITOS DE BORRACHA	16
INTRODUÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO MOÍDO EM BORRACHA	17
INTRODUÇÃO DE RESÍDUOS DE CARDAGEM DE CALÇADO E DE FREZAGEM DE SOLAS EM BORRACHA	17
06. CONCLUSÕES	18
07. BIBLIOGRAFIA	20





01

ENQUADRAMENTO



A conversão de peles de animais em couro recicla resíduos orgânicos da indústria alimentar e permite criar produtos com valor acrescentado, em particular calçado que atende aos requisitos do consumidor em termos de conforto, saúde e moda.

Apesar das muitas metodologias e sistemas estudados e implementados nas últimas décadas, que permitiram a minimização da produção de resíduos durante o fabrico do couro e do calçado, estes processos de produção geram inevitavelmente resíduos de couro.

Na indústria Europeia de calçado estima-se a produção de cerca de 1×10^5 a 2×10^5 toneladas de resíduos de couro por ano, portanto, o custo anual associado à sua gestão situa-se entre 4×10^6 € a 10×10^6 € [1].

No fabrico de calçado, na atualidade, mais de 70 % do couro utilizado é couro curtido com crómio. Os resíduos de couro curtido com crómio, resultantes das operações de corte dos materiais da parte superior do sapato; e os resíduos resultantes das operações de cardagem de couro ou fresagem das solas, são geridos por deposição em aterro para resíduos industriais não perigosos, desperdiçando o seu conteúdo material e energético. A reciclagem para fabrico de novos materiais é uma opção muito mais sustentável.

Neste trabalho, atualiza-se a informação bibliográfica relativa a soluções de reciclagem disponíveis para couro curtido com crómio, dando particular ênfase a resultados de estudos realizados pelo Centro Tecnológico do Calçado de Portugal (CTCP) [1, 2]. Nesses estudos, procedeu-se à incorporação destes resíduos em compostos de borracha de estireno butadieno (SBR) e de borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) nos seguintes termos: i) fibras de couro acabado curtido ao crómio moído inferiores a 1 mm na gama de 10 a 300 partes por cada 100 partes de borracha (phr) (m/m); e, ii) resíduos de cardagem e fresagem de couro e solas na gama de 20 phr a 100 phr (m/m). Globalmente, os resultados obtidos indicam que o couro desfibrado pode ser utilizado como aditivo em compostos de SBR e de NBR para sola em doses de 10 phr a 15 phr. Acima desta gama de incorporação e até 100 phr as propriedades dos compostos são compatíveis com a aplicação em palmilhas. Os resíduos de cardagem e fresagem, sem qualquer pré-tratamento podem ser usados como aditivo em solas de borracha para calçado até 20 phr. Os materiais compostos obtidos podem ser considerados resíduos inertes ou não-perigosos no fim de seu ciclo de vida.

O presente documento foi preparado pelo Centro Tecnológico do Calçado de Portugal no enquadramento do projeto SIAC Competitividade Responsável.



02

INTRODUÇÃO

Na indústria do calçado Europeia, mais de 70% do calçado de couro produzido incorpora couro bovino curtido com crômio na parte superior. Apesar das muitas metodologias e sistemas estudados e implementados nas últimas décadas, que permitiram a minimização da produção de resíduos durante o fabrico do couro e do calçado, estes processos de produção geram inevitavelmente resíduos de couro curtido ao crômio.

Na indústria do calçado, dependendo da qualidade do couro, do modelo e tamanho do sapato, estima-se que em média, em cada par produzido é gerado 0,1 kg a 0,2 kg de resíduos de couro.

Os custos de gestão desses resíduos refletem-se no custo de produção, afetando a competitividade dos produtores comunitários face aos concorrentes de outros países com regulamentos mais benevolentes em matéria de gestão de resíduos. Nesse sentido, no decurso das últimas décadas têm sido feitas propostas para a substituição do crômio, por vários grupos de investigação. No entanto, devido à singularidade do curtume com crômio e das propriedades que este confere aos produtos, é frequentemente aplicada esta técnica.

Os resíduos de couro curtido ao crômio têm sido objeto de centenas de estudos e análises, com o objetivo de reciclá-los, no entanto a deposição em aterro continua a ser a opção de gestão preferida para estes resíduos. Esta opção desperdiça todos os recursos contidos no couro e está a

tornar-se cada vez mais difícil, devido a restrições de natureza ambiental. Por isso, são necessárias alternativas mais sustentáveis para a valorização destes resíduos. O objetivo das abordagens no presente trabalho é a valorização de resíduos de couro, com foco no uso das suas fibras naturais.

Uma melhor gestão e aproveitamento dos resíduos das indústrias de couro, particularmente dos resultantes da indústria de calçado, requer a participação das empresas, bem como de outras instituições nacionais. Neste sentido, o presente trabalho visa contribuir para:

1. Identificar e divulgar o que foi e está a ser feito para dar valor aos resíduos de couro curtido com crômio e que pode ser aplicado pelas indústrias do calçado, couro, têxteis e vestuário;
2. Promover o uso de resíduos de couro curtido ao crômio após trituração ou de resíduos resultantes das operações de cardagem e fresagem (normalmente couro e materiais utilizados na produção de solas) na produção de novos materiais como compósitos de borracha para aplicação em componentes para calçado (solas);
3. Contribuir para o aumento da competitividade da fileira portuguesa do calçado e das indústrias da moda, através da promoção e apoio de projetos de investigação a nível nacional e internacional que visem o desenvolvimento de novos materiais e novos produtos e que tenham em atenção o meio ambiente.





