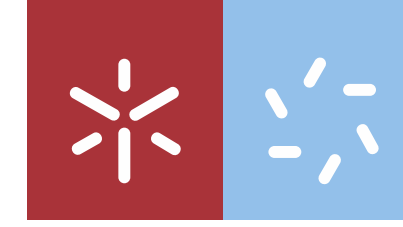




Avaliação do desempenho de colas como  
Meio de adesão em couros naturais

Patrícia Cristina Pinto dos Santos

UMinho | 2022



Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Patrícia Cristina Pinto dos Santos

**Avaliação do desempenho de colas  
como meio de adesão em couros  
naturais**

outubro de 2022





Universidade do Minho  
Escola de Ciências

Patrícia Cristina Pinto dos Santos

**Avaliação do desempenho de colas como  
meio de adesão em couros naturais**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise  
Química

Trabalho efetuado sob a orientação da  
**Professora Doutora Maria Dulce da Silva Geraldo e  
Doutora Stephanie Christelle Marinho Soares**

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### *Licença concedida aos utilizadores deste trabalho*



Atribuição-NãoComercial-SemDerivações

CC BY-NC-ND

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>

## **AGRADECIMENTOS**

Este trabalho foi possível com a ajuda de algumas pessoas que estiveram sempre presentes, às quais quero prestar o meu agradecimento

Em primeiro lugar quero agradecer à minha orientadora Professora Doutora Maria Dulce Silva Geraldo, por me ter dado sempre apoio e motivação, e por ter muita paciência.

À ATEPELI, por me ter dado esta oportunidade, e a todas as pessoas que lá trabalham por me ajudarem sempre que eu precisei. Um especial agradecimento à minha orientadora Stephanie Christelle Marinho Soares, que me acompanhou com muita dedicação, que acreditou sempre nas minhas capacidades, dando-me a força para fazer sempre o meu melhor. À Catarina Franco que me acompanhou na formação do laboratório e que me acolheu tão bem. Obrigada pela companhia e pelas conversas no café da manhã. A toda a equipa de Qualidade da ATEPELI que me fizeram sempre sentir em casa. E a todas as pessoas da produção pela disponibilidade e simpatia.

A todos os meus amigos e família que foram um suporte muito importante nesta fase tão desafiante. Aos meus pais que me deram muito apoio e que acreditaram em mim. E por último, mas não menos importante, um especial obrigado ao Tomás que esteve sempre ao meu lado nos momentos de maior dúvida e ansiedade, e que me ajudou sempre a ver o lado positivo.

Um sincero obrigada a todos!

## **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho acadêmico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## RESUMO

Título: “Avaliação do desempenho de colas como meio de adesão em couros naturais”

O trabalho aqui presente foi desenvolvido na ATEPELI – Ateliers de Portugal, uma empresa especializada na produção de componentes de marroquinaria de luxo, no âmbito do Projeto Individual do 2º ano de Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química.

Teve como objetivo comparar o desempenho de colas utilizadas na empresa, AA1 e AA2, com a cola AQ Contact, AQc, para a possível resolução de problemas recorrentes na produção de componentes constituídos por peles naturais e *croute*.

Neste trabalho, foram produzidas amostras planas de acordo com a norma ISO 2411: 2017, mas também componentes atualmente produzidos pela empresa. Foram feitos testes de adesão e de tração, que avaliam a resistência de adesão na separação de complexos planos e a força mínima para romper componentes, respetivamente. Em paralelo, foram realizados testes climáticos para avaliar o efeito de temperatura e humidade relativa elevadas, na performance da cola nas amostras produzidas. O desempenho das colas foi avaliado nos complexos planos e nos componentes recorrendo ao teste t e foram realizados teste de Youden para identificar as grandezas com maior influência na sua performance.

Nos resultados obtidos, no complexo plano I, a cola AQc reativada, AQc r, destacou-se com os melhores resultados, enquanto a cola AA2, obteve os piores, de uma forma global. No complexo plano II, as colas AA1 e AQc, obtiveram uma performance semelhante não sendo evidenciado diferenças significativas. Apenas as amostras produzidas com a cola AQc que foram sujeitas a teste climático se destacaram. No componente designado por *poignée*, as colas obtiveram resultados semelhantes, nos resultados sem e com teste climático. Por último, nos resultados obtidos no *lien*, apenas a AQc ultrapassou o valor alvo, no tipo de couro C2. Mas destacou-se pela negativa, devido às amostras descolarem nos locais de maior tensão/torção da peça após o teste climático.

Desta forma, foi concluído que a nova cola AQc não se encontra otimizada de forma a competir com as colas atualmente utilizadas, devido aos variados problemas a nível de produção, aconselhando-se a rever os métodos de utilização das colas atualmente empregadas na empresa, tentando, assim, melhorar a sua performance.

**PALAVRAS-CHAVE:** Adesão; Cola; Couro; Performance.

## ABSTRACT

Title: “Evaluation of the performance of glues as a mean of adhesion to natural leathers”

The work here presented was developed at ATEPELI – Ateliers de Portugal, a company specialized in the production of luxury leather goods, within the scope of the Individual Project of the 2nd year of the Masters in Characterization Techniques and Chemical Analysis.

It aimed to compare the performance of glues used in the company, AA1 and AA2, with AQ Contact glue, AQc, for the possible resolution of recurring problems in the production of components made of natural leathers and *croute*.

In this work, flat samples were produced according to the ISO 2411: 2017 standard, but also components currently manufactured by the company. Adhesion and traction tests were performed, which evaluate the adhesion strength in the separation of flat complexes and the minimum force to break components, respectively. In parallel, climatic tests were carried out to assess the effect of high temperature and high relative humidity on the performance of the glue in the samples produced. The performance of the glues was evaluated in the flat complexes and in the components, by using the t test and the Youden test, to identify the factors with the greatest influence on their performance.

In the results obtained, in the flat complex I, the reactivated AQc glue, AQc r, stood out with the best results, while the AA2 glue, obtained the worst, in a global way. In the flat complex II, the AA1 and AQc glues obtained a similar performance, with no significant differences being evidenced. Only samples produced with the AQc glue that were subjected to climate testing stood out. In the component called *poignée*, the glues obtained similar results, in the results without and with climate test. Finally, in the results obtained in the *lien*, only the AQc exceeded the target value, in the C2 leather type. But it stood out in a negative way, due to the samples ungluing in the places of greater tension/torsion of the *lien* after the climatic test.

In this way, it was concluded that the new AQc glue is not optimized to compete with the glues currently used, due to the various problems at the production level. It's advised to review the methods used with the glues currently used in the company, thus trying to improve its performance.

**KEYWORDS:** Adhesion; Glue; Leather; Performance.



## ÍNDICE

AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO .....	v
ABSTRACT .....	vi
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xi
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS .....	xiii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Enquadramento do tema e objetivos.....	1
1.2. Apresentação da empresa.....	3
1.2.1. ATEPELI .....	3
1.2.2. Processos produtivos .....	4
1.3. Materiais utilizados .....	5
1.3.1. Pele.....	5
1.3.2. Couro .....	6
A. Produção do couro .....	7
B. Couros naturais.....	8
C. Couro vs <i>croute</i> .....	8
D. Características do couro .....	8
E. Impactos ecológicos .....	10
1.3.3. Adesivos.....	11
A. Propriedades dos adesivos .....	12
C. Vantagens na utilização de um adesivo .....	16
D. Processo de colagem .....	16
1.4. Testes laboratoriais .....	18
1.4.1. Testes de adesão .....	18

1.4.2.	Testes de ciclagem .....	18
1.4.3.	Testes de tração .....	19
1.4.4.	Testes climáticos .....	19
1.5.	Qualidade.....	21
2.	MATERIAIS E MÉTODOS .....	24
2.1.	Materiais.....	24
2.2.	Equipamento .....	26
2.3.	Preparação das amostras .....	29
2.4.	Procedimento .....	33
3.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	38
3.1.	Ensaio de adesão .....	38
3.1.1.	Complexo plano tipo I .....	38
3.1.2.	Complexo plano tipo II .....	50
3.2.	Teste de tração .....	53
3.2.1.	<i>Poignée</i> .....	53
3.2.2.	<i>Lien</i> .....	57
4.	CONCLUSÃO .....	63
5.	REFERÊNCIAS.....	65
	ANEXO A: tabelas de resultados .....	67

## LISTA DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.</b> INSTALAÇÕES ATEPELI EM PONTE DE LIMA, VIANA DO CASTELO <sup>2</sup> . .....	3
<b>FIGURA 2.</b> EXEMPLOS DE COMPONENTES PRODUZIDOS PELA ATEPELI: <b>A</b> -EXEMPLO DE COMPONENTES DE PEQUENA MARROQUINARIA; <b>B</b> - E <b>C</b> - EXEMPLOS DE COMPONENTES INCLUÍDOS NA CATEGORIA DE MARROQUINARIA <sup>2</sup> . .....	5
<b>FIGURA 3.</b> ESTRUTURA DA PELE DE UM MAMÍFERO <sup>5</sup> . .....	6
<b>FIGURA 4.</b> ESTRUTURA DO COURO <sup>8</sup> . .....	7
<b>FIGURA 5.</b> DIVISÃO DO COURO DE ACORDO COM AS SUAS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS <sup>14</sup> . .....	9
<b>FIGURA 6.</b> EXEMPLOS DE DEFEITOS ENCONTRADOS NO COURO. <b>A</b> - PRESENÇA DE MANCHAS; <b>B</b> - ALTERAÇÕES DE COR; <b>C</b> - ESTRIAS; <b>D</b> - RUGAS. ....	10
<b>FIGURA 7.</b> COMPLEXO DE ADESÃO E AS FORÇAS EXERCIDAS <sup>14</sup> . .....	12
<b>FIGURA 8.</b> COMPLEXO DE ADERÊNCIA E AS FORÇAS EXERCIDAS <sup>14</sup> . .....	12
<b>FIGURA 9.</b> REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA VARIAÇÃO DA VISCOSIDADE. EM AMARELO ESTÁ REPRESENTADO ADESIVO E EM CINZENTO O SUBSTRATO/MATÉRIA A UNIR. <b>A</b> : ADESIVO MUITO VISCOSO; <b>B</b> : ADESIVO COM POUCA VISCOSIDADE; <b>C</b> : ADESIVO COM VISCOSIDADE ADEQUADA (ADAPTADO DE ANA FALCO, 2007). ....	13
<b>FIGURA 10.</b> REPRESENTAÇÃO DA ESTRUTURA TÍPICA DE UM POLIURETANO <sup>22</sup> . .....	15
<b>FIGURA 11.</b> ESQUEMA REPRESENTATIVO DO CICLO PDSA. ....	21
<b>FIGURA 12.</b> IMAGENS DOS COUROS UTILIZADOS NO ENSAIO EXPERIMENTAL. <b>A</b> -COURO C1; <b>B</b> -COURO C2. ....	24
<b>FIGURA 13.</b> IMAGEM DO CROUTE UTILIZADO NO ENSAIO EXPERIMENTAL. ....	24
<b>FIGURA 14.</b> ROBOT DE APLICAÇÃO COLA UTILIZADO NO PROCESSO DE COLAGEM DAS AMOSTRAS. ....	26
<b>FIGURA 15.</b> TESTE REALIZADO PARA AVALIAR A QUALIDADE DA DISPERSÃO DE COLA. <b>A</b> -DISPERSÃO CONFORME; <b>B</b> -DISPERSÃO NÃO CONFORME. ....	27
<b>FIGURA 16.</b> “FORNO FLASH” UTILIZADO NO PROCESSO DE COLAGEM DAS AMOSTRAS. <b>A</b> -EQUIPAMENTO DESLIGADO; <b>B</b> -EQUIPAMENTO EM UTILIZAÇÃO. ....	28
<b>FIGURA 17.</b> CALANDRA UTILIZADA NO PROCESSO DE COLAGEM DAS AMOSTRAS. ....	29
<b>FIGURA 18.</b> REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DAS AMOSTRAS PLANAS. <b>A</b> -PERSPETIVA FRONTAL; <b>B</b> -PERSPETIVA LATERAL. ....	30
<b>FIGURA 19.</b> ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DAS AMOSTRAS. ....	31
<b>FIGURA 20.</b> REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO SEGUNDO TIPO DE COMPLEXO PLANO TESTADO. ....	31
<b>FIGURA 21.</b> EXEMPLO DE UMA POIGNÉE. ....	32
<b>FIGURA 22.</b> EXEMPLO DE UM LIEN. ....	32

<b>FIGURA 23.</b> IMAGENS DO DINAMÓMETRO UTILIZADO. A-POSICIONAMENTO DA AMOSTRA; B-DINAMÓMETRO UTILIZADO.....	34
<b>FIGURA 24.</b> A. POSICIONAMENTO DO POIGNÉE NO BANCO DE CICLOS; B. BANCO DE CICLOS UTILIZADO.....	35
<b>FIGURA 25.</b> POSICIONAMENTO DO LIEN NO DINAMÓMETRO. ....	36
<b>FIGURA 26.</b> EQUIPAMENTOS LABORATORIAIS UTILIZADOS. A-CÂMARA CLIMÁTICA; B-ESTUFA.....	37
<b>FIGURA 27.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA A ADESÃO (A), EM N/CM, PARA AS DIFERENTES COLAS UTILIZADAS NOS COMPLEXOS CONSTITUÍDOS APENAS POR COURO C1.....	39
<b>FIGURA 28.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, PARA AS DIFERENTES COLAS UTILIZADAS NOS COMPLEXOS CONSTITUÍDOS APENAS POR COURO C2.....	41
<b>FIGURA 29.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, PARA AS DIFERENTES COLAS UTILIZADAS NOS COMPLEXOS CONSTITUÍDOS APENAS POR CROUTE, CR. ....	43
<b>FIGURA 30.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, PARA AS DIFERENTES COLAS UTILIZADAS NOS COMPLEXOS CONSTITUÍDOS POR COURO C1 E CROUTE, CR. ....	45
<b>FIGURA 31.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, PARA AS DIFERENTES COLAS UTILIZADAS NOS COMPLEXOS CONSTITUÍDOS POR COURO C1.....	46
<b>FIGURA 32.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, E NOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA A COLA AQCR. ....	47
<b>FIGURA 33.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, E NOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA A COLA AQC. ....	48
<b>FIGURA 34.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, E NOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA A COLA AA1. ....	49
<b>FIGURA 35.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RESISTÊNCIA DE ADESÃO (A), EM N/CM, E O MATERIAL DOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA AMBAS AS COLAS, COM E SEM O TESTE CLIMÁTICO.....	51
<b>FIGURA 36.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RELAÇÃO ENTRE A FORÇA DE RUTURA, EM DAN, E O MATERIAL DOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA AMBAS AS COLAS, COM E SEM O TESTE CLIMÁTICO.....	55
<b>FIGURA 37.</b> EXEMPLO DE LIEN EM “FORMA”. ....	57
<b>FIGURA 38.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RELAÇÃO ENTRE A FORÇA DE RUTURA OBTIDA, EM DAN, E O MATERIAL DOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA AMBAS AS COLAS, COM E SEM O TESTE CLIMÁTICO. ....	58
<b>FIGURA 39.</b> REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA RELAÇÃO ENTRE A FORÇA DE RUTURA, EM DAN, E O MATERIAL DOS DIFERENTES COMPLEXOS PARA AMBAS AS COLAS, COM E SEM O TESTE CLIMÁTICO.....	60
<b>FIGURA 40.</b> RESULTADOS OBTIDOS APÓS O TESTE CLIMÁTICO. ....	62

## LISTA DE TABELAS

<b>TABELA 1.</b> GUIA DE DEFEITOS RESULTANTES DO TESTE CLIMÁTICO <sup>29</sup> .....	20
<b>TABELA 2.</b> QUESTÕES APLICADAS NA FERRAMENTA 5W2H. ....	23
<b>TABELA 3.</b> RESUMO DAS CARACTERÍSTICAS DAS COLAS UTILIZADAS. ....	25
<b>TABELA 4.</b> MATRIZ DE AMOSTRAS.....	33
<b>TABELA 5.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO (A) OBTIDOS PARA O COMPLEXO C1-C1, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	39
<b>TABELA 6.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE DE ADESÃO (A) PARA O COMPLEXO C2-C2, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	41
<b>TABELA 7.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO OBTIDOS (A) NO COMPLEXO Cr-Cr, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	43
<b>TABELA 8.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO (A) OBTIDOS NO COMPLEXO C1-Cr, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	44
<b>TABELA 9.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO (A), OBTIDOS NO COMPLEXO C2-Cr, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	46
<b>TABELA 10.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO (A) OBTIDOS NO COMPLEXO TIPO II, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	50
<b>TABELA 11.</b> MATRIZ DE TESTES UTILIZADOS NA AVALIAÇÃO DO TESTE DE ADESÃO. ....	52
<b>TABELA 12.</b> RESULTADOS DO TESTE DE ADESÃO OBTIDOS PARA AS CONDIÇÕES ACIMA ESTABELECIDAS. ....	52
<b>TABELA 13.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE DE FORÇA DE RUTURA (R), PARA O COMPONENTE POIGNÉE, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	54
<b>TABELA 14.</b> RESULTADOS DE FORÇA DE ADESÃO OBTIDOS PARA AS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS NA TABELA 11, EM QUE CA É A COLA AA2 E CB A COLA AQC R. ....	56
<b>TABELA 15.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE DE FORÇA DE RUTURA (R), NA EXTREMIDADE A DO LIEN, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	58
<b>TABELA 16.</b> RESULTADOS DE FORÇA DE RUTURA OBTIDOS PARA AS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS NA TABELA 11, EM QUE A COLA CA É A COLA AA1 E A COLA CB A COLA AQC.....	59
<b>TABELA 17.</b> COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS NO TESTE DE FORÇA DE RUTURA (R), NA EXTREMIDADE B DO LIEN, SEM E COM TESTE CLIMÁTICO.....	60
<b>TABELA 18.</b> RESULTADOS DE FORÇA DE RUTURA OBTIDOS PARA AS CONDIÇÕES ESTABELECIDAS NA TABELA 11, EM QUE CA É A COLA AA1 E CB A COLA AQC. ....	61
<b>TABELA A1.</b> RESULTADOS OBTIDOS NO COMPLEXO TIPO I.....	67

<b>TABELA A2.</b> RESULTADOS OBTIDOS NO COMPLEXO TIPO II. ....	70
<b>TABELA A3.</b> RESULTADOS OBTIDOS NO POIGNÉE. ....	72
<b>TABELA A4.</b> RESULTADOS OBTIDOS NA EXTREMIDADE A DO LIEN. ....	73
<b>TABELA A5.</b> RESULTADOS OBTIDOS NA EXTREMIDADE B DO LIEN.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÓNIMOS

**A** - Adesão

**AA1** – Adesivo Atual 1

**AA2** – Adesivo Atual 2

**AQc** – AQ Contact

**AQc r** – AQ Contact Reativada

**C1** – Couro 1

**C2** – Couro 2

**Cr** – *Croute*

**PDSA** – Plan/Do/Study/Act

**PU** – Poliuretano

**R** – Rutura

**S** – Desvio padrão

**T<sub>g</sub>** – Temperatura de transição vítrea

**T<sub>m</sub>** – temperatura de fusão cristalina

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Enquadramento do tema e objetivos**

A produção de componentes em couro é bastante complexa, sendo dependente de muitas variáveis. É essencial que todos os processos durante a produção sejam eficientes e que garantam a qualidade do produto final. Neste sentido, o processo de colagem é um exemplo das etapas que resulta em potenciais não conformidades.

