



Sustentabilidade na produção de solas de borracha: qualidade, energia e ambiente

SARA LUÍSA MOREIRA FARIA

Novembro de 2017

Sustentabilidade na produção de solas de borracha: qualidade, energia e ambiente

Sara Luísa Moreira Faria

Novembro 2017

Orientação: Engenheira Leonilde Morais
Co-Orientação: Doutora Luísa Sousa

Agradecimentos

A realização deste trabalho envolveu um grande número de pessoas, sem as quais este não teria sido possível.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à empresa Monteiro, Ribas – industrias, S.A. por me ter acolhido, fornecido os meios para a realização deste trabalho e por me ter proporcionado esta oportunidade.

Agradeço à Doutora Luísa Sousa por me ter orientado ao longo de todo este processo e por se ter mostrado disponível para me apoiar em todas as situações. Gostaria de agradecer também a todos os colaboradores da empresa por toda a hospitalidade e ajuda.

Quero agradecer à Engenheira Leonilde Morais e ao Engenheiro Alfredo Crispim pela orientação, por todos os conselhos, apoio e dedicação durante a execução deste trabalho. Gostaria também de agradecer à Engenheira Manuela Garrido pela ajuda e disponibilidade.

Para finalizar quero agradecer aos meus pais, à minha família e amigos por serem incansáveis, por todo o apoio e principalmente por me incentivarem a ser melhor.

Resumo

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio (DIEST) do segundo ano do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP). em conjunto com a empresa Monteiro, Ribas- indústrias, S. A. A perspetiva da produção sustentável enquadró os três objetivos do trabalho: a incorporação de materiais naturais para a produção de uma borracha mais sustentável, o tratamento dos efluentes líquidos resultantes do processo de pintura das placas de borracha e um estudo energético dos fornos de infravermelhos e de ultravioletas utilizados no processo de pintura.

Foi realizado um estudo para obter uma base de borracha que ofereça condições para, a partir dela, estudar a possibilidade de incorporação de quatro materiais diferentes, sendo eles, o amido, resíduos de couro e casca de arroz. Neste estudo compararam-se as propriedades principais da borracha (dureza, massa volúmica, resistência ao rasgamento, resistência à abrasão, tensão rutura e alongamento) adicionando os diferentes materiais e variando as proporções adicionadas (entre 5 e 50%). Verificou-se que o material que conduz a melhores propriedades da borracha foi um dos resíduos de couro.

Relativamente ao tratamento dos resíduos da pintura foram recolhidas e analisadas várias amostras de efluentes resultantes de pinturas com tintas de base aquosa. Os parâmetros analisados foram a carência química de oxigénio, determinação de metais, concentração de sólidos suspensos totais, pH e determinação de óleos e gorduras. O estudo do tratamento incidiu sobre processo de coagulação/floculação realizado em *Jar Test*. Obteve-se um efluente com pH de 6,5, turbidez de 81,7, CQO de 374,2 mg/L, SST de 36 mg/L.

O levantamento energético teve como finalidade quantificar e analisar a energia elétrica consumida no processo pintura da borracha. Foi realizado um levantamento da energia consumida em cada forno de infravermelho utilizado, caracterizando os perfis de consumo quer no caso de acabamentos de base aquosa quer no caso de acabamentos de base solvente. O estudo permitiu ainda apresentar propostas para a redução do consumo energético.

Palavras-chave: efluentes, tinta base aquosa, coagulação, floculação, borracha, amido, couro, casca de arroz, biodegradabilidade, energia, infravermelhos

Abstract

This dissertation was developed in the scope of the curricular unit Dissertação/Estágio (DIEST) of the second year of the master's degree in Chemical Engineering of Energy and Biorefinery of the Instituto Superior de Engenharia do Porto along side the company Monteiro, Ribas- Indústrias, S.A.. The perspective of a sustainable production had three objectives, and they are the following: the incorporation of natural materials to develop a more sustainable rubber, the treatment and disposal of liquid effluent's obtained by the painting process of rubber plates and developed an energetic survey of the infra-red and ultraviolet ovens used in the painting process.

A study was developed to obtain a rubber base that offers conditions to study the possibility of the incorporation of four different materials, these materials being starch, leather residues and rice husk. After incorporated the materials in the rubber, several properties were compared (hardness, density, abrasion, tear resistance, elongation and break point) adding the different material and varying the added proportions (between 5 and 50%). The material with the best properties was the leather residues.

Relatively to the painting residue treatment, several samples were collected and analysed. The tests that were made were the lack of chemical oxygen, metals, concentration of suspended total solids, pH and determination of oils and greases. The study focused on the process of coagulation/flocculation developed on *Jar Test*. There was obtained an effluent with pH of 6.5, turbidity of 81.7, CQO of 374.2 mg/L, SST of 36 mg/L.

The objective of the energetic survey was to identify the amount of electric energy spent on the rubber painting process. The amount of energy consumed in each infra-red and ultraviolet oven were accounted for and characterized the consumption of the aqueous based finishing and the solvent based. The study also permitted to present proposals to reduce the consumption of electric energy.