03

INDÚSTRIA PORTUGUESA DE
CALÇADO E AFINS

PROCESSO DE FABRICO E ASPETOS AMBIENTAIS

O processo de fabrico do calçado envolve um conjunto de materiais que são trabalhados para o tamanho e formato apropriado, por meio de processos tecnológicos, resultando numa peça que pode proporcionar segurança, conforto e prazer ao consumidor. Resumidamente o calçado pode dividir-se em duas partes, a parte superior e a parte inferior. A primeira é essencialmente em couro, mas também em têxteis de fibras naturais e artificiais. A segunda pode ser constituída por inúmeros materiais: a palmilha pode ser em couro, fibras de celulose ou compósitos; e a sola em borracha vulcanizada, borracha termoplástica, poliuretano termoplástico, poliuretano expandido, entre outros. O fabrico de marroquinaria envolve o uso principalmente de couro. Nas duas indústrias os materiais são cortados, preparados para a forma adequada e por fim montados por recurso a operações de costura e colagem.

A produção de couro e solas envolve processos específicos em que as matérias-primas (pele, plásticos, borrachas e outros) são transformadas em materiais e componentes.

Todas estas indústrias dão origem a produtos de valor acrescentado, no entanto dão origem também a compostos orgânicos voláteis (COV), efluentes líquidos, resíduos sólidos e outras emissões secundárias.

Os COV podem ser minimizados através da atualização dos processos de produção, nomeadamente com o uso de adesivos e produtos à base de água ou sólidos isentos de solventes orgânicos.

Os efluentes líquidos, exceto na produção de couro, são em pequenas quantidades, altamente concentrados em matéria orgânica e podem ser tratados separadamente em estações de tratamento de águas residuais industriais ou em centros de tratamento coletivos, a um custo relativamente baixo. Para a indústria de couro, os efluentes líquidos representavam um problema que foi resolvido a nível nacional através da implementação de uma estação de tratamento de águas residuais setorial em Alcanena. As empresas sediadas fora desta região implementaram sistemas individuais de tratamento.

O principal aspeto ambiental ainda sem solução satisfatória, é o dos resíduos sólidos gerados por estas indústrias, que atualmente são depositados em aterros, desperdiçando os recursos contidos e causando preocupações ambientais e de imagem.

Os resíduos sólidos gerados por estas indústrias incluem o couro em várias etapas (não curtido, curtido e acabado), restos de palmilhas e de solas e pequenas quantidades de outros resíduos industriais, como têxteis naturais e sintéticos, embalagens, entre outros. O couro curtido ao crómio é o resíduo mais gerado por estas indústrias e por isso é o principal objeto do presente trabalho.

As indústrias portuguesas de calçado, componentes e marroquinaria estão sobretudo concentradas nas seguintes áreas geográficas: 1) Guimarães, Vizela, Felgueiras, Lousada - cerca de 50 km ao Norte do Porto, 2) Porto, Gaia, Santa Maria da Feira, São João da Madeira e Oliveira de Azemeis - a Sul do Porto e 3) Benedita. A maior parte das empresas da indústria do couro, localiza-se em Alcanena. Esta concentração das indústrias promove e facilita o estudo de soluções que possam beneficiar de proximidade.

QUANTIFICAÇÃO DOS PRINCIPAIS ASPETOS AMBIENTAIS

A última atualização disponível sobre a dimensão dos principais aspetos ambientais associados à produção de calçado é datada do ano 2000. Portanto, para apoiar o presente trabalho, no âmbito do projecto SIAC – Competitividade Responsável, foi analisada a legislação aplicável a esta fileira, bem como utilizado um inquérito específico elaborado em 2010. Ano em que foi realizada a recolha de informações em empresas dos setores em análise.

O inquérito foi feito pessoalmente, por e-mail e por telefone a 54 empresas, das quais 39 de calçado, 2 de marroquinaria e 13 de componentes para calçado. Essas empresas incluem pequenas e médias empresas (90,7 %) e grandes empresas (9,3 %), produzindo a gama completa de calçado fabricado em Portugal (mulher, criança, homem, casual, moda, clássico e de trabalho), malas e componentes (palmilhas, solas, saltos). Globalmente, estas empresas empregam 4.306 pessoas, representando cerca de 11 % do calçado, 16 % dos componentes e 8 % da marroquinaria, com uma média total de 11 % do total dos trabalhadores da fileira.

Esta amostra de empresas, em 2010, produziu 7,2 milhões de pares de sapatos (12 % do total), 200.000 malas e 30,5 milhões de pares de componentes. A organização das empresas, os métodos de produção, os processos e os aspetos ambientais são representativos dos respetivos setores. A análise das respostas obtidas encontra-se resumida na Tabela 1.