Na ATEPELI, problemas de colagem em couros naturais são recorrentes, tendo sido desenvolvidos projetos de estudo de novas colas. Um projeto industrial pode ser definido como um projeto relacionado com linhas de produção de um determinado produto, com o objetivo de reduzir custos associados à não qualidade e elevar os níveis de eficácia e eficiência dessa linha<sup>1</sup>. Este pode ser determinante para compreender todas as vertentes do problema de colagem e analisar, junto das linhas de produção, os bloqueios recorrentes em relação a esta questão.

O principal objetivo do projeto desenvolvido é avaliar o desempenho de colagem do adesivo AQ Contact em couros naturais, e compará-lo aos adesivos utilizados atualmente. Com isto visa-se aumentar as competências de adesão relativamente às outras colas e demonstrar as interações e potenciais fragilidades quando associados a diferentes materiais. Por outro lado, pretende-se auxiliar, de forma direta, a equipa central e o fornecedor no desenvolvimento deste novo adesivo e determinar o seu desempenho num panorama real, aplicando a cola numa linha de produção. Desta forma, pretende-se criar também uma cultura de relação próxima com o fornecedor de modo a otimizar a cola e resolver um problema recorrente, que afeta o nível de qualidade dos componentes produzidos.

No âmbito do Projeto Individual do 2º ano de Mestrado em Técnicas de Caracterização e Análise Química, foi proposto um estágio de 9 meses na empresa ATEPELI, nas instalações de Ponte de Lima. Este estágio está assente num objetivo geral que consiste no desenvolvimento de uma cola e implementação da mesma numa escala industrial. Com base no objetivo geral foram estabelecidas cinco etapas aqui descritas:

- I. Planificar os testes a realizar e selecionar as amostras a produzir com as diferentes equipas envolvidas;



- II. Acompanhar a produção das peças e recolher informações relevantes a nível de produção;
- III. Realizar os testes laboratoriais e analisar os resultados obtidos;
- IV. Elaborar relatórios e apresentar os resultados à sede;
- V. Contribuir para a melhoria contínua e divulgar internamente os resultados do trabalho realizado no laboratório.

O presente trabalho está dividido em oito secções, distribuídas em 5 capítulos, em que na primeira secção são apresentados o enquadramento ao trabalho e os objetivos do mesmo.

Na secção seguinte, é apresentada a empresa, assim como, os processos produtivos do atelier.

De seguida na secção “materiais utilizados”, são apresentados os materiais usados na produção das amostras.

Na secção quatro, designada por “testes laboratoriais”, são indicados os métodos e protocolos utilizados em laboratório, na análise dos componentes.

A seguir são descritas ferramentas de qualidade utilizadas na organização do trabalho apresentado, como o ciclo de PDSA e os 5W2H.

No Capítulo 2, “materiais e métodos”, são apresentados de forma mais técnica, todos os materiais e equipamentos utilizados na produção de amostras, tal como, nos protocolos usados na avaliação experimental dos componentes.

No Capítulo 3 são apresentados e discutidos os resultados obtidos dos ensaios realizados

Por último, no Capítulo 4 e 5, são apresentadas as conclusões e a bibliografia consultada.

## **1.2. Apresentação da empresa**

### **1.2.1. ATEPELI**

A ATEPELI – Ateliers de Portugal é uma empresa que foi fundada em 2011 com o objetivo de produzir componentes de marroquinaria e calçado de luxo, com níveis elevados de exigência, requeridos pelo grupo multinacional ao qual está associado.

Atualmente, com 3 ateliers ativos, em Ponte de Lima (figura 1), Penafiel e Santa Maria da Feira, conta com mais de 850 colaboradores, que se dedicam à produção de componentes em couro, tela e têxteis<sup>2</sup>.



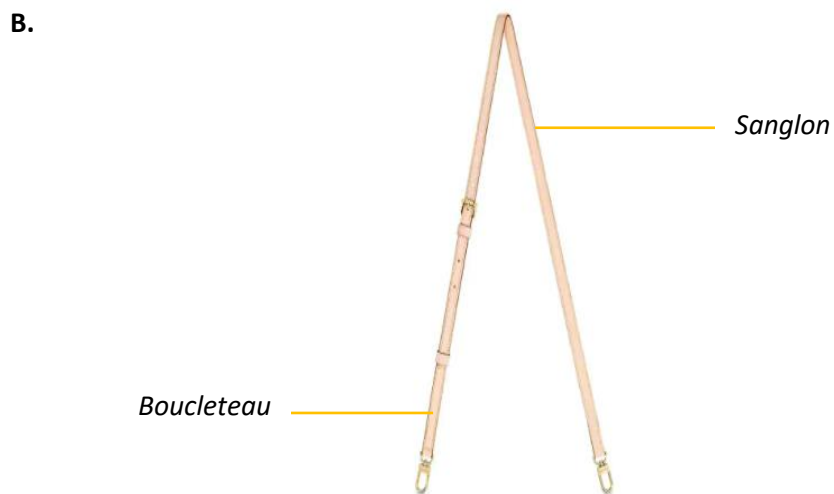
**Figura 1.** Instalações ATEPELI em Ponte de Lima, Viana do Castelo<sup>2</sup>.

É uma empresa que se guia por 3 valores distintos: criatividade e inovação, excelência e espírito empreendedor. A importância destes valores levam a uma melhoria contínua dos métodos de produção, e consequentemente, ao aumento da qualidade dos componentes.

Em 2019, com o objetivo de amplificar as competências da ATEPELI e de aumentar a autonomia na validação de novos desenvolvimentos, surgiu a oportunidade de implementar um laboratório, no polo de Ponte de Lima, de modo a apoiar o desenvolvimento de componentes e para a realização de projetos de investigação internos. Em 2021, foi realizada a acreditação do laboratório, onde foram obtidos resultados de excelência na grandeza dos 83,5%. Em 2022, foi inaugurado, em Penafiel, um segundo laboratório com o objetivo de estudar os materiais e processos utilizados pela empresa de modo a reduzir o impacto de não conformidades nos ateliers e aumentar a eficiência na solução de problemas<sup>3</sup>.

### 1.2.2. Processos produtivos

A produção realizada na ATEPELI não está enquadrada no contexto de produto acabado ou produto final, mas sim na produção de componentes de marroquinaria e pequena marroquinaria. Os componentes de pequena marroquinaria, como ilustrado na figura 2: A., podem ser definidos como os componentes que vão ser aplicados no interior de uma carteira. Enquanto, que os componentes de marroquinaria, apresentados na figura 2: B. e C., são os elementos que são aplicados no exterior de uma mala.





**Figura 2.** Exemplos de componentes produzidos pela ATEPELI: **A**-exemplo de componentes de pequena marroquinaria; **B**- e **C**- exemplos de componentes incluídos na categoria de marroquinaria<sup>2</sup>.

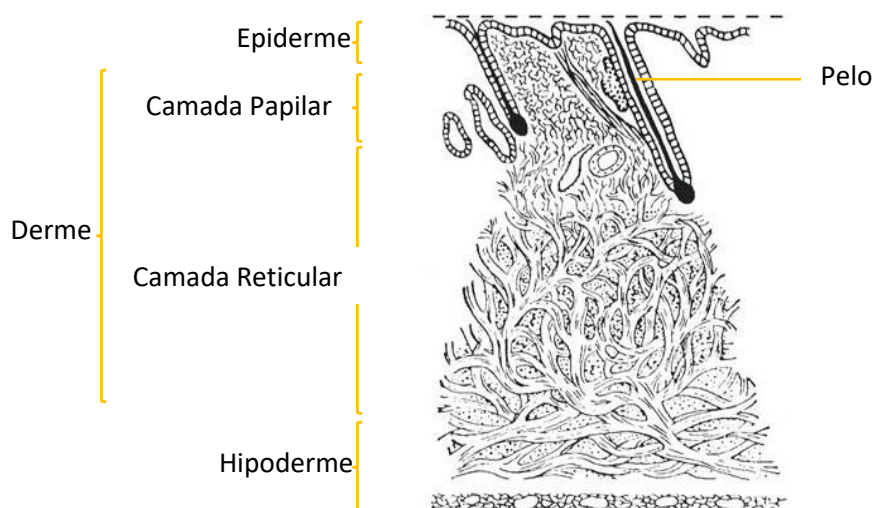
Para além da produção de componentes a ATEPELI engloba vários processos produtivos, como o corte e a preparação de materiais, a montagem dos componentes, o controlo de qualidade das peças produzidas, a embalagem e expedição das encomendas para os clientes e ainda o armazenamento de materiais necessários.

### 1.3. Materiais utilizados

#### 1.3.1. Pele

A pele é um órgão fundamental para os animais, uma vez que exerce várias funções determinantes para a sobrevivência dos indivíduos, tais como, função protetiva, sensorial, termorreguladora e metabólica<sup>4</sup>.

A pele dos mamíferos é constituída por 3 camadas (figura 3), a camada mais externa é a epiderme, que constitui a principal barreira entre o indivíduo e o meio ambiente. A derme é uma camada intermédia, de tecido conectivo, que liga a epiderme ao tecido subcutâneo e é constituída por 2 subcamadas: a camada papilar e a camada reticular. São estas subcamadas da derme que contêm proteínas organizadas numa matriz, que fornecem à pele a sua qualidade elástica. As proteínas presentes são maioritariamente o colagénio, mas também a elastina e a queratina, entre outros. A camada mais interna é designada por hipoderme e tem como objetivo a união das diferentes camadas da pele aos órgãos internos<sup>4,5</sup>.



**Figura 3.** Estrutura da pele de um mamífero<sup>5</sup>.

### 1.3.2. Couro

De acordo com o artigo 2º, do Decreto-Lei n.º 3/2022, o “couro e peles curtidas (curtidos)” são definidos como produtos obtidos a partir da pele animal que conserva a estrutura original das fibras, de forma mais ou menos intacta, e que passou pelo processo de curtimento para se tornar imputrescível<sup>6</sup>.

O couro é caracterizado por ser um material impermeável, flexível, durável, elástico, biocompatível, tendo uma elevada gama de utilizações para os seres humanos. As suas características tornam-no num excelente material para a produção de calçado, malas e mobiliário<sup>7,8</sup>.

A produção de couro consiste num método antigo, existindo registos do período Neolítico, que demonstram o uso de matéria vegetal para o processamento da pele animal<sup>1</sup>. Até ao século XIX, o couro era um material único, no sentido em que o ser humano não conseguia produzir outro material com a capacidade de ser flexível e impermeável<sup>8</sup>.

Em 2020, foram produzidos mais de 1,7 mil milhões de metros quadrados de couro, refletindo a importância deste material a nível global<sup>7</sup>. De acordo com a UNIDO - *United Nations Industrial Development Organization*, a pele mais utilizada no mundo, na indústria dos curtumes, é de origem bovina (66%) e de seguida a de origem ovina (15%). Outros tipos

de pele utilizadas são as de porco, cabra e de origem exótica, como a pele de cobra, avestruz, crocodilo, entre outro<sup>9</sup>.

### A. Produção do couro

Na atualidade e de uma forma simplificada, o processamento da pele para a obtenção de couro, é constituído pelas etapas de rio, curtimento e acabamentos, e podem ser definidas da seguinte forma:

- Rio: esta fase inicia com a receção das peles conservadas em sal, que depois são demolidas, e sujeitas a tratamentos físicos e químicos para a sua limpeza<sup>5</sup>;
- Curtimento: este processo fornece uma estabilidade das fibras de colagénio da pele animal. Dependendo da aplicação do produto final, o curtimento pode ser vegetal ou mineral, envolvendo taninos naturais ou o crómio, respetivamente<sup>5</sup>.
- Acabamentos: é constituído pela fase de tingimento, secagem, igualização, aplicação de texturas, entre outros. Estes acabamentos vão depender da finalidade que o couro tem<sup>5</sup>.

No final de todo este processamento, o couro fica com uma estrutura semelhante à pele do animal que lhe deu origem (figura 4), excluindo a epiderme e a hipoderme, que são removidas nas fases iniciais. O couro, ao contrário da pele, é fisicamente e quimicamente estável, devido aos processos físicos e químicos ao qual a pele animal é sujeita<sup>10</sup>. Por outro lado, este tratamento, também fornece uma estabilidade da matriz proteica, que é caracterizada por ter diferentes densidades nas diferentes camadas do couro<sup>8,11</sup>.

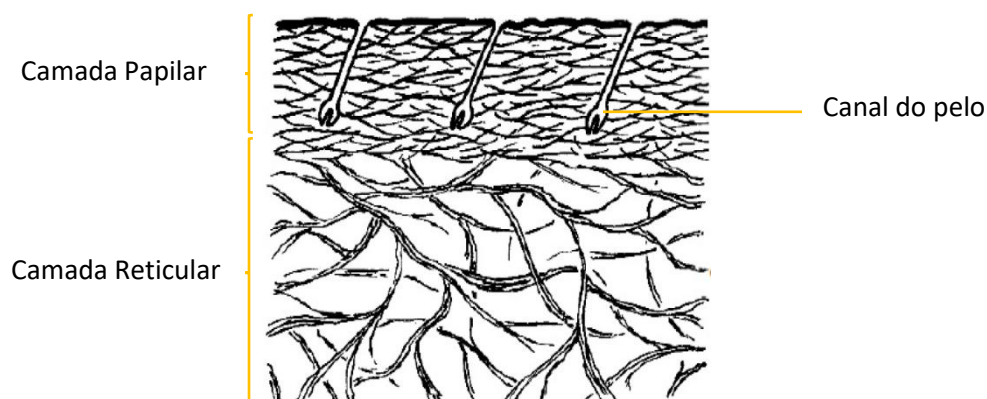


Figura 4. Estrutura do couro<sup>8</sup>.

## **B. Couros naturais**

O couro designado por “couro natural” é caracterizado por utilizar taninos vegetais no processo de curtimento. Os taninos vegetais são compostos polifenóis com a capacidade de precipitar proteínas. O processo de curtimento ocorre devido às ligações químicas criadas entre o colagénio da pele animal e os taninos presentes na matéria vegetal. Os taninos vegetais têm várias origens, podem ser produzidos a partir de cascas de árvore, madeira, folhas e mesmo frutas, como por exemplo, mimosas e castanheiras<sup>12</sup>.

Este tipo de curtimento é o método de produção de couro mais antigo e ainda é utilizado na atualidade, com alterações, devido à evolução tecnológica<sup>13</sup>. Apesar de já existirem outros métodos de curtimento de peles, este tem a vantagem de originar resíduos biodegradáveis<sup>5</sup>.

## **C. Couro vs *croute***

Como foi referido anteriormente, o couro é um produto originado da pele animal que conserva, de uma forma geral, a estrutura da pele do animal que lhe deu origem. Porém o *croute* é um material muito particular, no sentido em que a flor da pele é removida<sup>6</sup>. Isto pode acontecer para reaproveitamento de couro que tenha a flor da pele danificada<sup>6</sup>. Este material é reutilizado como reforço dos componentes e, como o próprio nome indica (“crosta”), permite aumentar a resistência do mesmo.

## **D. Características do couro**

Como identificado na figura 5, o couro pode ser dividido em várias regiões, tendo em atenção as suas características físicas, como a espessura e elasticidade. A zona mais nobre do couro é a região designada por *grupon*, pois contem a matriz de colagénio mais estável, sendo uma zona associada a uma menor elasticidade e a menos defeitos. As restantes zonas não são de qualidade equivalente, uma vez que são áreas que sofrem mais danos ao longo da vida do animal, devido à sua movimentação ou interação com o ambiente que o rodeia, sendo elas designadas por culatra, pescoço e barriga ou flancos<sup>14</sup>.

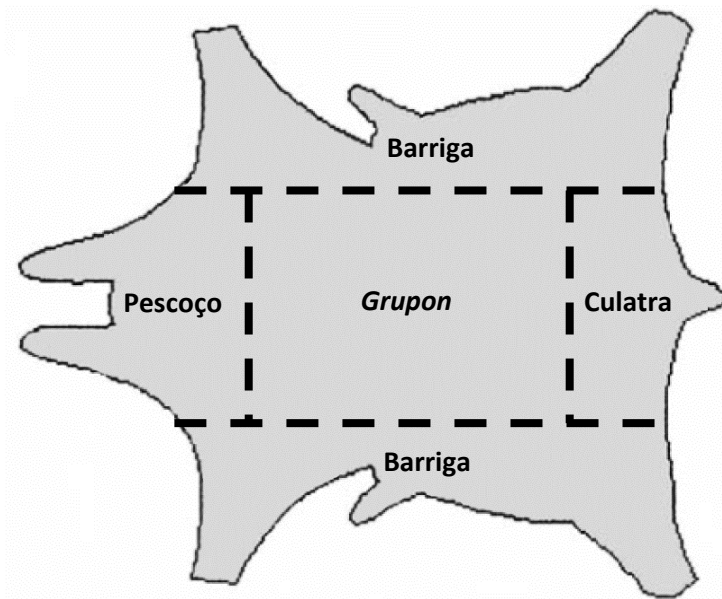


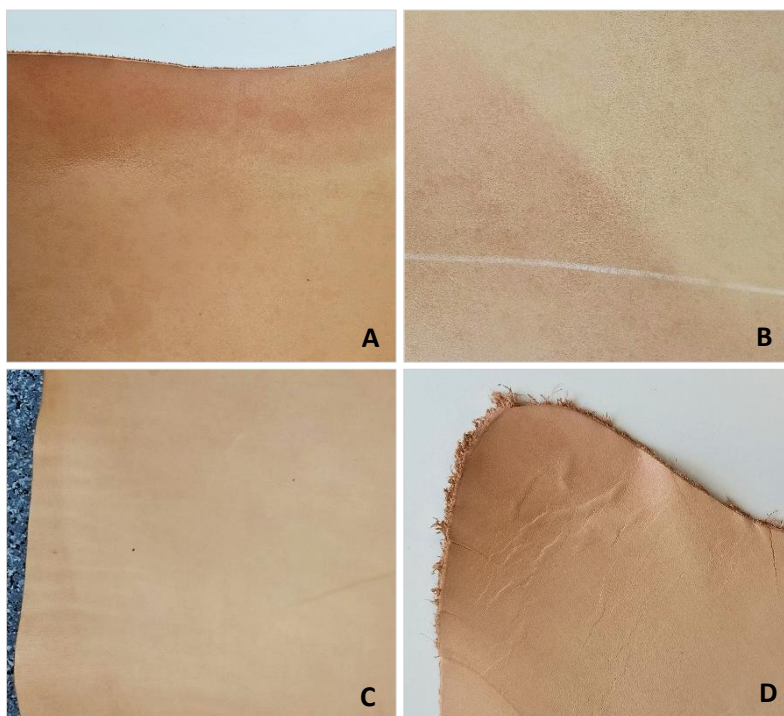
Figura 5. Divisão do couro de acordo com as suas características físicas<sup>14</sup>.