Key-words: effluents, water based paint, flocculation, coagulation, rubber, starch, leather, rice husk, biodegradability, energy, infra-red, ultraviolet

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento da tese	1
1.2. Monteiro, Ribas- indústria, S.A.	2
1.3. Problema e objetivos	2
1.4. Estrutura da tese	3
2. Estado tecnológico	5
2.1. Borracha.....	5
2.1.1. Borracha natural (NR).....	5
2.1.2. Borracha de estireno butadieno (SBR)	6
2.2. Amido	7
2.3. Resíduos de couro.....	8
2.4. Casca de arroz	9
2.5. Processo de produção das placas de borracha	9
2.5.1. Mistura.....	10
2.5.2. Homogeneização.....	12
2.5.3. Provetagem	12
2.5.4. Vulcanização	12
2.6. Pintura das placas de borracha	13
2.6.1. Processo de pintura.....	13
2.6.2. Tipos de tintas	14
2.6.3. Resíduos Industriais	15
2.6.4. Consumo energético do setor da borracha	17
3. Descrição experimental	19
3.1. Borracha.....	19
3.1.1. Preparação da mistura	19
3.1.2. Vulcanização	20
3.1.3. Propriedades mecânicas	21

3.1.4.	Termogravimetria (TGA e DTG).....	24
3.2.	Tratamento de efluentes.....	25
3.2.1.	pH.....	25
3.2.2.	Sólidos suspensos totais (SST)	26
3.2.3.	Carência química de oxigênio (CQO)	26
3.2.4.	Metais.....	27
3.2.5.	Óleos e gorduras	27
3.2.6.	Jar test.....	28
3.3.	Levantamento energético	28
4.	Resultados e discussão	31
4.1.	Borracha.....	31
4.2.	Tratamento de efluentes.....	42
4.3.	Levantamento energético	47
5.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	51
	Bibliografia.....	55
Anexo A-	Reometria.....	59
Anexo B-	Tensão de ruptura e alongamento	67
Anexo C-	Dureza.....	73
Anexo D-	Massa volúmica.....	75
Anexo E-	Resistência ao rasgamento	77
Anexo F-	Resistência à abrasão	81
Anexo G-	Termogravimetria (TGA).....	85
Anexo H-	Normas gerais de descarga em coletores municipais	87
Anexo I-	Determinação de pH	89
Anexo J-	Determinação de sólidos suspensos totais (SST)	91
Anexo K-	Determinação da carência química de oxigênio (CQO)	93
Anexo L-	Determinação de metais.....	95
Anexo L.1 -	Cobre.....	95
Anexo L.2 -	Restantes metais	97

Anexo M-	Determinação de óleos e gorduras	99
Anexo N-	Jar Test	101
	Anexo N.1 – Resultados obtidos.....	102
Anexo O-	Levantamento energético	105
	Anexo O.1 - Determinação de custos	125

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Tempo de vulcanização necessário para a cura dos materiais estudados.	21
Tabela 4.1 – Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de wet-white incorporado.	31
Tabela 4.2 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de amido incorporado.	32
Tabela 4.3 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de casca de arroz incorporada.	33
Tabela 4.4 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de couro wet-blue incorporado.	33
Tabela 4.5 – Resultados obtidos para o pH, SST, CQO, metais e óleos e gorduras na primeira amostra.	42
Tabela 4.6 – Resultados obtidos para p pH, SST, CQO, metais e óleos e gorduras para a amostra diluída.	43
Tabela 4.7 – Valores obtidos para o pH, turbidez, CQO e SST para a amostra final...	47
Tabela 4.8 – Valores médios calculados do custo diário e mensal em euros.	49
Tabela B.1 – Condições do ensaio de tensão-rutura e alongamento.	67
Tabela B.2 – Valores registados para o o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm ²) para a base C121.	68
Tabela B.3 – Valores registados para o alongamento (%) e tensão de derutura (Kgf/cm ²) para a base + couro wet-white.	68
Tabela B.4 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm ²) para a base + amido.	69
Tabela B.5 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm ²) para a base + casca de arroz.	70
Tabela B.6 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm ²) para a base + couro wet-blue.	70
Tabela C.1 – Valores medidos de dureza para as amostras com couro wet-white.	73
Tabela C.2 – Valores medidos de dureza para as amostras com amido.	73
Tabela C.3 - Valores medidos de dureza para as amostras com casca de arroz.	73
Tabela C.4 - Valores medidos de dureza para as amostras com couro wet-blue.	73
Tabela D.1 – Valores registados de massa volúmica para as amostras de couro.	75
Tabela D.2 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com amido.	75
Tabela D.3 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com casca de arroz.	75

Tabela D.4 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com wet-blue.	76
Tabela E.1 - Condições do ensaio de resistência ao rasgamento.	77
Tabela E.2 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base C121.	77
Tabela E.3 – Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com couro wet-white.	78
Tabela E.4 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com amido.	78
Tabela E.5 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com casca de arroz.	79
Tabela E.6 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente ao wet-blue.	80
Tabela F.1 - Valores para a abrasão (mm ³) relativos à base C121.	81
Tabela F.2 – Valores para a abrasão (mm ³) relativos ao couro wet-white.	81
Tabela F.3 - Valores para a abrasão (mm ³) relativos ao amido.	82
Tabela F.4 - Valores para a abrasão (mm ³) relativos à casca de arroz.	82
Tabela F.5 - – Valores para a abrasão (mm ³) relativos ao couro wet-blue.	83
Tabela I.1 - Valores registados para o pH.	89
Tabela I.2 – Valores registados para pH relativos às amostras diluídas.	89
Tabela J.1 - Valores obtidos para a massa do filtro seco e filtro com resíduo e valores de SST calculados.	91
Tabela J.2 - Valores pesados do filtro seco e filtro com resíduo e valores calculados da concentração de sólidos suspensos totais em mg/L para a amostra do sobrenadante.	92
Tabela J.3 - Valores pesados do filtro seco e filtro com resíduo e valores calculados da concentração de sólidos suspensos totais em mg/L para a amostra do precipitado.	92
Tabela K.1 - Valores obtidos de CQO (mg/L).	93
Tabela K.2 - Valores obtidos para a carência química de oxigénio em mg/L para a amostra diluída.	94
Tabela L.1 - Valores registados da absorvância obtida para as soluções padrão.	96
Tabela L.2 - Absorvância e concentração da amostra.	96
Tabela M.1 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L.	100
Tabela M.2 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L relativos ao sobrenadante.	100