Tabela 1 – Quantificação dos principais aspetos ambientais

Aspetos ambientais	Resultados do inquérito
Licenciamento Industrial	92.6 % das empresas requereram ou obtiveram licença.
Embalamento	100 % aderiram à Sociedade Ponto Verde para gerir as embalagens do produto colocado no mercado nacional.
Declaração de resíduos	90.7 % cumprem a obrigação de declarar os resíduos produzidos e como eles são geridos.
Emissões gasosas	48.2 % emitem partículas gasosas relacionadas com as operações de cardagem e fresagem da pele e das solas. Estas podem ser avaliadas anualmente ou a cada três anos. 28% foram analisadas em 2010 e 100% cumpriam os limites exigidos por lei.
Emissões de COV (Compostos Orgânicos Voláteis)	92.6 % possuem emissões pontuais de COV relacionadas com o uso de solventes nas operações de colagem e de produtos químicos utilizados em operações de acabamento. 32 fontes foram analisadas em 2010 e cumpriam os limites impostos pela legislação.
Máximo de COV por par	38.5 % das empresas de calçado consomem acima de 5 toneladas de COV/ano, portanto, devem usar no máximo 25 g de COV por par de calçado produzido. No entanto, essas empresas utilizam em média 38,9 g COV por par de sapato produzido.
Emissão de gases de efeito estufa	9.3 % utilizam sistemas de aquecimento a gás e 100% cumpre os requisitos legais (VOC, CO ₂ , CO, SO _x , NO _x).
Abastecimento e descarga de água	92.6 % cumprem as normas sobre abastecimento de água. 81,5% cumprem as normas sobre descarga de efluentes residuais industriais .
Resíduos	100 % separam as embalagens, papel, plástico e metais dos restantes desperdícios. As empresas de calçado produzem em média 23 toneladas de resíduos industriais por ano logo 0,250 g de resíduos por par de calçado, sendo 75 % a 95 % pele curtida ao crómio.
Ruído	22.2 % medem as emissões de ruído das quais 100% cumprem os requisitos.

Com base nos resíduos gerados por par de sapatos produzido, estima-se que esta indústria produz cerca de 15.000 toneladas de resíduos por ano, cerca de 70,5 toneladas por dia de trabalho. Destes estima-se que entre 53 e 67 toneladas são resíduos de couro curtido ao crómio. Globalmente, estes números estão de acordo com a estimativa previamente apresentada [1] e com os dados recolhidos em 2000. A percentagem de couro está também de acordo com o tipo de sapato que a indústria portuguesa produz [2].

Como esperado, 100% das empresas envia os seus resíduos

sólidos para o aterro, exceto algumas empresas de fabrico de couro, palmilhas e solas em couro curtido ao vegetal. Neste caso as empresas enviam este material para a empresa INACA, em São João da Madeira. A INACA produz palmilhas de couro vegetal regenerado.

A partir destes números pode concluir-se que os principais problemas ambientais que afetam as empresas da fileira do calçado são o uso de produtos químicos que contêm COV e os resíduos de couro curtidos ao crómio que são desaproveitados.

The background is a vibrant orange with a fine, grainy texture. A dark, almost black, diagonal band runs from the upper left towards the lower right, creating a sense of depth and contrast.

04

RECICLAGEM DE RESÍDUOS DE
COURO QUE CONTÊM CRÔMIO

As aplicações diretas do couro curtido ao crômio são essencialmente as seguintes: redutor do agente de curtume, material para absorção, material adsorvente e aditivo para argilas e compósitos poliméricos. A Tabela 2 resume essas aplicações e indica as respectivas referências bibliográficas.

Tabela 2 – Aplicações diretas

Aplicações diretas	Referências
Redução de Cr(VI) na preparação do agente de curtume	3–5
Absorção de óleos, hidrocarbonetos, diesel e crude	6, 7
Adsorção de gorduras, agentes taninos, corantes e outros produtos químicos a partir de águas residuais provenientes do processo de tratamento do couro	8–11
Adsorção de surfatantes	12
Adsorção de corantes têxteis orgânicos de águas residuais	13–17
Sorção de óleos e hidrocarbonetos a partir de águas residuais	16, 17
Remoção de Cr(V) das águas residuais	18
Aditivo para argila (tijolos)	19
Aglomerados de couro para produção de materiais flexíveis ou placas rígidas que podem ser utilizados nas indústrias da moda e do automóvel	20–32
Folhas fibrosas ou aditivo para aplicação no setor da construção	33–39
Compósitos termoplásticos, normalmente para uso em calçado	40–49
Compósitos de borracha vulcanizada e couro para calçado e outras utilizações	50–56

USO NO PROCESSO DE CURTUME

O elevado teor de proteínas das raspas de couro curtido ao crômio pode ser utilizado para a redução de Cr (VI) na preparação dos agentes de curtume com crômio. Este procedimento tem sido explorado para o desenvolvimento de dois produtos: um com raspas de couro com crômio como agente redutor e o outro com igual proporção de raspas de couro com crômio e molases [3]. Os produtos desenvolvidos apresentam um elevado efeito mascarante devido à formação de produtos oligopeptídicos intermédios. A formação destes agentes mascarantes orgânicos auxilia o curtume com sais de crômio através do deslocamento do ponto de precipitação do crômio para valores de pH relativamente elevados [3].

Testes de curtume indicam que a qualidade do couro curtido com os novos produtos é semelhante ao curtido com produtos comercialmente disponíveis e podem apresentar mais enchimento. Esta vantagem deve-se à presença de produtos proteicos intermediários formados durante a preparação do agente de curtume [4].

Os fatores que influenciam a redução de Cr(VI) no decorrer do processo são a quantidade de ácido sulfúrico e de raspas, a temperatura e o tempo [5]. A quantidade de ácido sulfúrico é o fator que mais influencia a basicidade do licor de crômio e a redução percentual do dicromato de sódio [5] pelas raspas.

UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ABSORVENTE E ADSORVENTE

A utilização de raspas de couro que contêm crômio para a limpeza de espaços industriais contaminados com óleos, hidrocarbonetos e solventes é relatada na literatura [6]. A utilização de pó de couro para a absorção de óleo e petróleo bruto foi também estudada [7]. A adição de água ou um agente tensoativo não iônico aumenta a quantidade de gás-óleo e óleo absorvido [7].

A utilização das raspas de couro, como adsorvente para remover cloretos, gorduras, taninos sintéticos e vegetais, tensoativos e corantes de águas residuais tem sido testada em laboratório e apresenta bons resultados [8, 9]. Um processo de purificação em escala semi-industrial foi aplicado de forma satisfatória para águas residuais provenientes das atividades de curtume, tingimento e engorduramento [10].

Os efluentes líquidos gerados no processo de curtume misto com sais de crômio e taninos vegetais, apresentam problemas de separação do crômio dos taninos vegetais por processos convencionais. Curiosamente, as raspas contendo crômio apresentaram uma eficiência de remoção de tanino de cerca de 96% [11]. Nestes estudos, a solução livre de tanino é de seguida tratada pelo processo convencional para recuperação e reutilização e as aparas são usadas como um redutor para a preparação do agente de curtume [11].

A adsorção de tensoativos por resíduos de crômio também tem sido relatada [12] para os seguintes três tipos de produtos: o aniônico (dodecilbenzenossulfonato de sódio, SDBS), o catiônico (brometo de dodecil-trimetilamônio, DBT) e o não iônico (óxido de etileno octilfenol condensado, Triton X-100TM).

Os resultados indicam que o agente tensoativo aniônico é adsorvido pelos resíduos na gama de pH entre 4 e 8. As capacidades de adsorção do agente tensoativo catiônico e não iônico são limitadas, o que indica que os locais predominantes de adsorção deste adsorvente são os grupos amino e o crômio trivalente combinado com colagénio [12]. A capacidade de adsorção para SDBS aumentou com a temperatura, o que sugere que o mecanismo para o processo de adsorção deva ser a adsorção química [12].

A possibilidade dos desperdícios de couro serem utilizados para remover corantes utilizados na indústria têxtil foi também estudada [13]. A adsorção de corantes catiônicos é menos favorável a pH abaixo de 3,5 e acima de 10,5. O pó de cardagem mostrou-se melhor adsorvente que as raspas. A adsorção de corantes aniônicos foi relevante para ambos os resíduos e favorecida para pH inferior a 3.

A remoção de corantes têxteis de águas poluídas por raspas de couro em meio ácido e a 423 K foi também estudada [14]. Os estudos indicaram que esse método tem um potencial considerável na remoção do corante aniônico reativo referência X6BN da Sandoz ® e do corante catiônico azul-de-metileno da água contaminada [15].

A capacidade de sorção de raspas e dos resíduos de cardagem de couro curtido ao crômio também foi testada para a remoção de óleos de motor, outros resíduos de óleo e hidrocarbonetos de água desmineralizada, água e água salgada [16, 17].

As raspas e as partículas são capazes de adsorver cerca de 7 e 14 vezes o seu peso em óleos e hidrocarbonetos, respetivamente [16, 17]. As partículas de couro de baixa densidade a flutuar sobre a superfície da água podem remover hidrocarbonetos e óleo por um processo quase instantâneo [16, 17]. As raspas de couro saturadas com corantes orgânicos também podem remover cerca de 6 vezes o seu peso em hidrocarbonetos (n-hexano, isoctano e tolueno) [17]. A eficiência de remoção desses poluentes pode ser completa [17].

Os resíduos sólidos de couro curtido podem também ser utilizados como adsorvente para a remoção de crômio hexavalente (numa concentração de 133 mg/g de Cr) e arsênio pentavalente (numa solução com 26 mg/g de As) a partir de meios aquosos [18].

ADITIVO DE ARGILA PARA O FABRICO DE TIJOLOS

Tendo em consideração vários fatores como os processos e os métodos de produção utilizados para fabricação de tijolos e telhas, foi realizado um estudo para avaliar a viabilidade da incorporação de resíduos de couro nestes produtos cerâmicos [19].

Os resíduos de couro curtido ao crômio e acabado foram adicionados com a argila [1 % a 5 % (m/m)]. As amostras obtidas foram submetidas a processos de secagem e de cozedura idênticos aos do fabrico industrial do tijolo.

As propriedades físicas dos materiais cerâmicos obtidos foram comparadas com os provetes sem couro, e sugerem que incorporações de 1 % a 3 % (m/m) são possíveis, o que em termos de volume pode representar 20 % a 50 %. Nos materiais obtidos não se verificaram perdas de crômio durante o processo. O crômio (VI) em extratos líquidos a partir de ensaios de lixiviação foi inferior a 0,05 mg/L [19].

COMPÓSITOS QUE INCORPORAM FIBRAS DOS RESÍDUOS DE COURO CURTIDO AO CRÔMIO

As raspas de couro curtido ao crômio podem ser utilizadas para produzir alguns sucedâneos do couro através da técnica tradicional de produção de papel. O processo requer a preparação dos resíduos de couro através de trituração/moagem e a aplicação de agentes ligantes e aditivos (por exemplo, látex de borracha, agentes de engorduramento).