Para além da elasticidade, outra característica fundamental na área da marroquinaria é a “mão” dos materiais. A “mão” pode ser definida como a sensação tátil que a superfície do couro tem, sendo importante que o produto final mantenha a sua característica inicial, mesmo depois da manipulação e alteração do couro<sup>15</sup>. Este ponto é de extrema relevância, uma vez que os designers validam, não só o aspeto, mas também a mão do produto, sendo então essencial este ser preservado.

- Controlo de qualidade no couro

O controlo de qualidade do couro num contexto industrial é essencial para a garantia de qualidade do produto final, e é realizado ao longo da produção. Numa primeira fase é essencial determinar e avaliar os defeitos presentes no couro a partir do seu aspeto geral<sup>14</sup>. Estes defeitos podem ocorrer durante a vida do animal, como a presença de cicatrizes, veias e estrias, durante o processamento da pele, como a existência de buracos no couro ou existência de pregas devido a más condições de armazenamento<sup>14</sup>. A imagem seguinte mostra alguns exemplos de defeitos encontrados no couro.





**Figura 6.** Exemplos de defeitos encontrados no couro. A - presença de manchas; B - alterações de cor; C - estrias; D - rugas.

As condições de armazenamento do couro podem ser determinantes para a garantia de qualidade do material, para isso é necessário que alguns parâmetros sejam estabelecidos e mantidos constantes. Os parâmetros que têm uma maior influência na qualidade do couro são a temperatura, a humidade e a luminosidade<sup>14</sup>.

### **E. Impactos ecológicos**

A maior parte da pele utilizada para a produção do couro é proveniente da indústria alimentar e de produção de lã, cerca de 99 %, sendo vantajoso para a diminuição do desperdício proveniente destas indústrias<sup>16</sup>.

Para além disso, já existem formas de reaproveitar desperdícios desta indústria, como por exemplo a utilização das matérias sólidas para fertilizantes, para a produção de sabão, biogás e gelatina ou para a alimentação de outros animais<sup>17</sup>.

Apesar dos avanços tecnológicos da atualidade já terem ajudado na eficiência da produção de couro, ainda há muito trabalho a fazer<sup>7</sup>. A fase de curtimento é uma das maiores problemáticas, uma vez que, só nesta fase, são gastos 50 m<sup>3</sup> de água e 500 kg de variados

compostos, para converter 1 tonelada de pele em 200 kg de couro. É de notar que cerca de 80 % desses compostos ficam retidos na água<sup>16</sup>.

### 1.3.3. Adesivos

De acordo com Petkovic et al.<sup>18</sup>, um adesivo pode ser definido como um material não metálico que tem a capacidade de unir dois ou mais componentes através de forças atrativas que atuam sobre a interface<sup>18</sup>. As forças normalmente presentes neste tipo de união são as interações de van der Waals, ligações químicas covalentes ou iónicas<sup>19</sup>.

Uma característica interessante deste método de união é o facto de não ser necessário uma massa significativa de adesivo para a junção de matérias, em comparação com o volume final<sup>4</sup>. Para além da função de união de matéria sólida, o adesivo também tem outras funções, como selante, isolante e amortecedor de vibrações<sup>20</sup>.

Relativamente aos adesivos, existe uma série de conceitos chave importantes para a compreensão deste trabalho, podendo destacar-se:

- Substrato ou aderente: É o material sólido que se une com o auxílio do adesivo<sup>20</sup>;
- Sistema adesivo: É o complexo formado pelo aderente e o adesivo<sup>20</sup>;
- Adesão: É a ligação física ou química exercida entre o adesivo e o substrato. Esta força pode ser realizada por efeitos de adsorção, difusão ou efeitos mecânicos<sup>14</sup>;
- Coesão: É um fenómeno estrutural, que se realiza entre os dois complexos que se querem unir. É a força molecular que mantem os dois componentes ligados e pode ocorrer por cristalização ou reticulação dos polímeros<sup>14</sup>.
- Aderência: Descreve a rapidez com que uma fixação adesiva é produzida.

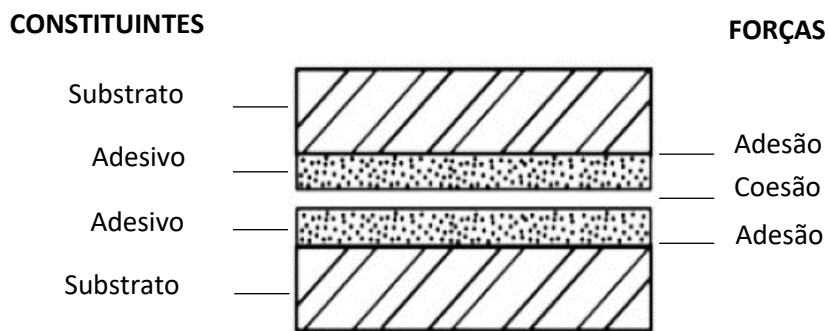
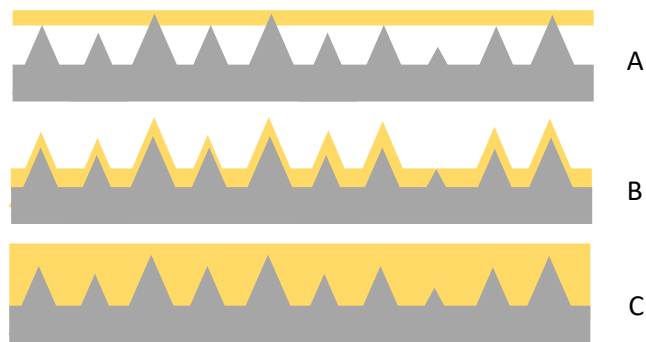


Figura 7. Complexo de adesão e as forças exercidas<sup>14</sup>.

### A. Propriedades dos adesivos

A seleção de um adesivo é crucial, sendo essencial considerar as características do material a unir, a forma como se aplica o adesivo e a sua performance no produto final<sup>18</sup>. No caso prático em estudo, o couro revela ser um caso bastante particular, sendo necessário características específicas: ser flexível e em simultâneo resistente, e os seus parâmetros de união, como a pressão e temperatura, têm de ser bem definidos, pois o material pode ser danificado no processo utilizado, por exemplo, alteração da cor do couro<sup>21</sup>. Para que a adesão seja adequada ao seu objetivo, é necessário ter em conta as seguintes propriedades do adesivo:

1. Viscosidade: Um adesivo de elevada viscosidade não consegue atravessar nas irregularidades do substrato, como fibras ou poros, pois este apresenta muita resistência à penetração, resultando numa aplicação irregular. Pelo contrário, um adesivo muito fluido penetra nos poros muito facilmente, e desta forma a camada de adesivo não fica suficientemente espessa para haver uma boa coesão entre os materiais<sup>14,22</sup>.



**Figura 9.** Representação esquemática da variação da viscosidade. Em amarelo está representado adesivo e em cinzento o substrato/matéria a unir. A: adesivo muito viscoso; B: adesivo com pouca viscosidade; C: adesivo com viscosidade adequada (adaptado de Ana Falco, 2007).

2. Teor de sólidos: Os sólidos, num adesivo, correspondem às substâncias que permanecem no substrato quando os solventes evaporam. Eles são de extrema importância, uma vez que correspondem aos componentes ativos no adesivo, que permitem a colagem da matéria<sup>22</sup>.
3. Tempo de secagem: É o tempo que os solventes demoram até se evaporarem na totalidade e depende de diversas variáveis, como a temperatura ambiente, a humidade, o tipo de substrato e espessura de adesivo<sup>14</sup>.
4. Tempo de abertura: Este é o tempo que o adesivo pode ficar exposto ao ambiente sem perder as suas capacidades de adesão ou “*tack*”<sup>14</sup>.
5. Tack: é a designação dada ao nível de aderência que um adesivo tem, quanto mais *tack* mais pegajoso é o adesivo<sup>23</sup>;
6. Reativação: Se o tempo de abertura não for suficiente para a realização da colagem, pode-se recorrer à reativação do adesivo, por ação de substâncias químicas ou por ação térmica, com fornos tipo flash ou estufas. Estas ações tornam o polímero amorfo, voltando às características do adesivo antes de secar. As temperaturas aconselhadas para a reativação de adesivos poliuretanos situam-se entre 70-80 °C e entre 50-60 °C para adesivos de policloropreno. Estas

temperaturas não devem ser ultrapassadas, uma vez que pode degradar os polímeros presentes nos adesivos impedindo uma colagem conforme<sup>14,21</sup>.

## **B. Constituição dos adesivos**

A constituição dos adesivos varia de acordo com o objetivo de uso, e com as condições de aplicação que este vai ter. Na sua forma mais básica, os adesivos são constituídos pelos seguintes componentes:

- Polímeros e/ou monómeros;
- Solventes;
- Base;
- Aditivos – Exemplos: Antioxidantes, antifúngicos, espessantes, entre outros.

### **a. Polímeros e polimerização**

De uma forma simples, os polímeros são macromoléculas constituídas por monómeros, que se ligam entre si através de uma reação designada por polimerização<sup>24</sup>. Os polímeros podem ser de origem natural, como o exemplo da celulose, ou de origem artificial, como os que serão aqui descritos.

A polimerização pode ocorrer de duas formas: por um processo de condensação ou por um processo de adição. A polimerização por adição é caracterizada pela união de números variados de monómeros iguais. Enquanto a polimerização por condensação envolve monómeros diferentes que quando reagem libertam moléculas de água<sup>24</sup>.

Uma das características dos polímeros que é importante referir é o efeito da temperatura. Existem duas temperaturas cruciais nos polímeros: a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e a temperatura de fusão cristalina  $T_m$ . Quando a  $T_g$  é atingida o polímero entra num estado amorfo, onde a sua viscosidade diminui. Quando a  $T_m$  é ultrapassada ocorre um rearranjo do polímero para a sua estrutura cristalina, mas se esta temperatura foi ultrapassada para valores mais elevados, as cadeias poliméricas são destruídas<sup>24</sup>.

## b. Poliuretano (PU)

Existem uma grande variedade de adesivos utilizados industrialmente, mas, uma vez que este trabalho tem como matéria principal o couro, os adesivos à base de poliuretano (PU) vão ser o foco desta secção.

Estes adesivos à base de PU são utilizados há mais de 50 anos numa vasta gama de industrial, como na construção, produção de livros, móveis e componentes de couro, entre outros. Estes são bastante populares devido à sua resistência a gorduras, plastificantes, óleos e ao calor<sup>14,22</sup>.

Os adesivos que contém estes polímeros são caracterizados por terem temperaturas de fusão relativamente altas e ao mesmo tempo serem flexíveis. Isto acontece devido à constituição destes polímeros, que são formados por segmentos rígidos, contendo estruturas cíclicas, e por segmentos flexíveis, tornando-o bastante versáteis<sup>22,25,24</sup>.

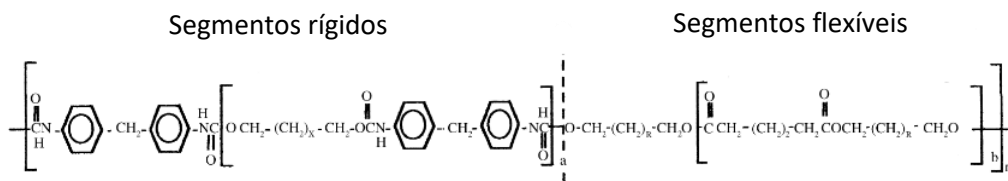


Figura 10. Representação da estrutura típica de um poliuretano<sup>22</sup>.

Polímeros com estruturas rígidas vão ter uma  $T_g$  mais elevada. Assim quando um polímero é constituído por segmentos rígidos e segmentos flexíveis, conseguem atingir temperaturas mais elevadas, sem perder as duas propriedades e quando sujeitas a temperaturas mais reduzidas, não perdem a sua flexibilidade<sup>24</sup>.

Contudo é fundamental ter em conta que os polímeros podem ser degradados por variados fatores ambientais alterando as suas propriedades<sup>22</sup>. Assim sendo, a temperatura tem um papel muito importante nos polímeros. Um aumento da temperatura pode levar à degradação física ou química das cadeias poliméricas, sendo estas reversíveis ou irreversíveis, respetivamente<sup>22</sup>. No caso da necessidade de reativação da cola por aquecimento, é necessário seleccionar cuidadosamente a temperatura em que este processo se realiza, para não ocorrer a degradação dos polímeros.

A humidade, também pode alterar as características do adesivo, no sentido em que pode modificar a temperatura de transição vítrea do polímero, devido a permeabilidade dos polímeros, a água pode interagir com as ligações intermoleculares das cadeias. Por outro lado, estas interações com a água podem levar à hidrólise, que favorece a deterioração do adesivo<sup>22</sup>.

### **C. Vantagens na utilização de um adesivo**

A utilização de adesivos traz vantagens a vários níveis, por um lado, não danifica o substrato fisicamente, como os métodos de união alternativos (exemplos de juntas mecânicas: costuras, soldas, parafusos, etc), e por outro, permite uma uniformização da tensão exercida no complexo que foi unido<sup>14</sup>.

Contudo, apresenta certas desvantagens, uma vez que é necessária uma maior área de contacto entre os substratos que são aderidos, em comparação com as juntas mecânicas, e as condições das superfícies dos substratos precisam de ser consistentes para que não haja alterações nas propriedades da união dos substratos. Por fim, os adesivos de constituição polimérica, que exibem comportamentos viscoelásticos, são largamente afetados por fatores ambientais, como a temperatura e humidade, a nível de resistência mecânica, visto que são estes fatores que deterioram o adesivo ao longo do tempo<sup>22</sup>.

### **D. Processo de colagem**

Como referido anteriormente, o processo de colagem tem como o objetivo a união dos substratos através da aplicação de um adesivo, de uma forma uniforme e eficaz. Para isso é necessário garantir vários fatores, que asseguram a qualidade da colagem, sendo estes descritos de seguida.

- Preparação das superfícies

No processo de colagem é essencial que a interação entre o substrato e o adesivo seja ideal, para que não ocorram falhas nem reações não pretendidas após a colagem. Caso a

superfície do substrato não tenha compatibilidade química com o adesivo ou o tipo de matéria não permite uma boa ancoragem mecânica da cola, é necessário realizar tratamentos prévios à superfície do substrato<sup>22</sup>.

No couro, para que a adesão seja o mais eficaz possível, é necessário remover a camada externa, para que a parte do couro com maior percentagem de fibras de colagénio fique exposta, esta camada é designada por *corium*. Esta etapa, faz com que a área de contacto aumente e que o couro fique uniforme, permitindo uma colagem adequada, maximizando a interação molecular entre o adesivo e a superfície do substrato<sup>14,19,22</sup>.

Existem duas formas de realizar esta etapa: por métodos mecânicos ou por métodos químicos. Os métodos mecânicos podem ser realizados com o auxílio de escovas rotatórias de aço. É um método que necessita de alguns cuidados, pois existe a possibilidade de danificar ou enfraquecer o couro. No método químico, emprega-se solventes e ácidos para alteração da superfície, mas é um método mais específico com o tipo de adesivo que se vai utilizar posteriormente<sup>14</sup>. Também podem ser utilizados *primers para* aumentar a coesão das fibras, mas é importante que seja compatível com o adesivo que se quer utilizar, para não afetar a adesão<sup>22</sup>. Os *primers* são utilizados para melhorar a interação entre os materiais e o adesivo em si. Uma vez que criam uma camada fina, normalmente de matéria orgânica, que interage com o material onde aplicamos a cola e com o material que se pretende unir<sup>25</sup>.

- Método de aplicação de adesivos

A nível industrial, o método de aplicação da cola é determinado de acordo com o local da colagem, o tipo de adesivo, o método de secagem e as condições do local de produção. Neste sentido os adesivos podem ser aplicados de forma manual ou mecânica.

Na aplicação manual utilizam-se pinceis, escovas, espátulas e pistolas manuais. É um método utilizado para colagens pequenas e precisas, mas é necessário ter vários cuidados, para minimizar os erros que podem ser cometidos. É importante assegurar a agitação das embalagens de cola, de forma a homogeneizar o conteúdo, utilizar recipientes de boca pequena, para minimizar a evaporação dos solventes da cola, durante a aplicação. Este meio de aplicação não é utilizado de uma forma geral, visto que não há controlo dos parâmetros de colagem, como a gramagem de cola aplicada e as condições em que o adesivo se encontra<sup>14</sup>.



A aplicação mecânica é o método de aplicação de cola mais utilizado em substratos lisos e planos, que recorre a máquinas com pistolas de pressão. Este método permite uma pulverização controlada da cola, com possível regulação da pressão de dispersão e aspersão do adesivo, mas também o controlo da gramagem de cola necessária para a colagem. De uma forma geral, este método é considerado bastante fidedigno em comparação com a aplicação manual, pois fornece uma colagem mais homogénea e uma aplicação mais controlada<sup>14</sup>.

#### **1.4. Testes laboratoriais**

A avaliação da adesão de uma cola pode ser realizada de diversas formas dependendo das conclusões que se pretendem obter, tais como comparação de propriedades usando colas diferentes, avaliação da qualidade de um lote de amostras ou determinação dos parâmetros ótimos<sup>19</sup>.

Com o objetivo de estudar as diferentes interações entre o adesivo e o substrato de couro, foram realizados quatro conjuntos de testes, nomeadamente, a avaliação da adesão de um complexo, teste de ciclagem, teste de força de rutura de um componente e análise do impacto da humidade e temperatura no processo de adesão da cola.

##### **1.4.1. Testes de adesão**

Os testes de adesão, também designados por “*T-Peel*”, são utilizados para estudar a resistência à separação dos substratos e, posteriormente, comparar com diferentes adesivos<sup>18</sup>.

Os resultados são obtidos em unidade de força por unidades de comprimento, e variam com diversos fatores, como, por exemplo, a elasticidade do substrato<sup>26</sup>.

##### **1.4.2. Testes de ciclagem**

A ciclagem consiste em submeter as amostras a um determinado número de ciclos de vai-e-vem, onde é aplicada uma força definida de acordo com as dimensões do produto acabado.

Este processo tem como intuito envelhecer a amostra, com o objetivo de simular a utilização do componente, pelo cliente, durante a sua vida útil<sup>27</sup>. Este deve ser seguido de um teste de tração para analisar a resistência do produto após anos de utilização, ie, se este mantém as propriedades aceitáveis definidas internamente.

#### **1.4.3. Testes de tração**

O objetivo do teste de tração é determinar a força de rutura de uma amostra, assim sendo, é um teste destrutivo que permite analisar o comportamento do complexo, após o processo de envelhecimento realizado no teste de ciclagem.