Tabela M.3 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L relativos ao precipitado.	100
Tabela N.1- Valores obtidos de turbidez e CQO para a determinação do pH ótimo..	102
Tabela N.2 – Determinação de SST para as amostras com pH de 7,13 e 6,5.....	103
Tabela N.3 - Valores obtidos de turbidez e CQO para a determinação do volume ótimo de coagulante.	103
Tabela N.4 - Determinação de SST nas amostras com 1,5 e 2 mL. de coagulante..	103
Tabela N.5 – Valores obtidos de turbidez e CQO relativos à amostra 5 vezes diluída.	103
Tabela N.6 –Determinação de SST na amostra 5 vezes diluída.	104
Tabela O.1 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 15 de maio de 2017.....	106
Tabela O.2 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 15 de maio de 2017.....	106
Tabela O.3 – Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 16 de maio de 2017.....	107
Tabela O.4 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 17 de maio de 2017.....	109
Tabela O.5 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 18 de maio de 2017.....	110
Tabela O.6 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 19 de maio de 2017.....	111
Tabela O.7 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 22 de maio de 2017.....	111
Tabela O.8 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados realizado no dia 23 de maio de 2017.	112

Tabela O.9 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 24 de maio de 2017.....	113
Tabela O.10 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 24 de maio de 2017.....	113
Tabela O.11 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 25 de maio de 2017.....	114
Tabela O.12 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 26 de maio de 2017.....	115
Tabela O.13 - - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 29 de maio de 2017.....	116
Tabela O.14 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 30 de maio de 2017.....	116
Tabela O.15 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 31 de maio de 2017.....	117
Tabela O.16 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 31 de maio de 2017.....	118
Tabela O.17 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 1 de junho de 2017.....	118
Tabela O.18 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 2 de junho de 2017.....	119
Tabela O.19 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 6 de junho de 2017.....	120
Tabela O.20 - Valores registados do número de cassetes, percentagemde utilização, número delâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 6 de junho de 2017.....	121

Tabela O.21 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 7 de junho de 2017.....	121
Tabela O.22 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 7 de junho de 2017.....	122
Tabela O.23 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 8 de junho de 2017.....	123
Tabela O.24 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 9 de junho de 2017.....	124
Tabela O.25 – Custo por placa para acabamentos de base solvente em euros.....	126
Tabela O.26 - Custo por placa para acabamentos de base aquosa em euros.	126
Tabela O.27 – Custo por dia e por mês em euros.....	126

Índice de Figuras

Figura 2.1 – Estrutura da borracha natural. [7].....	6
Figura 2.2 – Estrutura da borracha de estireno butadieno. [9].....	7
Figura 2.3 – Estrutura do amido. [12].....	7
Figura 2.4 – Raspas de couro, do lado esquerdo wet-white e do lado direito wet-blue.	9
Figura 2.5 – Casca de arroz.....	9
Figura 2.6 – Diagrama do processo de produção de placas de borracha.....	10
Figura 2.7 – Vulcanização da borracha. [23].....	12
Figura 2.8 – Diagrama do processo de pintura.	14
Figura 2.9- Processo de coagulação e floculação. [32].....	17
Figura 3.1 – Misturador aberto piloto.	20
Figura 3.2 – Placa de 6 mm vulcanizada com 10% de wet-white.....	20
Figura 3.3 – Exemplo de curva reométrica [35].....	21
Figura 3.4 – Dinamómetro de Gibitre.....	22
Figura 3.5 – Durómetro modelo shore A.	23
Figura 3.6 – Densímetro de Gibitre.	23
Figura 3.7 – Abrasímetro Pegosal.....	24
Figura 3.8 – Rolo de aplicação de tinta nas placas.	25
Figura 3.9 – Medidor de pH.	26
Figura 3.10 - Montagem dos equipamentos de filtração.....	26
Figura 3.11 – Reator e colorímetro utilizados.....	27
Figura 3.12 – Espectrofotómetro de absorção atómica.....	27
Figura 3.13 – Aparelho de Soxhlet.....	28
Figura 3.14 – Aparelho para a realização do Jar test.	28
Figura 4.1 - Placa vulcanizada com 40% de wet-white.	32
Figura 4.2 – Variação da dureza com a percentagem de material incorporado.....	34
Figura 4.3 - Variação da massa volúmica (g/cm^3) com a percentagem de material incorporado.....	35
Figura 4.4 - Variação do alongamento (%) com a percentagem de material incorporado.....	35
Figura 4.5 - Variação da tensão rutura (kgf/cm^2) com a percentagem de material incorporado.....	36
Figura 4.6 - Variação da resistência à abrasão (mm^3) com a percentagem de material incorporado.....	36
Figura 4.7 - Variação do rasgamento (kgf/com) com a percentagem de material incorporado.....	37