A preparação de materiais fibrosos, utilizando raspas de couro curtido ao crômio e outros resíduos, misturados com agentes de ligação e outros aditivos (por exemplo, plastificantes), por misturação, compressão e moldagem, foi também estudada. Os agentes de ligação podem ser sintéticos ou naturais, tais como agentes ligantes termoplásticos, como polietileno (PE), cloreto de polivinilo (PVC), poliuretano (PU), poliéster (PET), termoendurecíveis ou borrachas [20–32]. Os materiais resultantes destes processos podem ser utilizados na produção de calçado, acessórios de moda, capas de livros e aplicações na indústria automóvel.

A introdução de fibras de couro em materiais de construção, após reação com poliisocianatos e resinas [33–37], a preparação de folhas fibrosas com acrilatos hidrofílicos [38], ou a utilização de raspas de couro no fabrico de painéis à base de madeira [39] foram também áreas desenvolvidas. Nestes painéis de madeira aglomerados por resinas ureia-formaldeído, a substituição $\leq 5\%$ de partículas de madeira por raspas de couro traduziu-se em produtos com boas propriedades mecânicas e menor emissão de formaldeído. A adição de raspas de couro permitiu também obter painéis com um melhor isolamento térmico e acústico e menor combustibilidade comparativamente com os painéis exclusivamente constituídos por partículas de madeira [39].

Os desperdícios de couro podem ainda ser utilizados como aditivo para compósitos termoplásticos [6, 40–44]. Compósitos que contêm $60\% \pm 5\%$ (em peso) de raspas de couro em PVC ou 40% (em peso) de fibras de raspas de couro em PE de baixa densidade, resultam em materiais que podem ser utilizados para solas ou saltos para sapatos [22, 45]. Foram também preparados compósitos de couro – PVC (até 40% em massa) para produzir folhas flexíveis de couro para utilização na indústria de calçado e vestuário [46].

A modificação das fibras de couro por polimerização in situ com metilmetacrilato para aumentar a compatibilidade das fibras de couro com os vários polímeros usados na indústria de calçado foi também analisada [47, 48]. A possibilidade de

adicionar pó de raspas de couro (2.5% a 15% em massa) a acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) também foi avaliada [49], no entanto algumas propriedades físicas foram reduzidas significativamente.

Adicionalmente têm sido desenvolvidos compósitos de borracha vulcanizada. As raspas de couro têm sido utilizadas como material de enchimento para reforço de borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) [50].

Foi também estudado um método de reciclagem de resíduos de borracha em borracha natural (NR), utilizando partículas fibrosas de aparas de couro neutralizado, que indica que os resíduos de couro neutralizado podem auxiliar a adição de grandes quantidades de desperdícios de borracha numa matriz de borracha virgem [51].

A adição de cinco partes (em peso) de raspas de couro na borracha de poliisopreno, ou acrilonitrilo butadieno carboxilado (XNBR) ou NBR, resultou em vulcanizados com boas propriedades para uso em calçado [52].

Os resíduos de cardagem de couro foram também adicionados como carga em compostos de XNBR e NBR, verificando-se que melhoram as propriedades mecânicas da borracha, aumentam a resistência ao envelhecimento, bem como a condutividade elétrica [53].

A adição de 5% (em peso) de fibras de couro à borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR), ao etileno-propileno-dieno-monomero (EPDM), à borracha de cloropreno (CR) ou à borracha de isopreno clorado isobutileno (CIIR) não afeta o processo de produção, no entanto afeta consideravelmente a dureza dos produtos obtidos [54].

Os resíduos de couro acabado reduzido a ≤ 1 mm e os resíduos resultantes das operações de cardagem de couro ou fresagem das solas foram reciclados em SBR e NBR [55, 56]. Os resíduos de fibras de couro aumentaram a resistência ao rasgamento até 25 phr (partes de resíduo por cem de borracha). A tensão e o alongamento à rotura diminuíram dentro do intervalo aceitável até 12,5 phr de SBR e 15 phr para NBR. No caso dos resíduos resultantes das operações de cardagem de couro ou fresagem das solas, os compósitos apresentam aumento da resistência ao rasgamento até 100 phr, a resistência à tração e ao alongamento diminui, mas estão dentro do intervalo aceitável, até 20 phr. Os materiais compósitos obtidos podem ser considerados resíduos inertes ou não-perigosos no fim do seu ciclo de vida [55, 56].



05

O EFEITO DAS FIBRAS DE RESÍDUOS
DE COURO NAS PROPRIEDADES DOS
COMPÓSITOS DE BORRACHA

INTRODUÇÃO DE RESÍDUOS DE COURO MOÍDO EM BORRACHA [55]

Na realidade, como já vimos anteriormente os resíduos de couro resultantes da produção de calçado são, majoritariamente, depositados em aterro, desperdiçando assim os recursos que estes contêm. A reciclagem deste couro para incorporação em novos compostos seria uma opção mais sustentável.

Neste trabalho realizado pelo CTCP foram incorporadas fibras de couro com tamanhos inferiores ou iguais a 1 mm numa gama entre 12,5 e 300 partes de resíduo por cem partes de borracha (phr) (m/m) em compostos de borracha de estireno butadieno (SBR) e de acrilonitrilo butadieno (NBR). Os compósitos de borracha – couro foram vulcanizados por compressão e caracterizados relativamente a possíveis aplicações como componentes funcionais para calçado, tais como as solas e as palmilhas.