Os resultados são obtidos em unidades de força e correspondem à força necessária para iniciar a rutura da peça.

#### **1.4.4. Testes climáticos**

Os testes designados por climáticos, consistem na exposição das amostras a condições de temperaturas e taxas de humidade elevadas (95% de humidade a 55°C, durante 96 horas), e têm como objetivo analisar o seu impacto no processo de colagem, coloração, oxidação de peças metálicas, deformação dos produtos entre outros<sup>28</sup>. Por outro lado, é uma forma de envelhecer as amostras artificialmente e prever uma futura deterioração da peça<sup>13</sup>.

No final deste teste, as amostras são analisadas visualmente para a deteção de alterações e defeitos, de acordo com a seguinte tabela:

**Tabela 1.** Guia de defeitos resultantes do teste climático<sup>29</sup>.

<b>DEFEITO</b>	<b>ESPECIFICAÇÃO DO DEFEITO</b>	<b>EXEMPLO</b>
<b>Descolamento</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Descolamento do corpo</li> <li>2. Descolamento de decorações</li> <li>3. Descolamento do reforço</li> </ol>	 <p>(1)</p>
<b>Ondulações</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>4. <i>Frisure</i></li> <li>5. Ondulação do couro/tela/têxtil/reforço</li> </ol>	 <p>(5)</p>
<b>Migração</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>6. Migração dos pigmentos da coloração</li> <li>7. Migração do couro/tela/reforço</li> <li>8. Migração da cola</li> </ol>	 <p>(8)</p>
<b>Degradação do material</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>9. Degradação do couro/tela/têxtil</li> <li>10. Degradação da impressão</li> <li>11. Degradação da <i>embossage</i></li> </ol>	
<b>Coloração</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>12. Alteração da cor</li> <li>13. Auto adesão</li> <li>14. Fusão da coloração</li> </ol>	 <p>(13)</p>
<b>Imperfeição da peça metálica</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>15. Degradação da peça metálica</li> <li>16. Oxidação da peça metálica</li> <li>17. Perda de funcionalidade</li> </ol>	 <p>(16)</p>

Após a realização deste teste, as amostras podem ser submetidas a testes de tração, para comparar os resultados antes e após os testes climáticos, com o objetivo de analisar, por exemplo, o impacto do transporte na peça<sup>29</sup>.

### 1.5. Qualidade

De acordo com o referencial normativo ISO 9000, a qualidade pode ser definida como o nível no qual as características intrínsecas de um objeto satisfazem os requisitos pré-definidos. De uma forma mais simplificada a qualidade é o nível de excelência que um serviço ou produto fornecem tendo em conta as expectativas do cliente<sup>30</sup>. Desta forma, o alcance da qualidade, de um produto ou serviço, vai depender da empresa ou local que esses produtos e serviços são adquiridos.

Para que os níveis de qualidade não se desviem do pretendido é necessário adotar medidas de melhoria contínua, para que, de uma forma preventiva, se consiga detetar anomalias que possam afetar a qualidade de um produto ou serviço. Para isso é possível utilizar ferramentas simples e efetivas de melhoria como o ciclo PDSA (“Plan-Do-Study-Act”), que foi desenvolvido por Walter Stewart mas posteriormente modificado por William Deming e pode ser resumido na figura 10<sup>30</sup>.

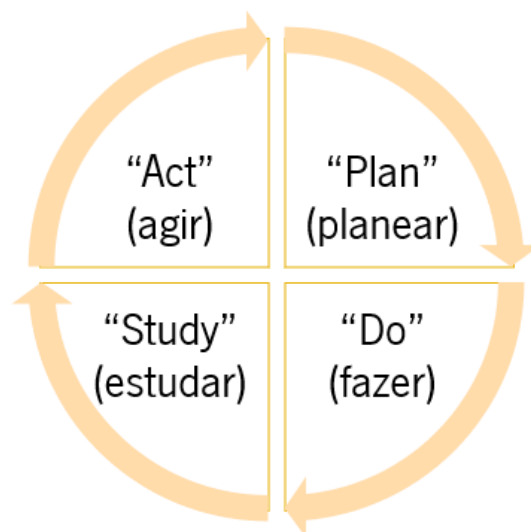


Figura 11. Esquema representativo do ciclo PDSA.

É possível aplicar este ciclo na resolução de problemas complexos, como no caso deste trabalho. Na primeira fase de planeamento é necessário identificar o problema, analisando o processo e elaborar um plano de ação para a resolução do mesmo. A fase do “fazer” tem como objetivo a implementação do plano elaborado anteriormente, para que, de seguida, seja possível a avaliação dos resultados desse plano. Após essa avaliação, é preciso normalizar a solução e planear as seguintes ações<sup>30</sup>.

Assim, neste trabalho identificou-se as fases do ciclo, de uma forma resumida:

1. Planear: Foi identificado um problema de colagem devido ao volume de devoluções feitos pelo cliente. O processo de produção foi analisado.
2. Fazer: A partir do planeamento experimental, foram realizados testes laboratoriais para comparar o desempenho da cola AQ Contact em relação às colas atualmente utilizadas.
3. Estudar: Os resultados foram analisados e conclusões foram retiradas.
4. Agir: De acordo com os resultados obtidos será necessário realizar um plano de ação, com as medidas a serem implementadas no futuro.

Para além do ciclo PDSA, existem outras ferramentas de qualidade que podem ser implementadas com o mesmo objetivo de melhoria continua ou para resolução de problemas.

Uma outra ferramenta muito versátil, utilizada na organização no planeamento experimental foi a designada por 5W2H. Esta ferramenta permite identificar os dados mais importantes de um projeto a ser realizado, de um processo ou problema, uma vez que se respondem a 7 questões que expõem de forma concreta as condições desse projeto/problema/processo<sup>31,32</sup> (ver tabela 2).

**Tabela 2.** Questões aplicadas na ferramenta 5W2H.

	<i>Inglês</i>	<i>Português</i>
<b>5 W</b>	What?	O que?
	Who?	Quem?
	Where?	Onde?
	When?	Quando?
	Why?	Porquê?
<b>2 H</b>	How?	Como?
	How much?	Quanto?

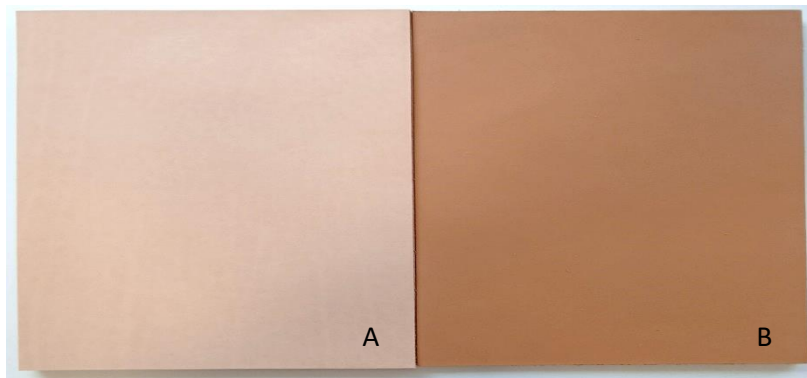
Neste caso, em particular esta ferramenta foi um auxílio imprescindível na organização dos ensaios laboratoriais que foram realizados, pois sintetizou toda a informação necessária para as condições dos ensaios.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Materiais

- Couro e croute

Os couros utilizados neste estudo são de origem bovina, de curtimento vegetal. A diferença entre os couros C1 e C2, assim designados neste trabalho, consiste no facto do couro C2 passar por um processo acabamento diferente, que lhe confere uma cor mais escura e um grão diferente (ver figura 12).



**Figura 12.** *Imagens dos couros utilizados no ensaio experimental. A-couro C1; B-couro C2.*

O croute utilizado também é de origem bovina, mas diferencia-se do couro apresentado anteriormente, pois a flor da pele é completamente removida. Este material é utilizado como reforço nos componentes produzidos pelo atelier (ver figura 13).



**Figura 13.** *Imagem do croute utilizado no ensaio experimental.*

- Adesivo

O presente trabalho teve como intuito comparar uma nova cola, designada por AQc com as duas colas, denominadas de AA1 e AA2, utilizadas habitualmente em produção. As três colas utilizadas neste estudo, são de base aquosa e constituídas por cadeias poliméricas de PU. As características das colas estão comparadas na tabela 3.

**Tabela 3.** Resumo das características das colas utilizadas.

<b>COLA</b>	<b>VISCOSIDADE (m.Pas) a 23 °C</b>	<b>MODO DE UTILIZAÇÃO</b>	<b>TEMPO DE ABERTURA</b>
<b>AA1</b>	560	A frio	15 min
<b>AA2</b>	500	Com reativação	Indefinido
<b>AQc r</b>	1200	Com reativação	Indefinido
<b>AQc</b>		A frio	30 min

O modo de utilização da cola AQc é por processo duplo, ou seja, é uma cola que pode ser utilizada com ou sem reativação, AQc r ou AQc, respetivamente. Isto é importante pois fornece flexibilidade a nível de produção de componentes, mas também a nível logístico.

Como já foi referido anteriormente, o tempo de abertura é o tempo que a cola pode estar exposta ao meio ambiente, após ser aplicada na superfície que se pretende colar, sem perder o *tack*.

Todas as colas aqui testadas, são à base de água, assim sendo a evaporação da água, após a aplicação da cola, é essencial para que a adesão seja adequada, para que não fique humidade encapsulada no complexo. A presença de água pode trazer problemas na estabilidade do polímero, enfraquecendo a adesão.



## 2.2. Equipamento

Ao longo deste trabalho, foram utilizados variados equipamentos para a produção das amostras, porém estão apenas referidos aqueles que foram envolvidos diretamente no processo de colagem e os testes laboratoriais.

- Robot de aplicação de cola

Para a realização do processo de colagem nas amostras, foi utilizado um robot de aplicação de cola da marca OVERMEC TA, figura 14, com tubagens de polietileno. A pistola é constituída por inox e alumínio anodizado, com um diâmetro de ponta de 0,6mm.



Figura 14. Robot de aplicação cola utilizado no processo de colagem das amostras.

De forma a garantir uma gramagem adequada de cola, assim como, a homogeneidade de dispersão, os robots de aplicação de cola foram sempre calibrados antes de cada utilização. Este processo foi realizado da seguinte forma:

1. Distribuição de 4 folhas A<sub>4</sub> pela área de trabalho do robot;
2. Aplicação de cola sobre as folhas;
3. Pesagem das folhas com uma balança analítica;
4. Cálculo da média dos valores obtidos;
5. Cálculo da gramagem obtida.

A gramagem de cola aplicada é calculada a partir da expressão 1, onde  $m_1$  é o peso de uma folha A<sub>4</sub>,  $m_2$  é o peso da folha A<sub>4</sub> com a cola aplicada e A é a área da folha A<sub>4</sub>.

$$\text{gramagem (g/m}^2\text{)} = \frac{(m_2 - m_1)}{A} \quad (1)$$

No âmbito deste trabalho, a gramagem aconselhada foi de 60 g/m<sup>2</sup>, ou seja, uma massa de folha A<sub>4</sub> + cola de 9,0 ± 0,2 g.

Outro fator a avaliar antes de se realizar uma colagem é a qualidade da dispersão da cola. A qualidade da dispersão é importante para assegurar uma aplicação uniforme de cola pela área de trabalho. Este fator pode ser avaliado da seguinte forma:

1. Com o robot em repouso, aplica-se a cola num cartão, com uma cor contrastante à cola, durante 4 segundos;
2. Avaliação do resultado, analisando a forma da cola aplicada, e a dimensão da mesma.

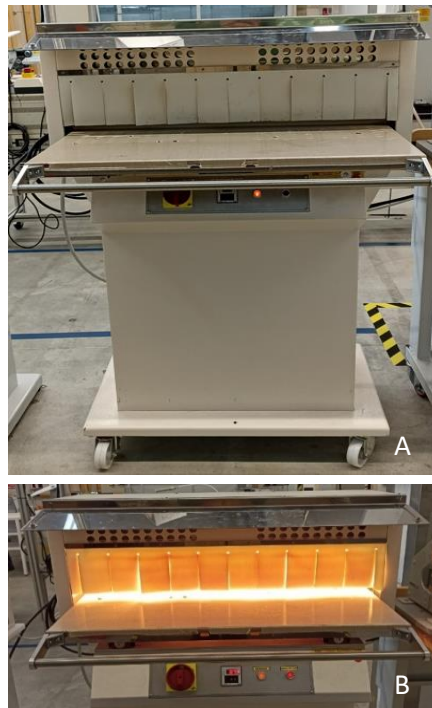
Se a forma obtida for uniforme e tiver uma dimensão próxima de 15 x 6 cm, como representado pela figura 15: A., considera-se que a dispersão de cola do robot está em conformidade, e que o robot está apto a ser usado.



**Figura 15.** Teste realizado para avaliar a qualidade da dispersão de cola. A-dispersão conforme; B-dispersão não conforme.

- Forno Flash

Para adesivos reativáveis podem ser utilizados vários métodos para reativação de cola por indução de calor. Neste caso, como identificado pela figura 16, foi utilizado um “forno flash”, que a partir da emissão de radiação, provoca um aumento de temperatura da superfície da amostra.



**Figura 16.** “Forno flash” utilizado no processo de colagem das amostras. A-equipamento desligado; B-equipamento em utilização.

Foi avaliado o tempo necessário para reativar a cola nas amostras dado que este é o único fator controlável no equipamento. A temperatura de reativação recomendada pelo fornecedor está compreendida entre os 60 e os 80 °C, no interior das amostras, e foram utilizados 11 s para o couro C1 e 10 s para o couro C2. Esta diferença ocorre devido à diferença de cor entre os dois tipos de couro. A cor do couro C2 é ligeiramente mais escura, fazendo com que a temperatura aumente deste couro mais rápido. É muito importante que estes tempos sejam respeitados, para que não haja um aumento de temperatura demasiado elevado, levando à destruição do polímero do adesivo.

- Calandra

Após a união dos substratos é sempre necessário a aplicação de pressão uniforme sobre todo o complexo. Para isso foi utilizado uma calandra, figura 17, que é constituído por dois rolos rotativos que exercem pressão um sobre o outro.



**Figura 17.** Calandra utilizada no processo de colagem das amostras.

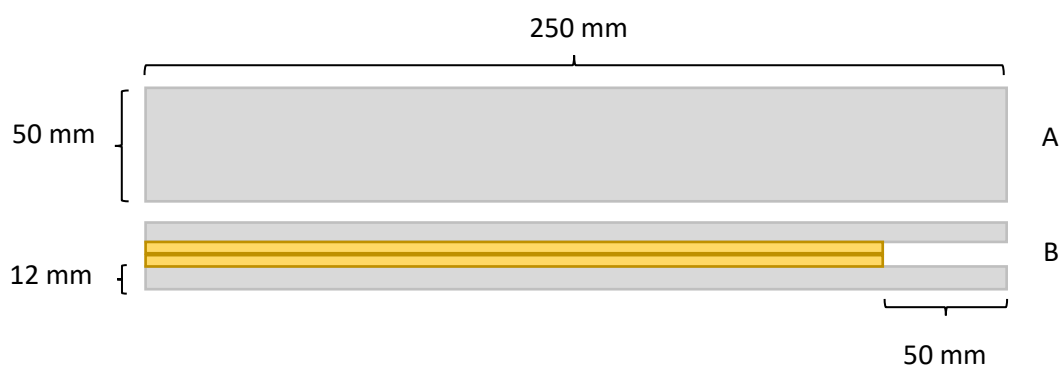
As variáveis associadas a este equipamento são a velocidade a que os rolos giram e a distância entre os rolos. Uma vez que a força aplicada nas amostras é controlada pela distância entre os rolos, não é possível obter valores quantitativos de pressão.

### **2.3. Preparação das amostras**

A performance da cola foi avaliada de duas formas distintas, num complexo plano e a outra em forma, i.e., no produto final. Uma vez que os componentes em forma foram preparados em contexto de produção, apenas vai ser descrita a preparação dos complexos planos.

- Complexos planos

As amostras constituídas por junção de várias camadas de materiais e colas são denominadas de complexos planos. Para os ensaios de adesão, foram utilizadas amostras preparadas de acordo com a Norma ISO 2411: 2017. As amostras são constituídas por duas camadas do material a testar, com 250 x 50 mm de tamanho e 12 mm de espessura, como representado na figura 18 - A. As amostras têm duas camadas de cola, uma aplicada em cada camada de matéria, neste caso o couro e *croute*.



**Figura 18.** Representação esquemática das amostras planas. A-perspetiva frontal; B-perspetiva lateral.

Cinza: couro ou *croute*/ Amarelo: cola

O processo de colagem destas amostras é constituído por várias fases, começando com o controlo e corte do couro, com as dimensões referidas anteriormente, seguido pela remoção da camada interna do couro, pelo método de igualização, onde a camada interior do couro é removida e a espessura uniformizada para os 12mm.

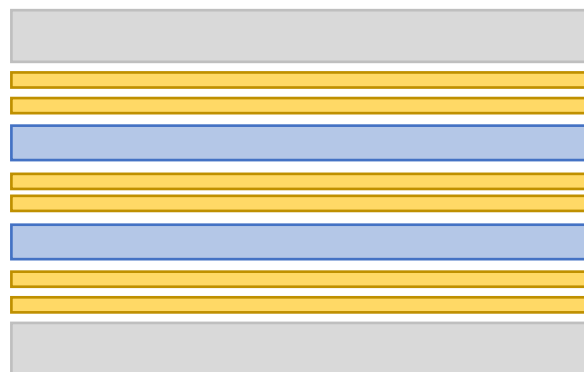
Após a preparação do couro, a cola pode ser aplicada com um robot de cola, com a gramagem pretendida, neste caso 60 g/m<sup>2</sup>. A cola é aplicada em parte da amostra, pois 50mm da matéria são deixados sem adesivo para a realização do teste. A secagem da cola, após a sua aplicação, é essencial para uma boa adesão, sendo avaliada pela cor da cola no couro, isto é, quando a cola se torna translúcida esta é considerada seca. Se a cola for reativável, é necessário deixar secar completamente, ou seja, até ficar transparente. A reativação é realizada com o auxílio de um “forno flash”, onde é colocada a amostra sendo esta aquecida a uma temperatura entre os 60 e os 80 °C.

Imediatamente após este processo a amostra unida, passando pela calandra, para a ser pressionada pela mesma. No caso de colas não reativáveis, quando a cola se tornar translúcida, as duas camadas de matéria são unidas e é aplicada pressão, de forma imediata. No final do processo de colagem, as amostras têm de ficar em repouso no mínimo 48h antes de serem sujeitas a testes laboratoriais, para assegurar uma boa colagem. A figura 19 representa de forma esquemática o processo de colagem aqui referido.