Figura 4.8 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do couro wet-white.	38
Figura 4.9 – Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o couro wet-white.	38
Figura 4.10 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do amido.	39
Figura 4.11- Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o amido.	39
Figura 4.12 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e da casca de arroz.	40
Figura 4.13 - Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para a casca de arroz.	41
Figura 4.14 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do couro wet-blue.	41
Figura 4.15 - Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o couro wet-blue.	42
Figura 4.16 – Goblé da esquerda apresenta um pH de 6,5 e da direita um pH de 7,1. 44	
Figura 4.17 – Gráfico da variação da turvação em função do pH para a amostra diluída 100 vezes.	44
Figura 4.18 – Gráfico da variação da CQO com a variação do pH para a amostra diluída 100 vezes.	45
Figura 4.19 – No goblé do lado esquerdo foram adicionados 2mL e do lado direito 1,5 mL.	45
Figura 4.20 - Gráfico da variação da turvação em função do volume de coagulante para a amostra diluída 100 vezes	46
Figura 4.21 - Gráfico da variação da CQO com a variação do volume de coagulante para a amostra diluída 100 vezes.	46
Figura 4.22 – Amostra diluída 5 vezes após realização do Jar Test.	47
Figura 4.23 – Custo de cada acabamento por placa, para acabamentos de base solvente.	48
Figura 4.24 - Custo de cada acabamento por placa, para acabamentos de base aquosa.	49
Figura A.1 – Reograma da base C121.	59
Figura A.2 – Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de wet-white.	60
Figura A.3 - Curva reométrica com 20% de amido.	61
Figura A.4 - Curvas reométricas com 30 e 50% de amido	62
Figura A.5 - Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de casca de arroz.	63
Figura A.6 - Curvas reométricas com 40% de wet-white e 40% de casca de arroz.	64
Figura A.7 - Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de wet-blue.	65
Figura B.1 – Amostra para a realização do ensaio de tensão-ruptura e alongamento. ...	67
Figura E.1 – Provete utilizado para a determinação da resistência ao rasgamento. ...	77

Figura G.1 – Curva termogravimétrica para comparação do amido com o amido incorporado na borracha.....	85
Figura G.2 – Curva de calorimetria diferencial de varrimento para comparação do amido com o amido incorporado na borracha.	85
Figura L.1 – Curva de calibração (concentração vs absorvância).	96
Figura L.2 – Resultados obtidos para a concentração dos restantes metais.....	97

Lista de Siglas

NR - borracha natural

SBR - borracha de estireno butadieno

NBR – borracha de butadieno acrilonitrilo

SST- sólidos suspensos totais

CQO - carência química de oxigênio

COV's – compostos orgânicos voláteis

IV – infravermelhos

UV – ultravioletas

IRK – forno de infravermelhos

Rpm- rotações por minuto

hi_n- hora de início

hf_n- hora de conclusão

d – densidade da amostra, em g/cm³

m_{amostra} – massa da amostra, em gramas

Cn- perda de massa da borracha, em gramas

Tn – perda de massa da amostra, em gramas

ML- torque mínimo (dN*M)

T'90 – tempo ótimo de vulcanização (minutos)

TGA- análise termogravimétrica

1. Introdução

Este trabalho foi realizado no âmbito da unidade curricular Dissertação/Estágio (DIEST) do segundo ano do Mestrado em Engenharia Química, no ramo de Energia e Biorrefinaria do Instituto Superior de Engenharia do Porto (ISEP).

Foi desenvolvido e realizado na empresa Monteiro, Ribas – indústrias S.A., no departamento da borracha, tendo como principais objetivos a incorporação de materiais naturais para a produção de uma borracha mais sustentável, o tratamento ou descarga dos efluentes líquidos resultantes do processo de pintura das placas de borracha e um estudo energético dos fornos de infravermelhos e de ultravioletas utilizados no processo de pintura.

1.1. Enquadramento da tese

A borracha é utilizada em diversos produtos que são muito utilizados no dia-a-dia. Existem diferentes tipos de borrachas com diferentes características para o uso a que são destinadas. Os materiais de borracha podem ser encontrados na indústria do calçado (utilizadas nas solas de sapatos), indústria automóvel (componentes técnicos), entre muitas outras.

A utilização crescente da borracha natural levou ao desenvolvimento de inúmeros produtos sintéticos. A borracha mais utilizada na indústria do calçado é a borracha natural, estireno butadieno (SBR) e acrilonitrilo butadieno (NBR). Com este material é possível fabricar e pintar placas para que estas sejam recortadas produzindo assim as solas dos sapatos.

Com a crescente preocupação ambiental, é cada vez mais importante encontrar materiais que não sejam tão poluentes uma vez que os materiais poliméricos não se decompõem facilmente. A eliminação de resíduos de polímeros é uma preocupação séria para o ambiente e por isso, têm sido realizados vários estudos sobre a biodegradabilidade da borracha com a finalidade de superar este problema.

Como podemos observar nas solas dos sapatos, estas podem apresentar características muito diferentes. Esta variedade encontrada nos produtos da indústria do calçado pode conseguir-se por exemplo recorrendo a acabamentos conferidos às placas de borracha. Estas passam por um processo de pintura, adquirindo cores, texturas e brilhos diferentes. Neste processo podem utilizar-se tintas de base aquosa e de base solvente. As crescentes preocupações ambientais acabarão por impor a completa substituição das tintas de base solvente. Estas para além de apresentarem

muitos riscos para a saúde dos trabalhadores, são também muito prejudiciais para o ambiente devido às emissões de compostos voláteis e os respetivos efluentes não podem ser descarregados nos coletores municipais. Com o intuito de, daqui por alguns anos, apenas serem utilizadas tintas à base de água é indispensável refletir sobre o seu tratamento e descarga. Para além deste problema, também se pode afirmar que o setor da pintura, comparativamente com os restantes setores da empresa, é onde se consome mais energia. Por isso, é fundamental considerar os pontos onde essa energia é consumida e implementar soluções para diminuir o consumo energético.

1.2. Monteiro, Ribas- indústria, S.A.

Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas, a 15 de setembro de 1937, criaram uma sociedade por quotas, com o nome de Fábrica Portuguesa de Curtumes de Monteiro, Bessa Ribas & C^a, Lda. Esta tinha como objetivo a produção de curtumes para a indústria do calçado. A empresa estabeleceu a sua sede na estrada exterior da circunvalação do Porto, onde se encontra atualmente. [1]

Devido ao desenvolvimento tecnológico, na década de 50, começaram a aparecer materiais alternativos ao couro. Este novo desafio provocou uma necessidade de adaptação por parte da empresa. [1]

Em 1961 dá-se início à indústria da borracha, com o objetivo de produzir pranchas para solados e solas moldadas. Este novo material permitiu alargar para a indústria da construção civil, eletrodomésticos e ainda indústria automóvel. No ano seguinte foi criada a fábrica dos plásticos, produzindo películas com destino à indústria alimentar.