Os resultados obtidos indicam que com a incorporação de 10 a 20 phr de couro são obtidos compósitos com melhores propriedades de resistência ao rasgamento do que a borracha não aditivada com couro. A resistência dos compósitos à tração e ao alongamento diminui, mas encontra-se dentro da gama aceitável para aplicação em calçado. As demais propriedades físicas estudadas nestes compósitos não são significativamente influenciadas, consequentemente, são adequadas para a aplicação em solas. Acima da faixa de 20phr até 100 phr as propriedades dos compósitos são compatíveis com a aplicação em palmilhas.

INTRODUÇÃO DE RESÍDUOS DE CARDAGEM DE CALÇADO E DE FREZAGEM DE SOLAS EM BORRACHA [56]

Os resíduos resultantes das operações da cardagem e da fresagem de gáspeas e de solas representam 5 % a 15 % (m/m) dos resíduos sólidos gerados pelas empresas de calçado. Estes resíduos são compostos principalmente pelo couro curtido ao crómio e por materiais utilizados nas solas.

Neste trabalho o CTCP visou a valorização destes resíduos através da sua introdução sem qualquer pré-tratamento, em compostos de borracha de estireno butadieno (SBR) e de borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR), para desenvolvimento de compósitos aplicáveis em solas para calçado, entre outros.

Com este objetivo foram incorporados nos compostos de borracha resíduos de cardagem e de fresagem de couro e solas na gama de 20 phr a 100 phr (m/m). Verificou-se que os resíduos resultantes das operações de cardagem e de fresagem sem qualquer pré-tratamento podem ser utilizados como aditivo de solas de borracha para calçado até 20 phr. Os materiais compósitos, no final do seu ciclo de vida podem ser considerados resíduos inertes ou não perigosos.



06

CONCLUSÕES



Uma melhor gestão dos resíduos provenientes da fileira do calçado e da moda, em particular do couro curtido ao crômio proveniente do fabrico de calçado, requer a aplicação de medidas preventivas bem como de alternativas para a sua reciclagem. Nesse sentido, o presente projeto promoveu o estudo, desenvolvimento e disseminação de soluções de reciclagem de resíduos de couro acabado curtido ao crômio.

O couro curtido ao crômio tem sido objeto de centenas de estudos que visam a sua reciclagem, a recuperação do crômio incorporado, ou a produção de energia. No entanto, a deposição em aterro continua a ser a opção de gestão preferida para estes resíduos.

Neste enquadramento, foi realizada uma extensa pesquisa sobre o que foi e está a ser feito para dar valor aos resíduos de couro curtido ao crômio. Das abordagens encontradas, foram selecionadas e relatadas neste documento as que parecem mais viáveis para aplicação imediata à escala nacional pelas empresas da fileira do calçado e da moda: utilização como agente redutor, adsorvente, aditivo em cerâmica ou aditivo em compósitos poliméricos.

Para complementar este estudo, dada a potencialidade apresentada pelos compósitos de borracha, foi reportada a incorporação destes resíduos em compostos de borracha de estireno butadieno (SBR) e de borracha de acrilonitrilo butadieno (NBR) para produção de solas. As fibras de couro empregues quando adicionadas na gama de 10 phr a 20 phr originam compósitos aplicáveis em solas de utilização geral. Os materiais compósitos obtidos têm uma melhoria notável de até 15 % na resistência ao rasgamento, em comparação com os materiais sem adição de fibras de couro e as restantes propriedades estão dentro dos valores recomendados para este tipo de aplicação.

Adicionalmente, apresentou-se que os resíduos provenientes das operações de cardagem e de fresagem de gáspeas e de solas, sem qualquer pré-tratamento, podem ser usados como aditivo de solas de borracha para calçado até 20 phr de incorporação. A possibilidade de utilizar estes materiais como aditivos em componentes de borracha para calçado cria a oportunidade de melhorar certas propriedades, enquanto reduz o preço do produto final. Esta é sem dúvida uma boa opção para a gestão dos resíduos de couro curtido ao crômio.