**Figura 19.** Esquema representativo do processo de produção das amostras.

De forma a avaliar vários tipos de complexos foi testado um segundo complexo plano que contém quatro camadas de material. As duas camadas externas são constituídas por couro e duas camadas internas por *croute*, como representado na figura 20. Estas amostras são produtos feitos normalmente em produção, e foram testados para avaliar a adesão do complexo em contexto real.



**Figura 20.** Representação esquemática do segundo tipo de complexo plano testado.

Cinza: couro; Amarelo: cola; Azul: *croute*.

- Componentes

Os componentes foram produzidos em contexto de produção e foram acompanhados ao longo de todo o processo.

O primeiro tipo de componente produzido é designado por *poignée*, representado na figura 21. Este componente foi selecionado, uma vez que a cola tem o papel de assegurar o posicionamento do couro para o processo de costura, sendo um fator determinante em produção.



**Figura 21.** Exemplo de uma poignée.

O outro componente selecionado é designado por *lien*, figura 22, onde a cola tem um papel estrutural, sendo aplicada sobre toda a peça. Isto significa que como este componente não tem costura é a cola que mantém a peça unida.



**Figura 22.** Exemplo de um lien.

- Amostragem

Os fatores variáveis nos ensaios realizados são os materiais, C1, C2 ou Cr (*Croute*), e o tipo de cola, AA1, AA2, AQc ou AQc r (AQ Contact reativada). Foi estabelecida a realização de 5 réplicas de cada condição. A tabela seguinte, capitaliza toda a informação sobre as diferentes amostras testadas.

**Tabela 4.** Matriz de amostras.

TESTE	COMPONENTE	MATERIAIS	COLA
Ensaio de adesão Teste climático + Ensaio de adesão	<i>Amostra standard</i>	C1+C1	AQc; AQc r; AA1; AA2
		C2+C2	AQc; AQc r; AA1; AA2
		Cr+Cr	AQc; AQc r; AA1; AA2
		Cr+C1	AQc; AQc r; AA1; AA2
		Cr+C2	AQc; AQc r; AA1; AA2
	Complexo plano de produção	C1+Cr+Cr+C1	AQc; AA1
		C2+Cr+Cr+C2	AQc; AA1
Força de rutura Teste climático + Força de rutura	<i>Poignée</i>	C1	AQc r; AA2
		C2	AQc r; AA2
	<i>Lien</i>	C1	AQc; AA1
		C2	AQc; AA1

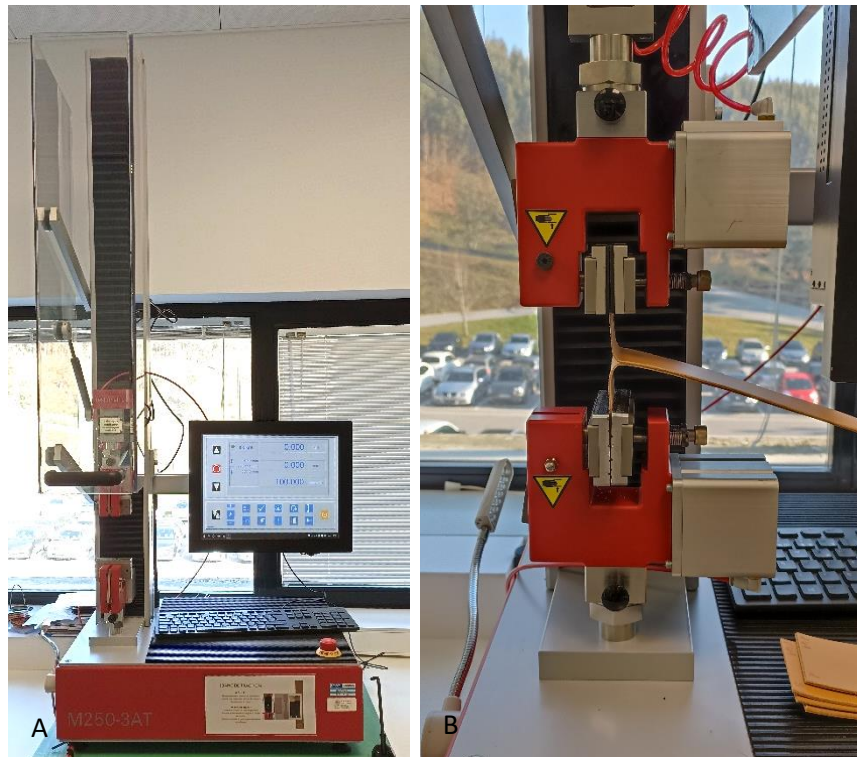
#### 2.4. Procedimento

O teste de adesão foi baseado na norma ISO 2411: 2017 e o teste climático na norma ISO 4611: 2015. No entanto, o procedimento para teste de ciclagem/tração foi desenvolvido internamente, não sendo baseado em nenhuma norma.



- Testes de adesão

Antes da realização do teste adesão as amostras são marcadas, na zona sem adesivo, a 2 cm da extremidade. Estas marcações guiam a colocação da amostra no dinamómetro permitindo um posicionamento correto, como indicado na figura 23 - A.



**Figura 23.** Imagens do dinamómetro utilizado. A-Posicionamento da amostra; B-Dinamómetro utilizado.

Após o posicionamento da amostra com as amarras, o teste é iniciado, com uma velocidade de 100 mm/min e o deslocamento das amarras deve ser de pelo menos 200 mm.

O dinamómetro utilizado nos ensaios laboratoriais, figura 23 – B., é da marca Testometric, de modelo M250-3AT. Possui uma célula de carga de 300kg e um dispositivo de registo dos valores de adesão.

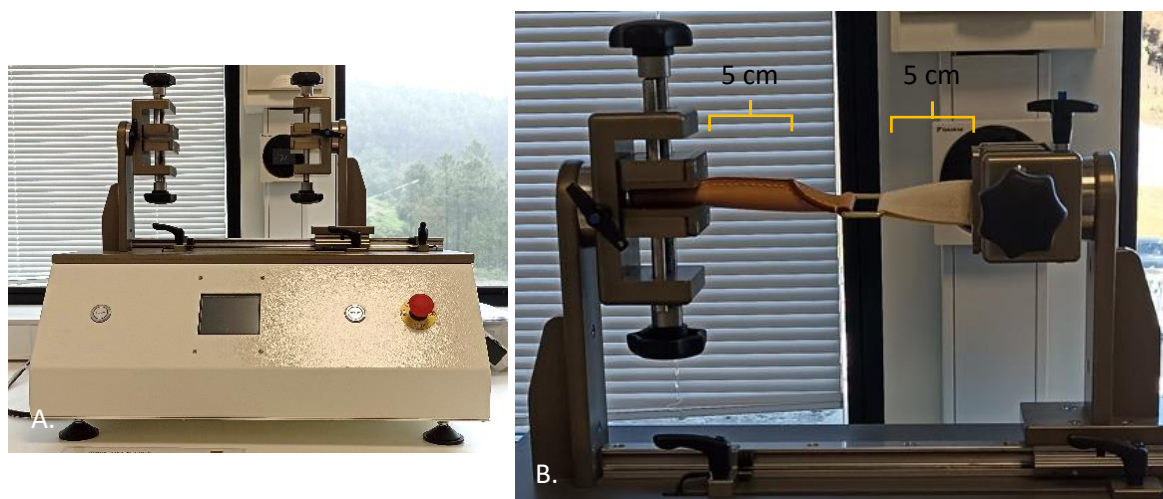
- Testes de tração

O teste de tração, para o componente *poignée*, está dividido em duas fases, nomeadamente o teste de ciclagem seguido pelo teste de força de rutura. Para o componente *lien* é apenas feito o teste de força de rutura.

## 1. Teste de ciclagem

No teste de ciclagem, as amostras são sujeitas a 2000 ciclos de movimentos de vai-e-vem, enquanto lhe é aplicada uma determinada força. Como foi referido anteriormente, a força aplicada é específica às amostras sujeitas ao teste. Essa força é calculada de acordo com o volume da mala ao qual o componente vai ser aplicado. Neste caso, foi aplicada uma força de 27 N ao componente *poignée*.

Outro fator a ter em conta neste teste é o posicionamento da amostra. Neste contexto, o componente *poignée* é colocado num angulo de torção de 90°, com uma distância de 5 cm da extremidade da amostra, como mostra a figura 24.



**Figura 24.** A. Posicionamento do poignée no banco de ciclos; B. Banco de ciclos utilizado.

No final dos 2000 ciclos a amostra é colocada no dinamómetro, na mesma posição, para a realização do teste de força de rutura.

O banco de ciclos é um equipamento pneumático de tração/compressão desenvolvido pela PROMECA Ingénierie de modelo KAT-BTC001, com força de tração variável entre de 10 e 45N.

## 2. Teste de força de rutura

O posicionamento da poignée neste teste é o mesmo utilizado para o teste de ciclos, mas para o lien não é aplicado angulo de torção, como mostra a figura 25. As amarras vão-se deslocar a 100 mm/min até que ocorra a rutura da amostra, para uma determinada força.



Figura 25. Posicionamento do lien no dinamómetro.

- Testes climáticos

Após o controlo visual das amostras, estas são colocadas na câmara climática, a  $55 \pm 5$  °C e a  $95 \pm 5$  % de humidade relativa, durante 96 h. Depois são retiradas e ficam em repouso durante, pelo menos, 1 h à temperatura ambiente. Por fim, as amostras ficam na estufa durante 4 h a uma temperatura de  $55 \pm 5$  °C, num ambiente sem humidade. No final deste processo, as amostras são novamente inspecionadas visualmente, de forma a detetar possíveis alterações na amostra, com o auxílio do guia de defeitos, apresentado na tabela 2 (3.5 – Testes laboratoriais).

Após o teste climático, os componentes são sujeitos a testes de tração, para serem obtidos valores comparativos.

A câmara climática, figura 26 – A, é um equipamento da WEISS de modelo CLIMEVENT C/600/0 e a estufa, figura 26 – B, é da FRANCE ETUVES de modelo XU 980.



**Figura 26.** Equipamentos laboratoriais utilizados. A-Câmara climática; B-Estufa.

### **3. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

O trabalho desenvolvido está apresentado em duas partes, em função do tipo de testes realizados: teste de adesão e teste de tração realizados com e sem teste climático.

O teste climático é baseado na norma ISO 4611 e consiste em colocar amostras num ambiente com temperatura e taxa de humidade controladas,  $55 \pm 5$  °C e  $95 \pm 5$  % humidade relativa, respetivamente. Com o teste climático pretende-se simular as condições climatéricas associadas à variação de temperatura e humidade, ou seja, representam um estudo de envelhecimento acelerado, onde é possível obter resultados visuais e quantitativos deste envelhecimento.

Uma vez que se deseja avaliar a adesão e a resistência à tração nas condições mais drásticas, que simulam a utilização dos acessórios em estudo ao longo do tempo, foi realizado um estudo comparativo das amostras com (e sem) teste climático. Desta forma, os resultados deste teste vão estar sempre associadas aos resultados do teste de adesão e tração ao longo do capítulo.

#### **3.1. Ensaio de adesão**

O teste da avaliação da adesão tem como objetivo avaliar a resistência de adesão antes de ocorrer a separação de um complexo constituído por duas camadas, recorrendo a um dinamómetro, usando uma velocidade de 100 mm/min.

Como foi referido anteriormente, neste trabalho foram avaliados dois tipos de complexos: o complexo descrito na norma ISO 2411: 2017, designado a partir de agora por complexo plano tipo I, e o complexo que representa componentes produzidos pela empresa, designado por complexo plano tipo II. Em ambos os complexos, foram realizados testes de adesão, com as mesmas condições experimentais.

##### **3.1.1. Complexo plano tipo I**

O complexo plano tipo I é constituído por dois retângulos de couro C1, C2, ou croute, que foram aderidos por diferentes colas, AQc, AA1 ou AA2. A cola AQc é uma cola mista que

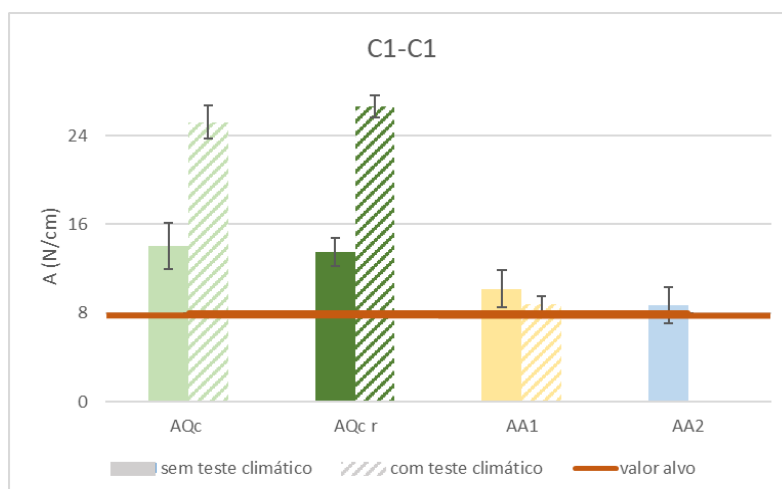
pode ser utilizada a frio ou a quente, onde é aplicada e seca para uma futura reativação com o auxílio do aumento da temperatura.

Após a obtenção dos dados relativos à do teste de adesão para os diferentes tipos de cola, realizou-se o tratamento estatístico dos resultados.

Os dados encontram-se apresentados em anexo na tabela A1 e a partir dos resultados obtidos na tabela 5, foi constituído o gráfico da figura 27, relativo aos complexos constituídos apenas por couro C1 (complexo C1-C1), comparando o ensaio com e sem teste climático.

**Tabela 5.** Comparação dos resultados do teste de adesão (A) obtidos para o complexo C1-C1, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COLA	A (N/cm)	s (N/cm)	Erro relativo (%)
SEM	AQc	14,08	0,89	6,3
	AQc r	13,5	1,3	9,4
	AA1	10,2	1,7	16,4
	AA2	8,69	0,97	10,0
COM	AQc	25,2	1,5	5,9
	AQc r	26,7	1,0	3,7
	AA1	8,77	0,70	7,9
	AA2	-	-	-



**Figura 27.** Representação gráfica da resistência a adesão (A), em N/cm, para as diferentes colas utilizadas nos complexos constituídos apenas por couro C1.

A linha apresentada situada no valor de 8 N/cm corresponde ao valor alvo, este valor foi definido internamente. As colunas com preenchimento sólido representam os resultados obtidos em condições normais, enquanto as com um preenchimento com um padrão às riscas correspondem aos resultados obtidos após submissão ao teste climático.

Todas as colas demonstraram ter um comportamento satisfatório, ou seja, com uma resistência de adesão superior ao valor alvo e as barras de erro são pequenas indicando uma baixa dispersão dos valores.

A cola que obteve uma melhor performance foi a cola AQ contact, AQc, não existindo uma diferença significativa entre os resultados obtidos com uma reativação dessa cola. Para testar se os resultados diferem significativamente, foi realizado um teste t. A título de exemplo, considera-se a comparação dos resultados obtidos nas colas AQc e AA1, onde o valor de t obtido foi de 4,187, enquanto o valor de t crítico foi 2,365, demonstrando que não existe diferença significativa entre os valores.

Com o teste climático, os resultados da cola AQc aumentaram significativamente, cerca de 78 % para a cola não reativada, e 96 % para a cola quando reativada, AQc reativada, AQc r. Esta é uma cola híbrida, que é constituída por polímeros com segmentos rígidos e flexíveis. Esta particularidade fornece à cola uma resistência ao calor, podendo até reforçar a polimerização da cola<sup>25</sup>, uma vez que durante o teste climático são atingidas temperaturas que rondam a temperatura de reativação desta cola, 65 °C. Esta resistência ocorre, pois, os segmentos rígidos têm uma temperatura de transição vítrea mais elevada enquanto nos segmentos flexíveis essa temperatura é inferior. Este contraste leva a que o polímero seja resistente a temperaturas consideradas elevadas mantendo-se maleável<sup>25</sup>.

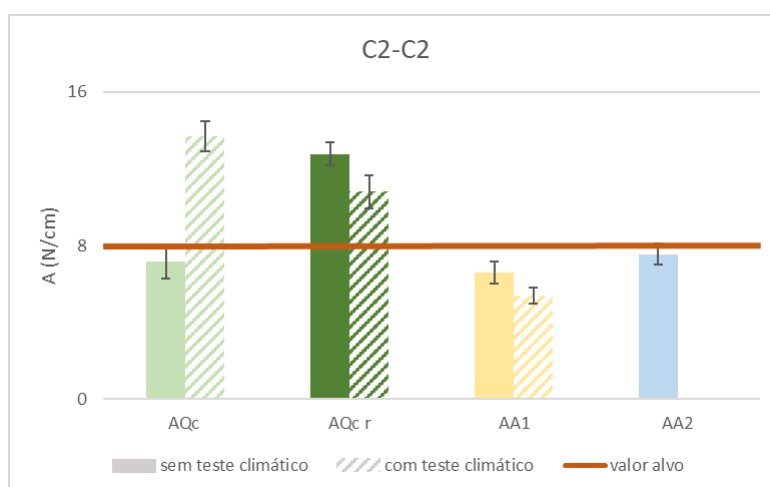
Por outro lado, quando se utilizou a cola AA2, as amostras descolaram após a realização do teste climático, sendo então impossível a realização do ensaio de adesão, uma vez que as camadas dos complexos já se encontram separadas. Apesar da cola AA2 ser reativável, como a cola AQc, ela é muito menos viscosa, 500 mPa.s, o que facilita a penetração da mesma nas fibras do couro. Este fator em conjunto com a temperatura de teste elevada, levam a uma má performance desta cola. A cola AA1, tem uma viscosidade semelhante à cola AA2, de 560 mPa.s, mas ela não se reativa com temperaturas elevadas, mantendo a sua performance com o teste climático.

Também é importante referir que o erro relativo dos resultados das amostras em que foi usada a cola AA1 e que não foram sujeitas ao teste climático, não é satisfatório, uma vez que atingiu os 16 %.

Os resultados obtidos com o ensaio complexo C2-C2, ou seja, constituído apenas por couro C2, estão apresentados na tabela 6. Na figura 28 está representado o efeito do ensaio climático no teste de adesão do complexo C2-C2 para cada cola.

**Tabela 6.** Comparação dos resultados obtidos no teste de adesão (A) para o complexo C2-C2, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COLA	A (N/cm)	s (N/cm)	Erro relativo (%)
SEM	AQc	7,17	0,90	13
	AQc r	12,76	0,32	2,5
	AA1	6,56	0,27	4,1
	AA2	7,55	0,55	7,3
COM	AQc	13,72	0,80	5,8
	AQc r	10,82	0,88	8,1
	AA1	5,39	0,40	7,5
	AA2	-	-	-



**Figura 28.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, para as diferentes colas utilizadas nos complexos constituídos apenas por couro C2.



No complexo C2-C2, a única cola que obteve resultados superiores ao objetivo, foi a AQc r, existindo diferenças significativas entre os resultados obtidos pelas restantes colas, todos com uma baixa dispersão de valores. Em comparação com a cola AQc r existe uma diferença nos resultados de 44, 48 e 41 % para AQc, AA1 e AA2, respetivamente.