Em 1967 foi introduzida a fábrica de couro artificial. Esta fábrica produzia materiais para estofos, marroquinaria e para a indústria do calçado. [1]

Mais recentemente a empresa decidiu apostar na energia, criando uma unidade de cogeração. Sendo assim, é possível produzir a energia elétrica necessária para o funcionamento da empresa, através do aproveitamento de energia térmica.

Na década de 70 a empresa alterou o seu nome para Monteiro, Ribas – Indústrias, S.A. [1]

Atualmente, a empresa é constituída por 6 unidades. Sendo elas, a unidade de embalagens flexíveis, unidade de revestimentos, unidade de borracha, unidade de componentes técnicos de borracha, Flexocol e Liderbox.

1.3. Problema e objetivos

Este trabalho vai abordar a possibilidade de produzir uma borracha que seja mais sustentável e eventualmente biodegradável, as soluções possíveis para o tratamento ou

descarga dos efluentes obtidos na lavagem de tintas à base de água e uma análise sobre a energia consumida na pintura das placas de borracha.

Sobre a produção de uma borracha mais sustentável, foram incorporados amido, casca de arroz e resíduos de couro de modo a encontrar uma formulação que permita manter as características desejáveis para uma sola de sapato e, também, melhorar a biodegradabilidade da borracha. Após comparados todos os materiais estudados, escolheram-se os que apresentavam as melhores características e realizaram-se testes de termogravimetria.

Relativamente ao tratamento dos resíduos da lavagem das tintas vão ser analisados vários parâmetros de modo a caracterizar os resíduos e, as várias possibilidades de tratamentos ou descargas.

Sobre a energia consumida foi realizado um levantamento energético dos fornos de infravermelhos e ultravioletas e apresentadas medidas de redução de custos. Foram também analisados os custos energéticos de cada acabamento e o custo da pintura de uma placa.

1.4. Estrutura da tese

O corpo do presente relatório encontra-se dividido em 5 capítulos relevantes.

No primeiro capítulo é apresentado o tema da tese, onde se descreve de modo sucinto os principais problemas a resolver. É possível encontrar neste capítulo uma breve apresentação da empresa onde foi realizado o trabalho.

O segundo capítulo apresenta o estado tecnológico, uma das partes mais importantes, pois é onde se faz referência a aspetos tecnológicos e científicos necessários para o trabalho. Auxilia na compreensão do problema e ajuda a melhorar a abordagem a este.

No terceiro capítulo é descrita a parte experimental de todo o trabalho, todas as metodologias utilizadas, ensaios e materiais.

Após a descrição experimental é fundamental apresentar os resultados obtidos assim como uma análise desses resultados. O quarto capítulo apresenta os resultados e discussão.

O quinto capítulo apresenta todas as conclusões observadas ao longo de todo o estudo e trabalho realizado sobre o assunto proposto e, também, sugestões para trabalhos futuros.

2. Estado tecnológico

Na unidade de borracha são produzidas inúmeras placas para os sectores de calçado e automóvel que podem ser de borracha natural ou borracha sintética. Existe uma grande variedade de borracha sintética, sendo essencialmente com as de estireno butadieno (SBR) e de acrilonitrilo butadieno (NBR) que a Monteiro, Ribas - Indústrias, S:A labora.

A produção das placas de borracha é realizada através de quatro processos principais: mistura, homogeneização, provetagem e vulcanização. A borracha é misturada com aditivos para que o produto final apresente as características pretendidas. Em seguida, e para garantir que os componentes fiquem dispersos na mistura, faz-se a homogeneização da borracha. Após a obtenção de um produto uniforme segue-se um processo de provetagem onde a peça adquire as dimensões desejadas. No final, realiza-se a vulcanização onde se altera a estrutura química da borracha.

Antes de serem comercializadas, as placas passam por um processo de serragem e algumas delas podem passar ainda por um processo de pintura. Neste processo as placas vão ser pintadas para que apresentem um acabamento de acordo com as características que são exigidas pelos clientes.

2.1. Borracha

A propriedade mais importante num elastómero é a sua capacidade de suportar grandes deformações elásticas, isto é, a capacidade de esticar e voltar à sua forma original. [2]

A borracha pertence à família dos polímeros, sendo constituída por longas cadeias moleculares e pode ser dividida em dois tipos, termoplásticos e termoendurecíveis. Os termoendurecíveis são formados por redes moleculares tridimensionais de longas cadeias. Estes absorvem e incham na presença de solventes, mas não se dissolvem e não conseguem ser processados simplesmente pelo efeito do calor. Por outro lado, os termoplásticos conseguem ser dissolvidos em solventes adequados e suavizados pelo calor de modo a poderem ser processados repetidamente. [3]

2.1.1. Borracha natural (NR)

A borracha natural é um elastómero não sintético que se utiliza em grande escala, vulgarmente conhecido como latex e cujo polímero fundamental é o poliisopreno. É

obtida por coagulação do látex da seringueira (*Hevea brasiliensis*) e pode conter impurezas orgânicas e inorgânicas. [4,5]

A borracha apresenta uma composição média de 89,3-92,35% de hidrocarbonetos, 2,5-3,2% de extrato de acetona, 2,5-3,5% de proteína, 2,5-3,5% de humidade e 0,15-0,5% de cinzas. [4] Existe na natureza com uma estrutura cis-1,4-poliisopreno, apresentada na Figura 2.1. [6]