07

BIBLIOGRAFIA

- [1] Ferreira, M. J.; Almeida, M. F. Recycling of leather waste containing chromium – A review. Chapter 10, in *Chromium: Environmental, Medical and Materials Studies*. Nova Publishers, Series: Chemical Engineering Methods and Technology, ISBN: 978-61209-048-1, 2011.
- [2] Ferreira, M.J.P. Contributions to improve chromium tanned leather wastes management. Tese de Doutorado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Agosto 2011.
- [3] Rao, J. R.; Thanikaivelan, P.; Sreeram, K. J.; Nair, B. U. Green Route for the Utilization of Chrome Shavings (Chromium-Containing Solid Waste) in Tanning Industry. *Environ Sci Technol*. 2002, 36, 1372–1376.
- [4] Rao, J. R.; Thanikaivelan, P.; Sreeram, K. J.; Nair, B. U. Tanning studies with basic chromium sulfate prepared using chrome shavings as reductant: A call for “wealth from waste” approach to the tanning industry. *J Am Leather Chem Assoc*. 2004, 99, 170-176.
- [5] Fengxia C.; Hanbo Z.; Yahong Z.; Weihua L.; Xianyong J. Preparation of chrome liquor using chrome shavings as reducing agent. *J Am Leather Chem Assoc*. 2005, 100, 217-224.
- [6] Comte, P.; Pichon, G.; Foulachier, M. Utilisation des déchets de cuirs tannés pour l'obtention de composites dotés de propriétés absorbantes. *Technicuir*. 1982, 16, 11-14.
- [7] Przepiorkowska, A.; Janowska, G.; Slusarski, L.; Wolniak, S. Leather powder as an agent for removing environmentally hazardous organic compounds. *J Soc Leather Technol Chem*. 2003, 87, 223-226.
- [8] Manzo, G.; Fedele, G. Purificazione delle acque reflue di conceria. *Cuoio Pelli Materie Concianti*. 1989, 65, 35-51.
- [9] Sreeram, K. J.; Saravanabhavan, S.; Rao, J. R.; Nair, B. U. Use of chromium-collagen wastes for removal of tannins from wastewaters. *Indus Eng Chem Res*. 2004, 43, 5310-5317.
- [10] Manzo, G.; Fedele, G. Impianto semindustriale per la purificazione delle acque reflue di conceria mediante rasatura. *Cuoio Pelli Materie Concianti*. 1992, 68, 491-501.
- [11] Saravanabhavan, S.; Sreeram, K. J.; Rao, J. R.; Nair, B. U. The three pot solution for chromium, tannins and solid wastes: Recovery and reuse technique for spent semi-chrome liquor and chrome shavings. Use of chromium-collagen wastes for removal of tannins from wastewaters. *J Soc Leather Technol Chem*. 2004, 88, 202-207.
- [12] Mi-na, Z.; Xue-Pin, L.; Bi, S. Adsorption of surfactants on chromium leather waste. *J Soc Leather Technol Chem*. 2006, 90, 1- 5.
- [13] Tahiri, S.; Messaoudi, A.; Albizane, A.; Azzi, M.; Bouhria, M. Bennazha, J.; Alami, S.; Mabrou, J. Removal of textile dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome tanned solid wastes generated in the leather industry. *Water Quality Research J Canada*. 2003, 38, 393-411.
- [14] Gammoun, A.; Tahiri, S.; Albizane, A.; Bouhria, M.; Azzi, M.; Guardia, M. Utilisation des dérayures du cuir pour la décontamination des eaux pollués par les colorants et les huiles. *Water Quality Research J Canada*. 2007, 42, 46-53.
- [15] Oliveira, L. C. A.; Gonçalves, M.; Oliveira, D. Q. L.; Guerreiro, M. C.; Guilherme, L. R. G.; Dallago, R. M. Solid waste from leather industry as adsorbent of organic dyes in aqueous-medium. *J Hazard Mater*. 2007, 141, 344-347.
- [16] Gammoun, A.; Tahiri, S.; Albizane, A.; Azzi, M.; Guardia, M.; Decontamination of water polluted with oil through the use of tanned wastes. *Engineering and Sci*. 2007, 6, 553-559.
- [17] Gammoun, A.; Tahiri, S.; Albizane, A.; Azzi, M.; Moros, J.; Garrigues, S.; Guardia, M.; Separation of motor oils, oily wastes and hydrocarbons from contaminated water by sorption on chrome shavings. *J Hazard Mater*. 2007, 145, 148-154.
- [18] Oliveira, D. Q. L.; Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; Guilherme, L. R. G. Removal of As(V) and Cr(VI) from aqueous solutions using solid waste from leather industry. *J Hazard Mater*. 2008, 111, 280-284.
- [19] Valente, A. R.; Pires, M. J.; Aguiar, J. L.; Tavares, T.; Ferreira, M. J. Incorporação de resíduos da indústria do calçado em produtos cerâmicos de construção. 6ª Conferência Nacional sobre a Qualidade do Ambiente, Lisbon, 20 to 22 October, 1999.
- [20] Heidemann, E. Newer developments in the chemistry and structure of collagenous connective tissues and their impact on leather manufacture. *J Soc Leather Technol Chem*. 1982, 66, 21-29.

- [21] Parrini, P.; Peroni, G.; Corrieri, G.; Righi, G. P. Fibrous materials useful as leather substitutes and consisting essentially of leather fibers, fibrils or fibrilles of synthetic polymers and cellulose fibers. Patent US 4,162,996, 31.07.1979.
- [22] Agence Nationale pour la Récupération et L'élimination des Déchets (ANRED) et Centre Technique du Cuir (CTC). La valorisation des déchets de tannerie et mégisserie, 1982.
- [23] Gish A. J. Leatherboard. A practical use of tannery offal. J Am Leather Chem Assoc. 1999, 94, 43-47.
- [24] Markus, R. T.; Duman, A.; Wyler, A. Influence of additives in "Pleather" hot pressed leather. J Soc Leather Technol Chem. 1990, 74, 107-115.
- [25] Kai, H.; Kaneda, K.; Nishi, T. Leather powder-containing thermoplastic resin compositions for manufacture of leather-like moldings. J Am Leather Chem Assoc. 1991, 86, 152-157.
- [26] Strongin, B. M. Manufacture of molded leather waste articles. J Am Leather Chem Assoc. 1992, 87, 398-403.
- [27] Wuensch, S. Leather fiber sheets with good shape stability. J Am Leather Chem Assoc. 1992, 87, 362-374.
- [28] Pelzer, H. World Patent WO 94/02300, 18.01.1995 and US Patent 5,624,619, 29.04.1997.
- [29] United Nations Industrial Development Organization (UNIDO). Wastes generated in the leather products industry. Fourteenth Session of the Leather and Leather products industrial panel, Zlin, Czech Republic, 13-15 December 2000.
- [30] Sykes, G. Leatherboard manufacture. World Leather. 1997, 10, 2.
- [31] Hertwig, K. Leatherboard. Leder. 1997, 48, 187.
- [32] Zaretskaya, G. P.; Baxaev, E. M.; Melikov, E. E.; Belozerova, O. A.; Umarbaeva, D. E.; Yudina, M. V.; Semenova, S. A.; Shatalova, O. V.; Chechetkina, E. V.; Rudakov, L. A. Russian Patent RU 2,151,534 27 Jun 2000.
- [33] Cioca, G.; Fertell, P. A. French Patent 2,495,054, 1982.
- [34] Ferreira, J. M.; Almeida, F. J. European Patent EP19970945113, 04.07.1999. World Patent WO/1998/018863, 07.05.1998.
- [35] Faim, P. C. F. J.; Ferreira, J. M. F. Fabrication of new building materials from leather residues agglomerated with recycled plaster. Key Engineering Materials. 2002, 2, 230-232.
- [36] Shibano, K.; Yoshizawa, S.; Goto, S.; Ogawa, Y. Preparation of carbon composite board with superfine natural fibers and performance as building interior materials. Tanso. 2002, 204, 166-170.
- [37] Bonetto, S.; Russo, A.; Arlotti, M.; Montesanto, A. Cuoio e materiali cuoiosi: analisi del rischio riguardanti l'utilizzo dei suddetti materiali per pavimentazione secondo la Direttiva 89/106/CEE (prodotti da costruzione – CPD). Cuoio Pelli Materie Concianti. 2004, 149-154.
- [38] Klassek, A.; Kaszonyiova, A.; Sykorova, M. Kozarstvi. 1985, 35, 102-104.
- [39] Sedliack, M.; Pivoluska, J. Use of leather industry wastes in the manufacture of wood-based panels. Drevo. 1990, 45, 204-207.
- [40] Ferreira, M. J.; Almeida, M. F. Gestão de resíduos de calçado – Valorização de resíduos. Revista CVR. 2009, 13, 34-37.