A cola que obteve melhores resultados, com o teste climático, foi a AQc. Esta foi a única que melhorou significativamente os seus resultados com o teste climático, com um aumento de 51 %. As restantes colas apresentam a notória diminuição do desempenho.

Como ocorreu no complexo anterior, as amostras com cola AA2, com teste climático, descolaram, não sendo possível a realização do ensaio.

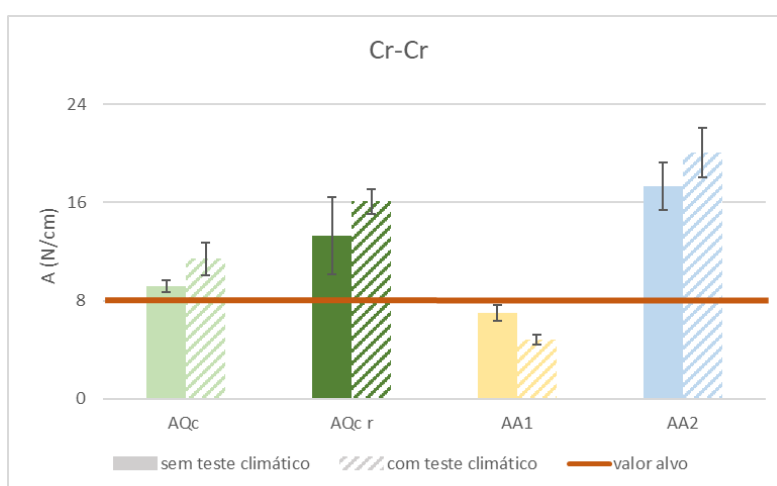
Ao comparar os resultados obtidos no complexo C1-C1 com os resultados do complexo C2-C2, observa-se que no segundo complexo referido a performance de todas as colas foi inferior ao complexo C1-C1. Com a exceção dos resultados da cola AQc r, sem o teste climático, existe uma diferença significativa entre os resultados do complexo C1-C1 e C2-C2. Isto pode ser explicado, devido ao fato do couro C2 ter uma matriz de fibras de colagénio mais compacta, dificultando a penetração da cola no couro e impedindo que ligações poliméricas se formem no interior do couro. Como consequência a adesão entre as camadas de couro vai ser mais fraca, refletindo-se nos resultados obtidos.

Por último, é importante referir que o erro relativo obtido nos resultados das amostras sem teste climático, com a cola AQc foi de 13 %, sendo assim não muito satisfatório.

Os resultados obtidos no complexo constituído por *croute*, Cr-Cr, estão expostos na tabela 7 e representados na figura 29, estando também apresentados os resultados do teste climático.

**Tabela 7.** Comparação dos resultados do teste de adesão obtidos (A) no complexo Cr-Cr, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COLA	A (N/cm)	s (N/cm)	Erro relativo (%)
SEM	AQc	9,19	0,49	5,3
	AQc r	13,3	3,1	24
	AA1	7,00	0,65	9,3
	AA2	17,3	1,9	11
COM	AQc	11,3	1,3	11
	AQc r	16,1	1,0	6,2
	AA1	4,75	0,43	9,3
	AA2	20,1	2,0	10



**Figura 29.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, para as diferentes colas utilizadas nos complexos constituídos apenas por croute, Cr.

Neste complexo, a cola que obteve resultados superiores foi a AA2, tanto com como sem a realização do teste climático. Ao comparar, os resultados sem o teste climático, com as restantes colas observam-se diferenças significativas de 23 % com a cola AQc r, de 47 % com a AQc e de 60 % com a cola AA1. Estes resultados não estão alinhados com os resultados obtidos nos restantes complexos, pois este foi o único complexo em que a cola AA2 obteve valores muito superiores ao valor alvo de 8 N/cm, com e sem o teste climático. O *croute* é um material com uma menor densidade de fibras, isto é, contém fibras menos compactas e existe mais espaço entre elas. Desta forma, colas mais fluidas como a AQc têm mais facilidade a

atravessar o *croute* para camadas mais internas, enquanto a cola AA2, sendo mais viscosa, fica nas camadas mais superficiais. Neste caso em particular, este fator é vantajoso porque permite que as camadas mais superficiais do *croute* tenham mais cola, melhorando a adesão do complexo.

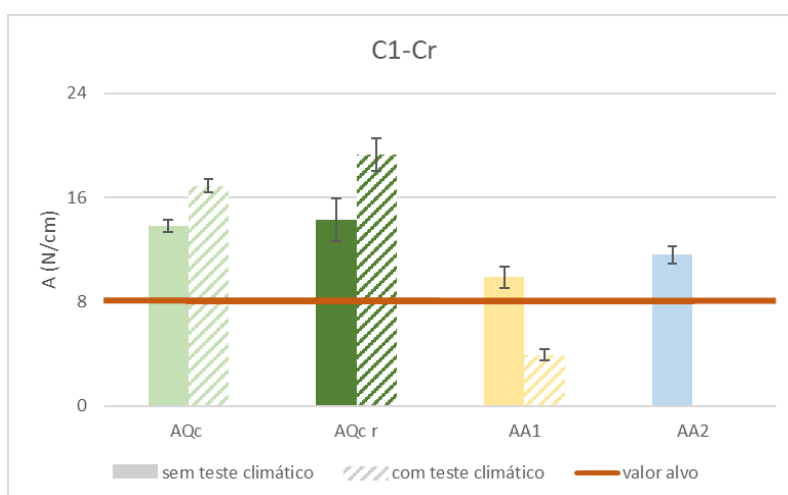
A cola AQc, com e sem reativação, teve resultados que ultrapassam o valor alvo e que estão de acordo com os complexos anteriores, não existindo diferenças significativas. É importante referir que para esta cola reativada e sem teste climático o erro relativo atingido foi de 24 %, não sendo satisfatório.

A cola AA1 foi a que obteve resultados menos favoráveis em comparação com as outras colas, tal como nos casos anteriores. Esta é uma cola não reativada por calor, ou seja, a pressão é o único fator externo controlado que é aplicado na etapa de polimerização da cola. Uma vez que, o método de aplicação de pressão utilizado nas amostras não é o mais eficaz, este tipo de colas não atinge resultados desejáveis.

Na tabela 8 estão representados os resultados obtidos no complexo C1-Cr, ou seja, constituídos por uma camada de couro C1 e uma camada de *croute*. A representação gráfica dos resultados estão na figura 30.

**Tabela 8.** Comparação dos resultados do teste de adesão (A) obtidos no complexo C1-Cr, sem e com teste climático.

<b>TESTE CLIMÁTICO</b>	<b>COLA</b>	<b>A (N/cm)</b>	<b>s (N/cm)</b>	<b>Erro relativo (%)</b>
SEM	AQc	13,89	0,49	3,5
	AQc r	14,3	1,6	11
	AA1	9,86	0,82	8,3
	AA2	11,57	0,69	5,9
COM	AQc	16,85	0,53	3,1
	AQc r	19,3	1,3	6,4
	AA1	3,89	0,43	11
	AA2	-	-	-



**Figura 30.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, para as diferentes colas utilizadas nos complexos constituídos por couro C1 e croute, Cr.

No complexo C1-Cr, todas as colas obtiveram resultados que ultrapassaram o valor objetivo de 8 N/cm. A cola que se destaca mais é a AQc, com e sem reativação, obtendo resultados com uma diferença significativa em comparação com a cola AA1 e AA2.

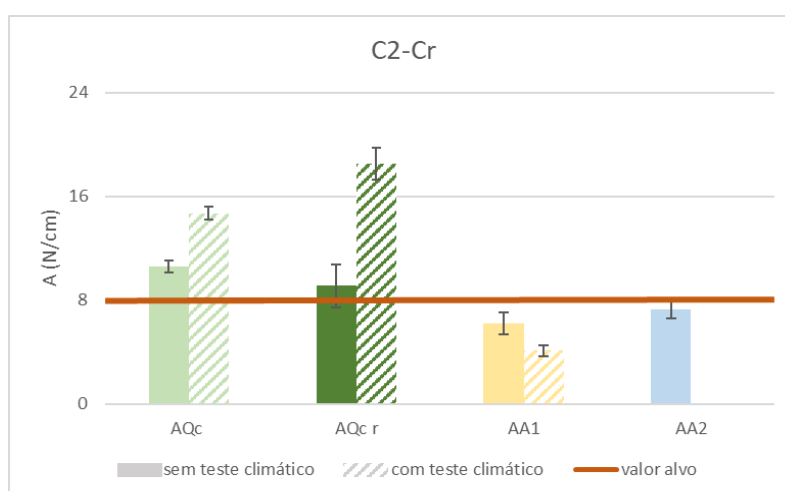
Com o teste climático, os resultados da cola AQc, com reativação foram melhores, como no primeiro complexo estudado, enquanto os resultados da cola AA1 diminuíram significativamente. Os complexos em que a cola AA2 foi utilizada descolaram-se após o teste, sendo, novamente impossível a realização posterior do teste de tração.

Quando se comparam os resultados obtidos no complexo C1-C1 com os resultados do complexo C1-Cr, verifica-se que estes não apresentam diferenças significativas, com a exceção da utilização da cola AA2, que melhorou significativamente os resultados. Isto vai de encontro com o esperado, pois tanto o couro C1 como o *croute* mostraram-se bastante compatíveis com as colas utilizadas nos resultados anteriores. Como já foi referido anteriormente, ambos os materiais têm uma matriz de colagénio menos densa, permitindo atingir estes valores satisfatórios.

Por último, os resultados obtidos no complexo constituído por couro C2 e croute, C2-Cr, estão representados na tabela 9. Na figura 31 encontra-se a representação gráfica que permite a comparação dos resultados obtidos.

**Tabela 9.** Comparação dos resultados do teste de adesão (A), obtidos no complexo C2-Cr, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COLA	A (N/cm)	s (N/cm)	Erro relativo (%)
SEM	AQc	10,7	1,3	12
	AQc r	9,13	0,36	4,0
	AA1	6,16	0,77	12
	AA2	7,33	0,32	4,4
COM	AQc	14,7	1,0	7,0
	AQc r	18,5	1,1	6,2
	AA1	4,13	0,48	12
	AA2	-	-	-



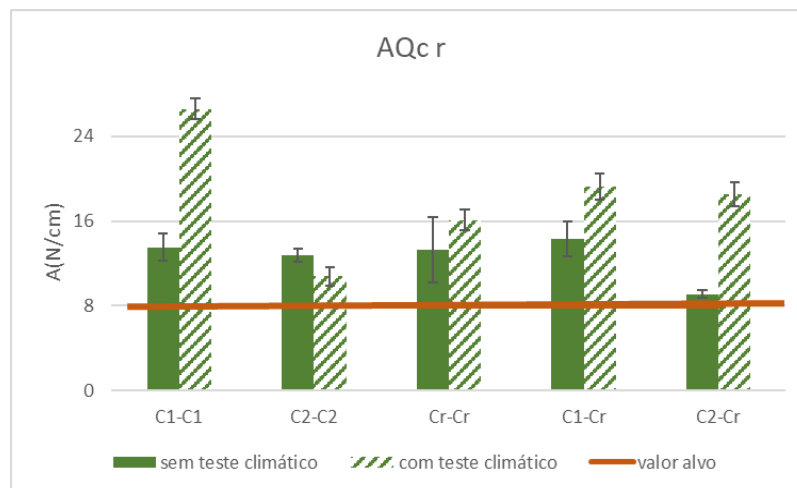
**Figura 31.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, para as diferentes colas utilizadas nos complexos constituídos por couro C1.

De uma forma geral, a cola que obteve uma melhor performance foi a AQc, não existindo diferenças significativas entre as amostras que foram tratadas com cola com ou sem reativação. Com o teste climático, a cola AQc r destaca-se significativamente pela positiva das restantes colas.

Após o teste climático as amostras em que foi utilizada a cola AA2 descolaram-se, novamente, demonstrando a sua má performance quando sujeita ao teste climático.

Os resultados obtidos neste complexo, estão de acordo com os resultados do complexo C2-C2, refletindo as dificuldades que se encontram nos dias de hoje na produção de componentes pelo atelier. O couro C2 demonstra incompatibilidade com as colas atualmente implementadas, AA1 e AA2, piorando os seus resultados quando sujeitos ao teste climático. Os resultados positivos da cola AQc mostram uma maior compatibilidade entre a cola e o couro C2.

Para realizar uma comparação direta entre os resultados obtidos para cada cola, foram construídas representações gráficas em função do tipo de material. A figura 32 representa uma comparação do desempenho nos diversos complexos que obteve, de uma forma geral, a melhor performance, a cola AQc r.

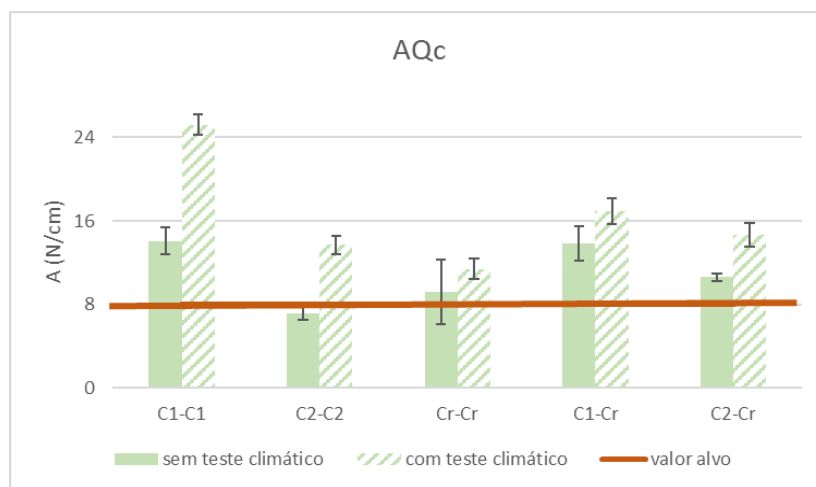


**Figura 32.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, e nos diferentes complexos para a cola AQcr.

Como se pode observar, a cola AQc r, obteve sempre resultados superiores ao valor alvo de 8 N/cm. Nas amostras, não sujeitas a teste climático, destaca-se o complexo C2-Cr, uma vez que obteve os valores significativamente inferiores aos restantes complexos. Estes resultados não são inesperados uma vez que o couro C2 é um material com características distintas, que dificulta a adesão. Essas características incluem, a maior compactação da matriz de colagénio que dificultam a penetração da cola. Essa incompatibilidade também é observada no resultado com teste climático do complexo C2-C2, uma vez que foi o único a

obter resultados inferiores aos resultados sem teste climático. Nos resultados sem teste climático, não há outro complexo que se destaque nos resultados obtidos, pois não existem diferenças significativas.

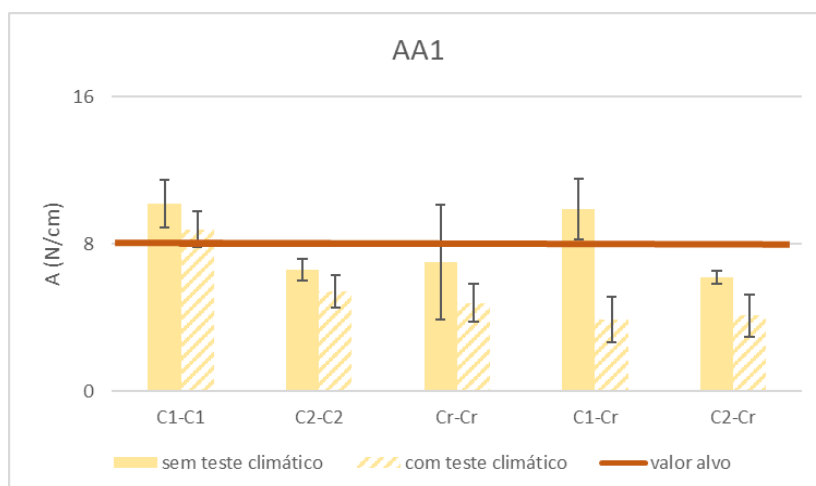
Por outro lado, os resultados com teste climático, com a exceção do complexo C2-C2, melhoraram de forma significativa. A maior diferença observada foi no complexo C1-C1, onde existe um aumento de 98 % face aos resultados obtidos nas amostras sem teste climático, existindo uma melhoria de performance clara.



**Figura 33.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, e nos diferentes complexos para a cola AQc.

Para a cola AQc sem reativação, o resultado que se destaca pela negativa é do complexo C2-C2, sendo o unido que não atingiu o valor alvo. Mas os resultados do complexo Cr-Cr não foram os esperados. Devido às fibras de colagénio mais soltas, seria de esperar resultados mais elevados, como no caso anterior, onde a cola AQc foi reativada. Desta forma, o croute beneficia da utilização de uma fonte de calor, no processo de polimerização, obtendo valores mais elevados.

Nos resultados onde se realizou o teste climático, o complexo C1-C1 volta-se a destacar com um aumento de 82 %, quando comparado com os resultados sem teste climático. Para os restantes resultados com teste climático, não há diferenças significativas entre eles.



**Figura 34.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, e nos diferentes complexos para a cola AA1.

Para a cola AA1, os melhores resultados obtidos foram no complexo C1-C1, como nos casos anteriores, destacando-se pelos resultados com teste climático, sendo os únicos que ultrapassam o valor alvo.

Os resultados obtidos nas amostras que foram sujeitas a teste climático são mais baixos, quando comparados com os resultados das amostras sem teste climático, mostrando a incompatibilidade desta cola a ambientes com elevadas temperatura e humidade relativa. Esta baixa resistência a temperaturas elevadas, ocorre devido às características das colas não reativáveis e sensíveis à pressão. Uma vez que estas colas são constituídas por polímeros mais curtos, apresentam uma sensibilidade à temperatura, quebrando as ligações poliméricas mais facilmente<sup>25</sup>.

Esta cola obteve piores resultados ao comparar com as duas colas apresentadas anteriormente.

Relativamente à cola AA2, uma vez que a maior parte dos resultados obtidos para esta cola foram nulos, esta cola foi considerada com a pior performance no teste de resistência de adesão, entre as colas aqui testadas.

Em resumo, a cola AQc obteve melhores resultados no complexo C1-C1, quando reativada e com teste climático, atingindo  $26,7 \pm 1,0$  N/cm.



### 3.1.2. Complexo plano tipo II

Como já foi referido anteriormente, o complexo plano tipo II é constituído por quatro camadas, duas camadas externas de couro e duas camadas internas de *croute*. Neste complexo, o teste de adesão foi realizado entre as camadas centrais de *croute*. Devido às grandes dimensões do complexo, este foi dividido em três partes iguais, obtendo assim três réplicas por amostra.