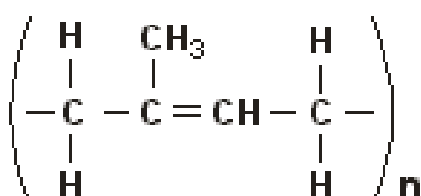


Figura 2.1 – Estrutura da borracha natural. [7]

Esta borracha é uma molécula não polar que pode ser misturada com outras borrachas não polares, dependendo do tipo de produto e das características que se pretende obter. Assim, a borracha adquire algumas das propriedades dos materiais com que está a ser misturada. [4]

Os vulcanizados de borracha natural possuem propriedades muito interessantes do ponto de vista tecnológico, especialmente boa resistência à tração combinada com uma boa elasticidade, boa resistência a altas temperaturas (até 80-90°C), boa flexibilidade a baixas temperaturas (até cerca de -55°C) e excelentes propriedades dinâmicas exibidas durante solicitações cíclicas. Apresentam alta permeabilidade ao gás, resistência limitada ao envelhecimento e ao ozono. Não são resistentes a agentes oxidantes como por exemplo o ácido nítrico, a óleos minerais e a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. No entanto, devido à grande proliferação, melhoramento, inovação e especialização das borrachas sintéticas, a borracha natural tem vindo a ser gradualmente substituída [8]

2.1.2. Borracha de estireno butadieno (SBR)

A borracha de estireno butadieno é a que apresenta maior consumo. Foi inicialmente descoberta em 1929 por E. Tschunker e A. Bock e produzida em grande escala na Alemanha, em 1937, sendo uma borracha de difícil processamento. [4,8]

Esta borracha é constituída por monómeros de estireno e butadieno, sendo o conteúdo de estireno cerca de 23,5%. [4] Na Figura 2.2 encontra-se a estrutura desta borracha.

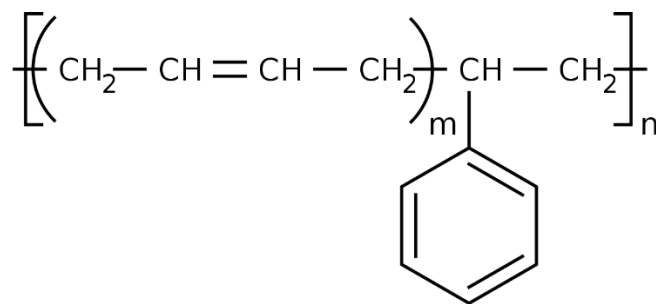


Figura 2.2 – Estrutura da borracha de estireno butadieno. [9]

Em geral, o SBR é polimerizado por emulsão ou por solução. Relativamente às suas propriedades, este material apresenta uma melhor resistência à abrasão do que a borracha natural, melhor resistência a elevadas temperaturas e ao envelhecimento. No entanto, apresenta menor flexibilidade e elasticidade a baixas temperaturas. A resistência química é muito semelhante à da borracha natural. [8]

2.2. Amido

O amido, obtido através de fontes renováveis, apresenta muitas vantagens, como o seu baixo custo, ser muito abundante e amigo do ambiente. É muito utilizado na alimentação, produção de papel, embalagens, entre outros. [10]

É um carboidrato extraído de materiais naturais provenientes da agricultura, encontra-se presente em milhares de alimentos, sendo o mais importante na alimentação humana. A molécula do amido consiste num elevado número de glucoses, unidas por pontes glicosídicas. Na Europa é extraído essencialmente de batatas, milho e trigo. Na Figura 2.3 encontra-se a estrutura química desta substância. [11]

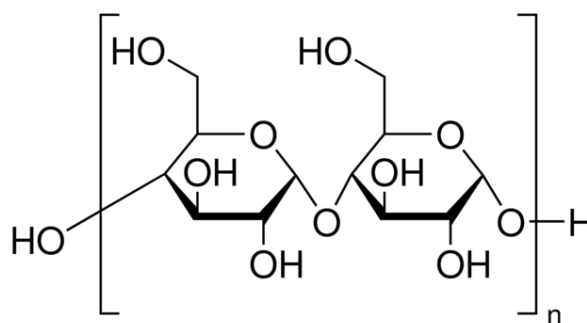


Figura 2.3 – Estrutura do amido. [12]

2.3. Resíduos de couro

A produção de couro é uma indústria tradicional e muito comum, que tem um papel muito importante na economia mundial. A pele animal é convertida em couro através de várias operações mecânicas e químicas que são divididas em três grupos, a ribeira, curtume e tinturaria e acabamento. [13]

A ribeira é a etapa onde se converte a pele em couro, envolvendo inúmeros processos químicos e mecânicos. A pele passa por várias fases, sendo elas o molho, caleiro, descarna e divisão. A fase de molho tem como objetivo hidratar a pele após a esfolia. A pele torna-se mais flexível e facilita a penetração de outros produtos. É nesta fase que são eliminados sangue, sujidade, sal e alguma matéria proteica. Posteriormente, no processo denominado de caleiro, são removidos pêlos e a epiderme. Na etapa de descarna a pele é limpa, eliminando o tecido subcutâneo e adiposo com o fim de regularizar a espessura da pele. Na divisão a pele é selecionada tendo em conta a espessura final pretendida. [14]

No curtume é onde se convertem peles instáveis em couro. Neste, as peles são tratadas com determinados agentes como o crómio, com o objetivo de conferir ao material resistência à putrefação, resistência mecânica, estabilidade dimensional a altas temperaturas e resistência à hidrólise. [14]

Por fim, a etapa da tinturaria tem como objetivo a eliminação de ácido livre contido na pele e a correção do pH, de forma a garantir uma adequada ação dos produtos de recurtume, tingimento e engorduramento. São conferidas características como cor, textura e brilho. [14]

Hoje em dia, cerca de 90% do couro é produzido por método de curtume com crómio. O couro produzido com crómio é designado *wet-blue*. No entanto, como o crómio é um metal pesado é importante explorar novos produtos alternativos. [15] Materiais como aldeídos, sais de zircónio, sais de titânio e taninos sintéticos podem ser utilizados de diversas formas produzindo couro designado *wet-white*. Na Figura 2.4 encontram-se as raspas de couro *wet-white* e *wet-blue*.