- [41] Guterres, M.; Mautobe, A.; Hoinacki, E. Propriedades mecânicas de compósitos de polímero termoplástico/serragem de couro curtido ao cromo. *Revista Lançamentos*. 1995, 59, 56-59.
- [42] Ayora, M.; Rios, R.; Quijano, J.; Marquez, A. Evaluation by torque-rheometer of suspensions of semi-rigid and flexible natural fibers in a matrix of poly(vinyl chloride). *Polymer Composites*. 1997, 18, 549-560.
- [43] Soares, M. G.; Mautone, A.; Hoinacki, E. Studio sulle possibilita di ottenimento di agglomerato di materiale fibroso do Rsature di cuoio conciato e polimei thermoplastici. XXII IULTCS Congress, Porto Alegre, Brazil, 1993, Vol II, 501-506.
- [44] Marquez, A.; Quijano, J.; Rios, R. Study of the flow behaviour of polymer-natural fiber suspensions in the power law validity range. *Polymer Composites*. 1999, 20, 279-292.
- [45] Pichon, G. Etude de nouveaux matériaux composites les polymères thermoplastiques chargés de fibres de cuir. *Technicuir*. 1984, 18, 53-58.
- [46] Madera-Santana, T. J.; Torres, A. C.; Lucero, A. M. Extrusion and mechanical characterization of PVC-leather fiber composites. *Polymer Composites*. 1998, 19, 431-439.
- [47] Madera-Santana, T. J.; Aguilar-Vega, M. J. Production of leather-like composites using chemically modified short fibers. I: Chemical modification by emulsion polymerization. *Polymer Composites*. 2002, 19, 49-60.
- [48] Madera-Santana, T. J.; Aguilar-Vega, M. J.; Marquez, A.; Vasquez, M. Production of leather-like composites using chemically modified short fibers. II: Mechanical characterization. *Polymer Composites*. 2002, 23, 991-1002.
- [49] Ramaraj, B. Mechanical and thermal properties of ABS and leather waste composites. *J Applied Polim Sci*. 2006, 101, 3062-3066.
- [50] Natchimuthu, N.; Radhakrishnan, G.; Palanivel, K.; Ramamurthy, K.; Anand, J. S. Vulcanization characteristics and mechanical properties of nitrile rubber filled with short leather fibres. *Polymer International*. 1994, 33, 329-333.
- [51] Ravichandran, K.; Natchimuthu, N. Vulcanization characteristics and mechanical properties of natural rubber–scrap rubber compositions filled with leather particles. *Polymer International*. 2005, 54, 553-559.
- [52] Przepiorkowska, A.; Chronska, K.; Zaborski, M. Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber. *J Hazard Mater*. 2007, 141, 252-257.
- [53] Chronska, K.; Przepiorkowska, A. Buffing dust as a filler of carboxylated butadiene-acrylonitrile rubber and butadiene-acrylonitrile rubber. *J Hazard Mater*. 2008, 151, 348-355.
- [54] Shabani, I.; Arani, A. J.; Dakhel, H. R.; Iranmehr, G.. Using of leather fibers as an additive in elastomeric compounds: Its effect on curing behaviour abnd physico-mechanical properties. *J. Appl Polym Sci*. 2009, 111, 1670-1675.
- [55] Ferreira, M. J.; Almeida, M. F.; Freitas, F. Formulation and characterization of leather and rubber wastes composites. *Polymer Engineering and Science*. 2009, DOI 10.1002/pen.21643.
- [56] Ferreira, M. J.; Almeida, M. F.; Freitas, F. The effect of leather fibers on the properties of rubber-leather composites. *J Composite Materials*. 2010, 44, 2801-2817.