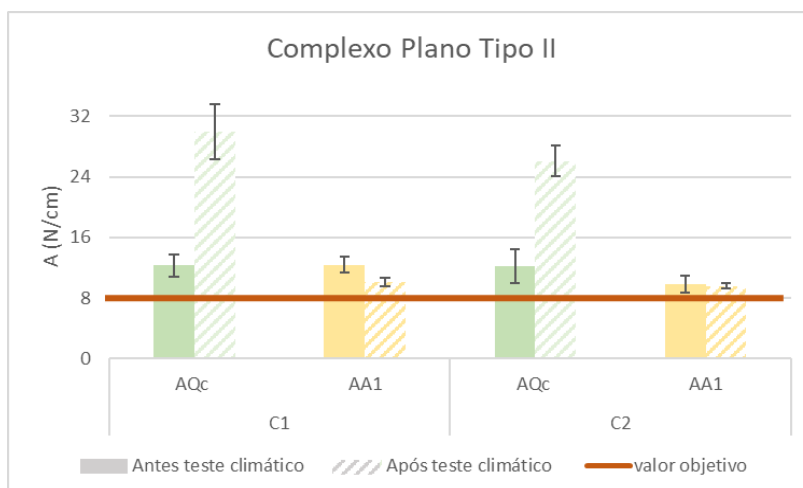
Para este trabalho foram produzidos quatro tipos diferentes de amostras, onde as variáveis foram: as colas AA1 e AQc, sem reativação, e o couro utilizado nas camadas externas, couro C1 e couro C2.

A escolha das colas utilizadas nas amostras vai de encontro com o contexto de produção atual, deste componente. A cola AA1 é a cola utilizada na produção deste componente pela empresa, por isso o seu desempenho foi comparado com o da cola AQc sem reativação, uma vez que, o seu método de utilização é o mais semelhante.

Os resultados quantitativos obtidos estão localizados na tabela 10 e a sua representação gráfica encontra-se na figura 35. Os dados obtidos durante os ensaios estão apresentados em anexo na Tabela A2.

**Tabela 10.** Comparação dos resultados do teste de adesão (A) obtidos no complexo tipo II, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COURO	COLA	A (N/cm)	s (N/cm)	Erro relativo (%)
SEM	C1	AQc	12,3	1,5	12
		AA1	12,4	1,0	8,3
	C2	AQc	12,2	2,2	18
		AA1	9,8	1,1	11
COM	C1	AQc	30,0	3,6	12
		AA1	10,10	0,57	11
	C2	AQc	26,1	1,4	7,6
		AA1	9,57	0,34	8,6



**Figura 35.** Representação gráfica da resistência de adesão (A), em N/cm, e o material dos diferentes complexos para ambas as colas, com e sem o teste climático.

Ao analisar a figura 35, pode-se verificar que todos os resultados obtidos, no teste de adesão, ultrapassaram o valor objetivo de 8 N/cm. Para além disso, os resultados de ambas as colas foram de performance semelhante nos dois complexos, não existindo diferenças significativas entre eles. Os resultados obtidos anteriormente no complexo Cr-Cr, sem o teste climático, são semelhantes aos valores atingidos pelo complexo aqui representado.

Por outro lado, os ensaios realizados com a cola AQc, os resultados obtidos após as amostras serem sujeitas ao teste climático, aumentaram significativamente. No caso do couro C1, o aumento foi de 138 %, enquanto para o couro C2 o aumento foi de 109 %. Este aumento não ocorreu na cola AA1, sendo que os resultados com e sem teste climático foram estatisticamente iguais. Este fenómeno pode ser explicado pela dupla funcionalidade da cola AQc, uma vez que pode ser utilizada com ou sem reativação, através do calor. A temperatura de  $55 \pm 5$  °C, atingida durante o teste climático, é bastante próxima da temperatura de reativação, a partir dos 65 °C. Desta forma, pode reforçar a polimerização da cola<sup>25</sup>.

É importante salientar que os resultados entre os dois couros são semelhantes. Isto é de esperar, uma vez que a zona de teste não altera entre os dois complexos. Mesmo assim, os testes foram realizados, com o objetivo de representar o mais possível os processos de produção utilizados.

De forma a obter uma avaliação estatística mais aprofundada, foi calculado o efeito dos diferentes fatores variáveis nestes ensaios através dos resultados obtidos. Isto foi possível, devido a utilização do teste de Youden recorrendo ao design Plackett-Burman tendo em conta os seguintes fatores: o tipo de couro, a natureza da cola e o facto de serem sujeitos a testes climáticos ou não.

Na tabela 11 está representada a matriz de teste utilizada, para o complexo plano tipo II, e os resultados correspondentes.

**Tabela 11.** Matriz de testes utilizados na avaliação do teste de adesão.

<b>Ensaio</b>	<b>Couro</b>	<b>Cola</b>	<b>Teste Climático</b>
<b>1</b>	C1	CA	sim
<b>2</b>	C1	CB	não
<b>3</b>	C2	CA	não
<b>4</b>	C2	CB	sim

Os ensaios foram realizados de acordo com as condições estabelecidas em que CA é a cola AA1 e a cola CB a cola AQc, e os resultados do teste de adesão estão representados na tabela 12.

**Tabela 12.** Resultados do teste de adesão obtidos para as condições acima estabelecidas.

<b>Ensaio</b>	<b>A (N/cm)</b>	<b>s (N/cm)</b>
<b>1</b>	10,10	0,57
<b>2</b>	12,3	1,5
<b>3</b>	9,8	0,91
<b>4</b>	26,1	1,4

De modo a identificar a variável mais influente, foram calculados os efeitos de cada fator recorrendo à expressão 2.

$$R_i = \frac{\Sigma REi(1) - \Sigma REi(-1)}{2} \quad (2)$$

em que o  $REi$ , são os resultados experimentais obtidos no ensaio  $i$ , e  $R_i$  é o efeito de cada fator.

O fator que teve mais efeito nos resultados no teste de adesão deste complexo foi a natureza da cola (-9,25), seguido do fator da amostra ter sido sujeita ao teste climático (7,05). O tipo de couro utilizado nas camadas externas do complexo (-6,75), foi o fator que menos afetou os resultados. Assim, pode-se concluir que a natureza da cola é o fator que afeta mais os resultados. Esta análise vai de encontro com os resultados apresentados anteriormente.

Em resumo, os melhores resultados obtidos na cola AQc, no complexo plano II, foi de  $30,0 \pm 3,6$  N/cm, para as amostras constituídas por couro C1, sem reativação e com teste climático.

### **3.2. Teste de tração**

O teste de força de tração ou de rutura baseia-se na utilização de um dinamómetro para exercer forças de expansão numa amostra até que ela se rompa, registando a força máxima atingida, em daN. Este teste não tem base em nenhuma norma estabelecida e foi desenvolvido a nível interno. Foi também definido internamente um valor alvo que difere para cada componente.

#### **3.2.1. Poignée**

O teste de tração do *poignée*, é constituído por duas partes: o teste de ciclagem e o teste de força de rutura. A realização do teste de ciclagem neste componente tem como objetivo desgastar a amostra antes de ela ser testada. Este teste consiste na aplicação de uma força pré-definida, em movimentos de vai-e-vem, sujeitando a amostra a 2000 ciclos. A força aplicada durante o teste de ciclagem foi de 27 N.

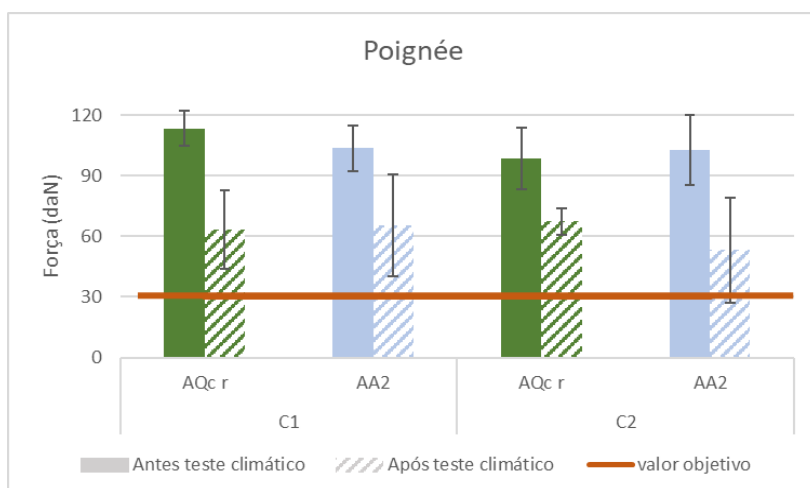
O valor alvo aqui considerado para o teste de força de rutura, foi de 30 daN, o utilizado internamente, para a análise deste componente.

Para este teste foram consideradas *poignées* produzidas considerando três fatores, nomeadamente, a natureza da cola, AQc r ou AA2, o tipo de couro, C1 ou C2, e a realização ou não do teste climático. Neste caso, a cola AA2 foi a selecionada dado que é a utilizada em produção e para não haver alteração dos métodos de produção do componente, esta cola foi comparada com a cola AQc reativada.

Os resultados obtidos no teste de força de rutura estão expostos na tabela 13, e representação gráfica dos mesmos encontra-se na figura 36. Os dados obtidos durante todos os ensaios encontram-se compilados na Tabela A3, em anexo.

**Tabela 13.** Comparação dos resultados obtidos no teste de força de rutura (R), para o componente *poignée*, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COURO	COLA	R (daN)	s (daN)	Erro relativo (%)
SEM	C1	AQc r	113,5	8,8	7,8
		AA2	104	11	11
	C2	AQc r	99	16	16
		AA2	103	17	17
COM	C1	AQc r	64	19	31
		AA2	65	25	38
	C2	AQc r	67,4	6,6	9,8
		AA2	53	26	49



**Figura 36.** Representação gráfica da relação entre a força de rutura, em daN, e o material dos diferentes complexos para ambas as colas, com e sem o teste climático.

Neste teste, todos os resultados obtidos ultrapassaram significativamente o valor alvo de 30 daN. Por outro lado, as barras de erro obtidas são bastante elevadas, atingindo um erro relativo de 49 % nos resultados das amostras produzidas com couro C2, cola AA2 e com teste climático. Dos ensaios com teste climático, apenas os obtidos com a cola AQc r, apresentaram barras de erros relativamente baixas. Os únicos resultados com um erro relativo aceitável são os referentes às amostras com couro C1, cola AQc e sem teste climático (7,8 %) e das amostras com couro C2, cola AQc e com teste climático.

Para este componente, não houve diferenças significativas entre as duas colas, AQr e AA2, nem para os resultados obtidos, com e sem o teste climático. A semelhança entre os resultados pode ser explicada pelo facto de a cola não ter uma função principal na integridade do componente. Esta é apenas utilizada para posicionar a peça durante o processo de costura. Apesar destes resultados já serem esperados, o teste foi realizado para observar o comportamento da cola a nível de produção, quando utilizada em colagens de posicionamento. Durante a produção das amostras, a cola não apresentou o *tack* suficiente (capacidade de adesão inicial da cola) para aderir o couro facilmente, o oposto ao observado com a cola AA2. O *tack* é um fator importante para colagem de posicionamento.

Quando se compara os resultados com e sem o teste climático, observa-se uma diminuição significativa da força de tração nos resultados das amostras sujeitas a teste climático. Esta diferença de valores deve-se ao enfraquecimento do couro durante este teste,

uma vez que durante este processo os valores de temperatura e humidade relativa foram elevados. A utilização de uma estufa na segunda fase do teste leva a uma secagem do couro, fragilizando-o. Neste caso, a fragilidade do couro é particularmente importante, uma vez que a rutura do componente vai depender maioritariamente da resistência do couro na à zona de teste.

Foi realizado o teste de Youden tendo em conta os seguintes fatores: o tipo de couro (C1 e C2), o tipo de cola (CA e CB) e o facto de serem sujeitos a testes climáticos ou não.

A matriz de teste utilizada, para este teste é a mesma utilizada para o complexo plano tipo II, representada na tabela 11, em que CA é a cola AA2 e CB a cola AQc r.

Os ensaios foram realizados de acordo com as condições estabelecidas e os resultados de força estão representados na tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados de força de adesão obtidos para as condições estabelecidas na tabela 11, em que CA é a cola AA2 e CB a cola AQc r.

<b>Ensaio</b>	<b>R (daN)</b>	<b>s (daN)</b>
<b>1</b>	65	25
<b>2</b>	104	11
<b>3</b>	103	17
<b>4</b>	67,4	6,6

De modo a identificar a variável mais influente, foram calculados os efeitos recorrendo à expressão 2, referida anteriormente.

O fator com maior efeito nos resultados do teste de força de rutura foi o teste climático (-37,3), de seguida a natureza da cola utilizada (-1,7) e o fator com menor influência foi o tipo de couro (-0,7). Estes resultados estão de acordo com o descrito anteriormente, o tipo de couro usado e a natureza da cola utilizada têm menos influência nos resultados obtidos.

Em resumo, para a cola AQc, os melhores resultados foram de  $113,5 \pm 8,8$  daN, para o couro C1, com reativação, mas sem teste climático.

### 3.2.2. Lien

Como se pode observar na figura 37, as extremidades, designadas por extremidade A e extremidade B, que constituem o *lien* são iguais em relação ao complexo, mas são posicionadas de forma diferente no produto final. O lado A é constituído por uma dobra e contém uma pequena peça de metal, para se manter fechada, enquanto o lado B contém uma fenda para ser possível ser fechado sobre ele mesmo.



**Figura 37.** Exemplo de lien em "forma".

Devido a estas diferenças, foi realizado o teste de tração em ambas as extremidades. Neste tipo de componente decorativo, o teste de tração é apenas constituído pelo teste de força de rutura, não sendo necessário o teste de ciclagem.

O valor alvo definido internamente para o componente *lien* é de 15 daN.

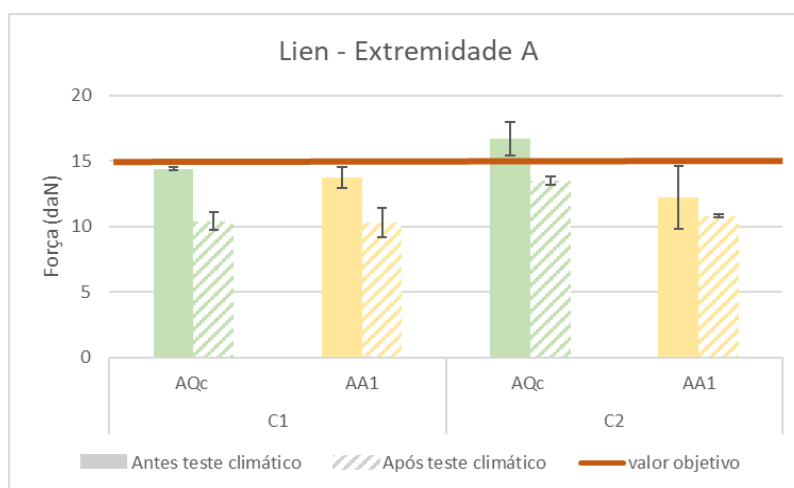
Para este teste foram produzidos *liens* com três fatores diferentes, nomeadamente a natureza da cola (AQc ou AA1), o tipo de couro (C1 ou C2), e a realização ou não do teste climático. Tal como no componente anterior as colas escolhidas para este teste representam o contexto de produção, sendo a cola AA1 a utilizada atualmente e a cola AQc.

Os resultados obtidos no teste de força de rutura estão expostos na tabela 15, e representação gráfica dos mesmos encontra-se na figura 38. Os dados dos ensaios referentes à extremidade A do lien estão apresentados em anexo na Tabela A4.



**Tabela 15.** Comparação dos resultados obtidos no teste de força de rutura (R), na extremidade A do lien, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COURO	COLA	R (daN)	s (daN)	Erro relativo (%)
SEM	C1	AQc	14,415	0,088	0,61
		AA1	13,68	0,75	5,5
	C2	AQc	16,7	1,3	7,6
		AA1	12,2	2,4	20
COM	C1	AQc	10,41	0,32	3,1
		AA1	10,29	0,14	1,3
	C2	AQc	13,49	0,71	5,3
		AA1	10,8	1,1	10



**Figura 38.** Representação gráfica da relação entre a força de rutura obtida, em daN, e o material dos diferentes complexos para ambas as colas, com e sem o teste climático.

Na extremidade A do lien, apenas os resultados da cola AQc no couro tipo C2, foram superiores ao valor alvo. Estes valores baixos já eram espectáveis devido às reduzidas dimensões do componente em questão. Mesmo assim, os valores da cola AQc, no couro C2, podem indicar uma influência positiva da cola na resistência deste componente.

Todos os resultados obtidos com o teste climático apresentam diminuição, em comparação aos resultados sem teste climático. A diminuição dos valores obtidos foi significativa, com a exceção dos obtidos com a cola AA1 do couro C2. Esta diminuição de

resultados pode ser explicada devido à fragilização do couro após este teste, que tem uma maior influência neste tipo de componentes.

É importante referir que o erro relativo obtido nos resultados das amostras feitas com couro C2, cola AA1 e sem teste climático, não é satisfatório, atingindo os 20 %.

O teste de Youden também foi utilizado neste contexto, tendo em conta os seguintes fatores: o tipo de couro (C1 e C2), a natureza da cola (CA e CB) e o facto de serem sujeitos a testes climáticos ou não.

A matriz de teste utilizada, para a extremidade A do *lien*, está representada na tabela 11. Em que a cola CA é a cola AA1 e CB a cola AQc.

Os ensaios foram realizados de acordo com as condições estabelecidas e os resultados de força de rutura estão representados na tabela 16.

**Tabela 16.** Resultados de força de rutura obtidos para as condições estabelecidas na tabela 11, em que a cola CA é a cola AA1 e a cola CB a cola AQc.

<b>Ensaio</b>	<b>R (daN)</b>	<b>s (daN)</b>
<b>1</b>	10,29	0,14
<b>2</b>	14,415	0,088
<b>3</b>	12,2	2,4
<b>4</b>	13,48	0,71

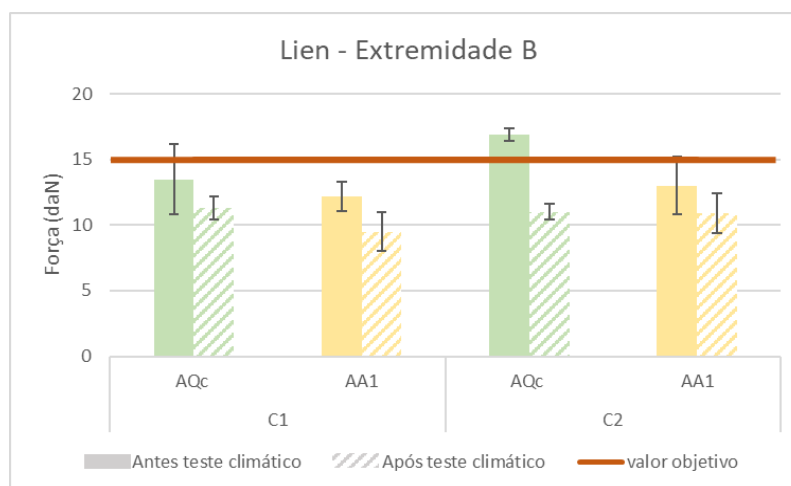
A partir destes dados, foram calculados os efeitos de cada fator recorrendo à expressão 2.