Figura 2.4 – Raspas de couro, do lado esquerdo wet-white e do lado direito wet-blue.

2.4. Casca de arroz

O arroz é um alimento indispensável para a maioria da população, sendo o 3º cereal mais cultivado no mundo. No entanto, o processo de transformação do arroz, desde a sua colheita até à obtenção do produto acabado, origina subprodutos de valor económico reduzido. A casca é um desses subprodutos que se destaca pelo seu grande volume de produção, implicando graves problemas ambientais. As cascas quando queimadas a céu aberto produzem uma cinza que apresenta bom potencial como carga para elastômeros, pois a sua composição química consiste predominantemente de sílica. A sílica é, juntamente com o negro de fumo, a carga de reforço mais usada em polímeros. A casca demora aproximadamente 5 anos a decompôr-se, ocupando muito espaço. Assim, deve-se procurar alternativas para o aproveitamento sustentável e ecológico deste material. Na Figura 2.5 pode-se observar a casca de arroz. [16,17]



Figura 2.5 – Casca de arroz.

2.5. Processo de produção das placas de borracha

Como referido anteriormente, a linha de produção de placas de borracha engloba a elaboração da mistura, homogeneização, provetagem e a vulcanização. Todas estas

etapas são muito importantes para que no final do processo se obtenha um produto com as características desejadas e sem defeitos. Na Figura 2.6 é apresentado um diagrama de fluxo representativo do processo utilizado na Monteiro, Ribas para a produção das placas de borracha.

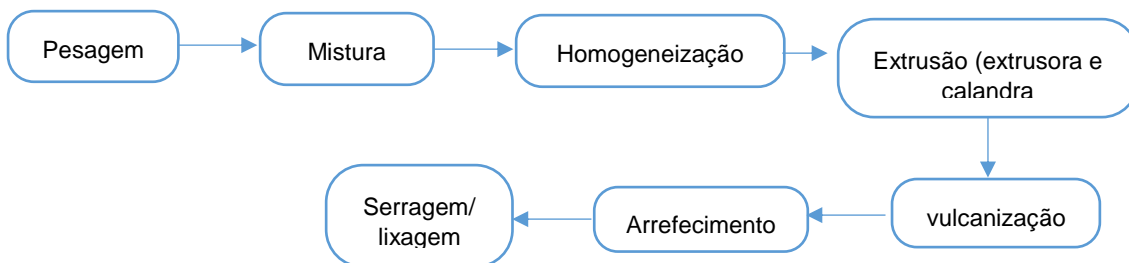


Figura 2.6 – Diagrama do processo de produção de placas de borracha.

2.5.1. Mistura

A mistura é uma etapa de grande importância pois se os componentes adicionados não forem bem dispersos no polímero obtém-se um produto de fraca qualidade. Sem uma mistura correta poderá haver formação de grãos que afetam negativamente as propriedades do material.

De acordo com o tipo de borracha que se pretende produzir, são misturadas diferentes matérias-primas em diferentes quantidades. É nesta etapa que são adicionados vários componentes essenciais à vulcanização e aditivos que conferem propriedades ao vulcanizado. [18] Para além do polímero, os principais componentes da borracha são ativadores, aceleradores, cargas de reforço, agentes de vulcanização, plastificantes, agentes expansores, pigmentos e corantes. Cada um destes componentes adicionados à borracha confere ao produto final propriedades específicas, como se mostra.

- Agentes de vulcanização

O agente de vulcanização mais utilizado, devido à sua versatilidade e custo, é o enxofre. Para além do enxofre, existem outros agentes de vulcanização como os peróxidos orgânicos. Estes apresentam vantagens, nomeadamente melhor estabilidade ao calor, maior resistência à reversão, menor deformação residual e não corrosão de metais. [19]

- Aceleradores

A reação entre a borracha e o enxofre, por si só, é muito lenta e requer várias horas para ser alcançada uma vulcanização suficiente. Com a utilização de aceleradores é

possível controlar o tempo e a temperatura requerida para a vulcanização, para além de melhorar algumas das propriedades do material. [6,8]

- Ativadores

Praticamente todos os aceleradores precisam de um óxido metálico para desenvolver a sua atividade máxima, sendo os mais comuns o óxido de zinco (ZnO) e o ácido esteárico. [4]

- Retardadores

Os retardadores são adicionados para prevenir a pré vulcanização. Estes são usados apenas ocasionalmente. [8]

- Cargas

As cargas mais utilizadas são os negros de fumo, os caulinos e as sílicas. São adicionadas com o objetivo de melhorar as suas características mecânicas como a resistência à tração, à abrasão, rasgamento, elasticidade, dureza e a redução do custo. [20]

- Plastificantes

Os plastificantes devem ser compatíveis com o polímero. Reduzem a dureza e conseguem ajudar na incorporação e dispersão de outros componentes. [21]

- Pigmentos e corantes

Com o objetivo de produzir borracha com cores diferentes, são adicionados à mistura pigmentos ou corantes. Os pigmentos são mais utilizados pois não reagem tão facilmente com os restantes componentes.