O fator com maior efeito nos resultados do teste de força de rutura do *lien* foi o tipo de cola (-2,7), de seguida a realização do teste climático (-1,4) e o fator que teve menos influência neste teste foi o tipo de couro utilizado (-0,5). Estes resultados vão de encontro com a análise feita anteriormente. Os dados dos ensaios referentes à extremidade B do *lien* estão apresentados em anexo na Tabela A5.

Os resultados obtidos no teste de força de rutura, para a extremidade B do *lien*, estão expostos na tabela 17, e representação gráfica dos mesmos encontra-se na figura 39.

**Tabela 17.** Comparação dos resultados obtidos no teste de força de rutura (R), na extremidade B do *lien*, sem e com teste climático.

TESTE CLIMÁTICO	COURO	COLA	R (daN)	s (daN)	Erro relativo (%)
SEM	C1	AQc	13,5	2,7	20
		AA1	12,2	1,1	8,7
	C2	AQc	16,91	0,55	3,2
		AA1	13,0	2,2	17
COM	C1	AQc	11,34	0,89	7,8
		AA1	9,5	1,5	15
	C2	AQc	11,03	0,55	5,0
		AA1	10,9	1,5	14



**Figura 39.** Representação gráfica da relação entre a força de rutura, em daN, e o material dos diferentes complexos para ambas as colas, com e sem o teste climático.

Para a extremidade B deste componente, os resultados foram bastante semelhantes, não existindo diferenças significativas com os resultados da extremidade A. Verifica-se que o erro relativo dos resultados é maior, em todos os casos, com a exceção dos resultados do couro C2 com a cola AQc, sem teste climático. Esta diferença pode resultar da anatomia desta

extremidade do componente, que causa uma maior variabilidade de resultados. Como já foi referido anteriormente, a extremidade B é constituída por uma ranhura, e quando comparada com a extremidade A, que tem apenas um pequeno furo, onde é aplicada uma peça de metal, tem uma maior fragilidade.

A diminuição dos valores obtidos nas amostras sujeitas a teste climático voltam a indicar uma influência da fragilização do couro durante este teste nos resultados obtidos.

Tal como no caso anterior foi utilizado o teste de Youden foi utilizado para a avaliação dos fatores que influenciam os resultados considerando o tipo de couro (C1 e C2), a natureza da cola (CA e CB) e o facto de serem sujeitos a testes climáticos ou não.

Na tabela 11 está representada a matriz de teste utilizada, para o lado B do *lien*, em que CA é a cola AA1 e CB a cola AQc.

Os ensaios foram realizados de acordo com as condições estabelecidas e os resultados obtidos estão representados na tabela 18.

**Tabela 18.** Resultados de força de rutura obtidos para as condições estabelecidas na tabela 11, em que CA é a cola AA1 e CB a cola AQc.

Ensaio	R (daN)	s (daN)
1	9,5	1,5
2	13,5	2,7
3	13,0	2,2
4	11,03	0,55

A partir destes dados, foram calculados os efeitos de cada fator recorrendo à expressão 2.

O fator com maior efeito nos resultados do teste de força de rutura do *lien*, na extremidade B, foi a realização do teste climático (-3), seguido da natureza da cola utilizada (-1,0) e por último o tipo de couro (-0,5).

Por outro lado, apesar da melhoria dos resultados nos *liens* colados com AQc, este componente não teve o comportamento esperado com o teste climático, uma vez que, estas amostras descolaram durante o processo. Esta abertura aconteceu em 2 pontos distintos: na zona de maior tensão da extremidade A e a zona de maior torção da extremidade B, como o observado na figura 40.



**Figura 40.** Resultados obtidos após o teste climático.

A não resistência a testes climáticos é um fator determinante a ter na escolha de uma cola nova para a produção de componentes. Uma vez que este efeito só se irá observar bastante tempo após a produção do componente, afetando a qualidade do produto do lado do cliente.

Em resumo, os melhores resultados obtidos, para a cola AQc, foram na extremidade 2 com o couro C2, sem reativação e sem teste climático, com valores de  $16,91 \pm 0,55$  daN.

#### 4. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho consistiu na avaliação da performance da cola AQc, comparando o seu desempenho com as duas colas atualmente utilizadas na produção de componentes no atelier. A avaliação da adesão de complexos constituídos por couros naturais é importante para a empresa, pois existem problemas atuais de qualidade com o desempenho destes couros.

No teste de resistência de adesão, a cola AQc obteve melhores resultados, para o complexo plano tipo I, quando esta foi reativada. Esta cola destacou-se devido aos resultados superiores ao valor alvo, em todos os diferentes complexos, mas também pelo facto dos resultados das amostras sujeitas a testes climáticos aumentarem, com a exceção do complexo C2-C2.

A cola AA2 destacou-se pela negativa, uma vez que demonstrou uma diminuição de performance quando as amostras foram sujeitas a teste climático, descolando-se completamente em todos os complexos, com exceção do complexo Cr-Cr.

Para o complexo plano tipo II, foram testadas as colas AQc e AA1, sendo que a performance delas foi equivalente nas amostras sem teste climático. Nos resultados com teste climático a cola AQc obteve valores significativamente superiores aos restantes, demonstrando um bom comportamento face aos valores de temperaturas e de humidade relativa elevados.

No caso do teste de tração, os resultados obtidos para o *poignée* não apresentam diferenças significativas para ambas as colas, AQc r e AA2, tendo-se verificado que neste componente a cola não tem a maior influência nos resultados. A cola aqui tem um papel de posicionamento do couro na costura, feita posteriormente. Nesta fase, a cola AQc r não forneceu o *tack* necessário, ficando aquém das expectativas.

Para o *lien*, quer na extremidade A, quer na extremidade B, nenhuma cola se destacou pela positiva nos resultados do teste de tração. As amostras sujeitas a teste climático, produzidas com a cola AQc, descolaram nos locais de maior tensão e torção. Este fator coloca a cola AA1 como a mais indicada para a produção deste componente.

Em suma, apesar dos resultados superiores que a cola AQc teve nos testes de adesão, a utilização desta cola em produção não é aconselhada, devido aos problemas que ocorreram nos componentes, quer na produção, quer na baixa performance obtida após o teste climático.

Assim, enquanto não houver melhorias na cola AQc, é necessário assegurar as condições de utilização das colas AA1 e AA2, de forma a otimizar a sua performance. Para que a cola mantenha as suas propriedades ao longo do tempo, é importante manter constantes e adequadas as condições de armazenamento das embalagens de cola. Condições de temperatura estável são imperativas para que não haja a evaporação de solvente, por exemplo. Por outro lado, os equipamentos utilizados, para a aplicação de pressão e temperatura, para a reativação de cola, não foram os mais indicados. Equipamentos que permitem controlar quantitativamente os valores de pressão e temperatura aplicados serão muito mais viáveis, fornecendo consistência nos meios de produção<sup>25</sup>.

## 5. REFERÊNCIAS

1. Perrotta, D., Araújo, M., Fernandes, G., Tereso, A. & Faria, J. Towards the development of a methodology for managing industrialization projects. in *Procedia Computer Science* vol. 121 874–882 (Elsevier B.V., 2017).
2. Mota da Silva, S. V. Melhoria do abastecimento de materiais sintéticos ao processo de corte aplicando ferramentas Lean numa empresa de marroquinaria. Tese de Mestrado Integrado em Engenharia de Gestão Industrial - Universidade do Minho, Braga (2019).
3. <https://www.atepeli.com/>. (acedido em 20/12/2021).
4. Mescher, A. L. *Junqueira's basic histology: text and atlas*. (Mc Graw Hill Education, 2016).
5. Lopes, G. Influência do Pré-curtimento da Pele para Curtimento Vegetal. Tese de Mestrado em Engenharia Química - Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul (2016).
6. Decreto-Lei n.º 3/2022 de 4 de janeiro. *Diário da República nº 2 - 1ª Série*. Presidência do Conselho de Ministros, Lisboa
7. Wang, Y. *et al.* Advanced collagen nanofibers-based functional bio-composites for high-value utilization of leather: A review. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* vol. 6 153–166.
8. Meyer, M., Dietrich, S., Schulz, H. & Mondschein, A. Comparison of the technical performance of leather, artificial leather, and trendy alternatives. *Coatings* **11**, 1–15 (2021).
9. *Future Trends in the World Leather and Leather Products Industry and Trade*. Apresentado na 17ª Conferência da UNIDO, Maio 2007, Brazil, UNIDO, Vienna (2010).
10. Ozgunay, H., Colak, S., Mutlu, M. M. & Akyuz, F. Characterization of Leather Industry Wastes. *Pol J Environ Stud* **16**, 867–873 (2007).
11. Nakahara, H. & Matsuda, A. Finite element computation with anisotropic hyperelastic model considering distributed fibers for artificial and natural leather used in sports. *Mechanical Engineering Journal* **7** (2020).
12. Falcão, L. & Araújo, M. E. M. Vegetable tannins used in the manufacture of historic leathers. *Molecules* vol. 23 (2018).
13. Hu, Y. *et al.* Artificial deterioration of vegetable-tanned leather under synergistic effect of temperature and humidity. *J Cult Herit* **53**, 118–126 (2022).
14. *Confeccionador de Bolsa em Couro e Sintético - Corte e Costura de Artefactos de Couro e Sintéticos*. (2010).
15. Roh, E. K. Mechanical properties and preferences of natural and artificial leathers, and their classification with a focus on leather for bags. *J Eng Fiber Fabr* **15**, 1-10 (2020).
16. Prokein, M., Dyes, T., Renner, M. & Weidner, E. Waterless leather dyeing with dense carbon dioxide as solvent for dyes. *Journal of Supercritical Fluids* **178**, (2021).
17. Chojnacka, K. *et al.* Progress in sustainable technologies of leather wastes valorization as solutions for the circular economy. *J Clean Prod* **313**, (2021).



18. Petković, G., Vukoje, M., Bota, J. & Preprotić, S. P. Enhancement of polyvinyl acetate (PVAc) adhesion performance by SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Coatings* **9**, (2019).
19. Ebnesaajjad, S. *Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding*. 2ª edição (Elsevier, 2014).
20. Hameed, N. J. & Gazi, H. S. *Studying the effect of silica (SiO<sub>2</sub>) addition on the adhesive properties of polyvinyl alcohol*. *Iraqi Journal of Physics*, **14** (2016).
21. Dragomir, A. & Luca, A. Influence of Heat Bonding On Air Permeability. in *6th International Conference on Advanced Materials and Systems* (2016).
22. Falco, A. P. Avaliação de adesivos utilizados em solados de calçado de uso da marinha do Brasil. Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal Do Rio De Janeiro (2007).
23. Budelmann, D., Schmidt, C. & Meiners, D. Adhesion-cohesion balance of prepreg tack in thermoset automated fiber placement. Part 1: Adhesion and surface wetting. *Composites Part C: Open Access* **6**, (2021).
24. Odian, G. *Principles of polymerization*. 4ª edição, Staten Island (John Wiley & Sons, 2004).
25. *Handbook of Adhesion Technology*. (Springer, 2011). doi:10.1007/978-3-642-01169-6.
26. Paiva, R., Marques, E., Fm Da Silva, L. & Vaz, M. Importance of the surface treatment in the peeling strength of joints for the shoes industry. *Applied Adhesion Science* **1**, (2013).
27. Cyclage et traction enchapes. Procedimento interno ATEPELI – Ateliers de Portugal. Versão 9 (2021).
28. Rudawska, A., Sikora, J. W., Müller, M. & Valášek, P. The effect of environmental ageing at lower and sub-zero temperatures on the adhesive joint strength. *Int J Adhes Adhes* **97**, (2020).
29. Chaleur Humide et chaleur seche. Procedimento interno ATEPELI – Ateliers de Portugal. Versão 8 (2021).
30. Besterfield, D., besterfield-Michna, C., Besterfield, G., Besterfield-Sacre, M., Urdhwareshe, H., Urdhwareshe, R. *Total Quality Management*. 3ª edição, Nova Delhi (PEARSON, 2012).
31. Foster, S. T. *Managing Quality - Integrating The Supply Chain*. 5ª edição(PEARSON, 2013).
32. Lisbôa, M. da G. & Godoy, L. Aplicação do Método 5W2H no Processo Produtivo do Produto: A Joia. *Iberoamerican Journal of Industrial Engineering* **4**, 32–47 (2012).

## ANEXO A: tabelas de resultados

**Tabela A1.** Resultados obtidos no complexo tipo I.

Componente	Complexo	Cola	Resistência de adesão (N/cm)	
			Sem teste climático	Com teste climático
<b>COMPONENTE PLANO I</b>	C1-C1	AQc	9,271	24,229
			13,473	26,992
			15,306	22,886
			13,034	25,383
			14,515	26,383
			12,102	28,128
			12,100	27,301
		AQc r	13,650	26,487
			15,229	25,246
			14,544	26,160
		AA1	11,154	8,240
			7,886	9,005
			12,724	9,740
			9,080	9,100
	10,068		7,749	
	7,238		-	
	9,475		-	
	AA2	9,229	-	
		8,817	-	
		12,303	-	
		6,839	24,229	
	C2-C2	AQc	8,474	26,992
			7,309	22,886
			7,760	25,383
			7,343	26,383
			12,238	10,507
			12,826	12,225
			13,107	9,993
AQc r		14,068	11,485	
		12,890	10,001	
		6,774	5,569	
AA1		6,874	5,963	
		6,234	4,733	
		6,353	5,413	
		5,243	5,266	

		6,839	-
		8,474	-
	AA2	7,309	-
		7,760	-
		7,343	-
		9,722	9,555
		7,250	11,682
	AQc	9,300	10,688
		9,356	13,547
		8,391	11,512
		15,674	14,737
		10,263	16,507
	AQc r	15,290	17,73
		8,753	15,562
		16,329	15,853
Cr-Cr		5,955	5,124
		7,246	4,603
	AA1	7,736	5,221
		7,492	4,027
		6,576	4,802
		18,853	20,573
		19,829	17,583
	AA2	17,051	23,134
		16,427	19,301
		14,312	-
		14,063	16,743
		14,273	16,454
	AQc	14,180	17,742
		11,826	-
		13,053	16,461
		14,481	21,049
		16,750	17,402
	AQc r	11,585	19,437
		14,516	18,631
		14,283	19,998
		8,904	3,775
		8,999	3,421
	AA1	10,614	4,434
		10,922	4,336
		9,845	3,461
	AA2	12,203	-

	11,120	-
	11,536	-
	12,418	-
	10,548	-
	9,461	15,168
	5,522	13,302
AQc	12,225	-
	11,738	16,066
	9,220	14,292
	5,276	19,463
	8,752	16,604
AQc r	8,954	17,847
	9,086	19,681
	9,722	18,907
C2-Cr	5,995	4,595
	6,983	3,322
AA1	5,372	3,866
	5,323	4,323
	7,128	4,519
	6,857	-
	7,752	-
AA2	9,400	-
	7,421	-
	7,271	-

**Tabela A2.** Resultados obtidos no complexo tipo II.

Componente	Couro	Cola	Amostras	Resistência de adesão (N/cm)	
				Sem teste climático	Com teste climático
Complexo plano tipo II	C1	AA1	1	13,995	10,412
				12,899	10,882
			2	14,047	9,341
				11,966	7,697
			3	12,070	10,269
				12,241	9,150
			4	13,951	11,576
				11,941	9,002
			5	12,328	11,276
				12,942	9,502
		AQc	1	12,300	9,278
				11,342	12,878
			2	11,505	11,324
				10,182	9,267
			3	13,020	9,614
				-	29,110
			4	15,742	28,610
				14,764	32,262
			5	11,936	26,129
				12,546	28,506
	C2	AA1	1	10,630	29,108
				9,891	24,363
			2	11,700	30,066
				11,421	27,383
			3	12,447	36,336
				13,438	37,561
			4	12,285	33,533
				12,129	29,488
			5	10,957	25,681
				12,108	32,420
	C2	AA1	1	8,356	10,242
				9,017	8,894
			2	10,719	11,117
				10,577	10,139
			3	7,894	10,391
				11,079	7,200
			4	8,584	9,499
				8,574	10,037
			5	9,791	10,046
				9,121	10,081
5	9,083	10,934			
	10,962	7,175			
5	11,591	8,445			

		10,414	8,355
		10,621	10,993
		1,832	25,135
	1	0,569	26,366
		1,562	25,398
		2,364	24,884
	2	3,335	25,819
		2,341	27,356
		1,188	27,594
AQc	3	2,109	30,362
		1,368	28,237
		1,147	27,009
	4	1,247	24,785
		0,956	22,075
		8,051	27,999
	5	9,008	23,472
		9,049	25,159

**Tabela A3.** Resultados obtidos no *poignée*.

Componente	Couro	Cola	Força de rutura (daN)	
			Sem teste climático	Com teste climático
Poignée	VVN		45,000	94,024
			114,000	49,000
		AA2	110,000	45,000
			105,020	41,000
			85,400	97,928
			100,263	53,000
		AQc r	116,194	74,000
			75,514	42,000
			124,778	52,000
			112,757	96,300
	VVN SV		90,9000	74,000
			130,9120	27,026
		AA2	114,0000	20,097
			83,5000	58,000
			95,0000	87,000
			121,982	77,900
		AQc r	112,000	67,100
			82,545	71,200
			89,900	60,100
			86,607	60,900

**Tabela A4.** Resultados obtidos na extremidade A do *lien*.

Componente	Couro	Cola	Força de rutura (daN)			
			Sem teste climático	Com teste climático		
Lien Extremidade A				14,534	10,517	
				14,290	10,240	
			AA1		13,957	10,136
					13,117	9,441
			C1		12,522	10,276
					14,463	10,255
					14,356	10,666
				AQC	14,532	10,900
					13,160	10,041
					14,309	10,176
					14,045	11,123
					8,119	10,367
			AA1		10,958	12,638
					13,342	10,596
			C2		14,719	9,347
					14,507	12,284
					17,895	13,069
				AQC	15,980	13,923
					17,530	13,959
					17,407	14,195



**Tabela A5.** Resultados obtidos na extremidade B do *lien*.

Componente	Couro	Cola	Força de rutura (daN)			
			Sem teste climático	Com teste climático		
<b>LIEN</b> <b>Extremidade 2</b>				12,764	9,844	
				12,828	7,426	
			AA1		11,166	11,951
					10,745	11,498
			C1		13,511	9,357
					16,580	10,481
					16,188	12,464
				AQC	9,795	8,000
					11,179	10,457
					13,831	11,964
					15,073	12,68
					11,115	10,579
			AA1		10,499	12,500
					15,922	9,807
			C2		12,202	8,704
					16,490	10,221
					16,278	11,254
				AQC	13,251	11,740
					17,280	14,859
					17,603	10,904