- Agentes de expansão

Os agentes químicos de expansão utilizados na indústria da borracha são materiais capazes de produzir grandes volumes de gases quando aquecidos a uma determinada temperatura. Estes agentes devem ser baratos, estáveis, não tóxicos, sem cor nem odor e fácil de dispersar no polímero. [22]

O processo de mistura é conseguido dentro de uma câmara fechada, por meio de dois rotores que giram em sentido contrário. A câmara apresenta uma abertura central superior, por onde são introduzidos a borracha e os restantes componentes da mistura. Este processo dá-se a uma temperatura inferior à temperatura de vulcanização de cada borracha, normalmente 115 °C durante cerca de 2,5 minutos. [4,6]

2.5.2. Homogeneização

Após a mistura, o material apresenta alguns “nódulos” e por isso tem de ser homogeneizado e arrefecido. Este processo consiste em misturar bem o material, por meio de dois cilindros paralelos. Estes cilindros rodam, muito próximos um do outro, a diferentes velocidades. [4,6]

No final desta etapa, a mistura encontra-se a uma temperatura inferior e é encaminhada para a etapa de provetagem.

2.5.3. Provetagem

A mistura realiza uma ou mais passagens por entre pares de cilindros metálicos que giram em sentidos opostos, fazendo com que a mistura adquira a espessura pretendida. No final desta etapa o material é cortado de modo a obter a largura, o comprimento e o peso pretendido. [6]

2.5.4. Vulcanização

A vulcanização consiste num processo de conversão de moléculas onde a estrutura química da borracha é alterada. A vulcanização, ou reticulação, converte um emaranhado de moléculas de longa cadeia numa rede elástica tridimensional, pela formação de várias ligações químicas ao longo da cadeia. Na Figura 2.7 pode-se observar a formação de novas ligações. [8]

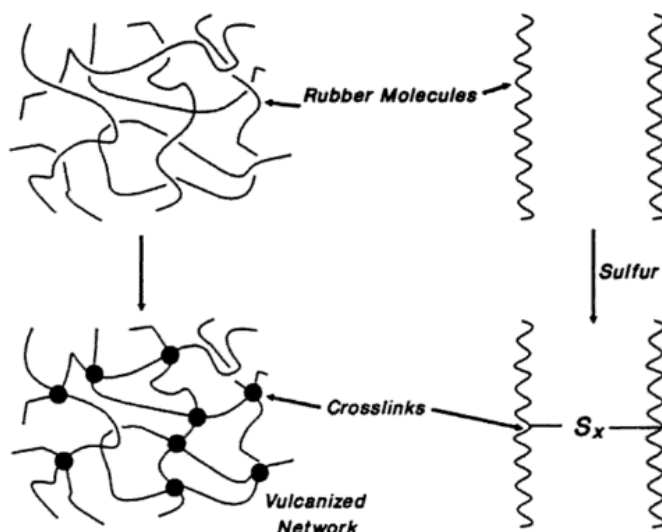


Figura 2.7 – Vulcanização da borracha. [23]

A reação de vulcanização é determinada pelo tipo de agentes de vulcanização, tipo de processo, temperatura e tempo. O número de ligações formadas, também conhecido como grau de vulcanização, tem influência nas propriedades que o vulcanizado irá adquirir. [4]

Na indústria, a vulcanização é realizada maioritariamente em prensas hidráulicas. Introduce-se um líquido a elevada pressão que faz com que o pistão se movimente, fazendo o prato da prensa subir e fechar. [4] A mistura é introduzida na cavidade do molde das prensas, que apresenta a forma final da peça desejada. A prensa é aquecida com vapor de água a cerca de 7 bar e temperatura entre 150 e 160 °C. O tempo de vulcanização depende do tipo de borracha, molde e da espessura do material introduzido na prensa.

Após a vulcanização das placas, como estas se encontram a temperaturas elevadas, é importante que elas arrefeçam durante cerca de 12 minutos, isto porque, com o arrefecimento as dimensões da borracha diminuem. Por fim, a placa é serrada, de modo a obter-se duas partes idênticas. Ao serrar também se tem de ter em conta a espessura pretendida para cada metade. Posteriormente à fabricação, as placas de borracha devem ser lixadas, de um lado ou de ambos, para a calibração da espessura e para facilitar a pintura ou para melhorar as propriedades de adesão. Uma melhor adesão facilita o cliente na colagem da sola, aquando da fabricação do sapato..

Depois de preparadas as placas, é importante verificar se se encontram dentro das especificações requeridas. Fazem-se então, análises a algumas propriedades como a dureza, densidade, abrasão, tensão-ruptura, resistência ao rasgamento e alongamento.

2.6. Pintura das placas de borracha

Algumas placas, depois de produzidas, são pintadas para adquirirem o aspeto superficial desejadas pelos clientes.

Existem diversos acabamentos possíveis para finalizar uma placa variando cores, padrões e brilhos. Para obter esses acabamentos podem ser utilizadas tintas de base solvente e tintas de base aquosa.

2.6.1. Processo de pintura

As placas, antes de serem pintadas, devem ser lavadas com água para retirar impurezas da superfície, lixadas para melhorar a adesão da tinta na superfície da placa e bem secas. Em seguida, as placas passam por um forno de radiação infravermelha (IRK) para elevar a temperatura da placa e por um forno de radiação ultravioleta (UV) com o objetivo de tratar quimicamente a sua superfície e permitir uma boa adesão da tinta. A tinta é aplicada na placa quente que depois é conduzida para um equipamento constituído por lâmpadas de infravermelhos (IRK). É esperado que a placa apresente uma temperatura elevada e que a tinta esteja seca. Por fim, as placas são arrefecidas

para que possam ser guardadas e enviadas para o seu destino. [24] Na Figura 2.8 está representada a linha de pintura da Monteiro, Ribas.

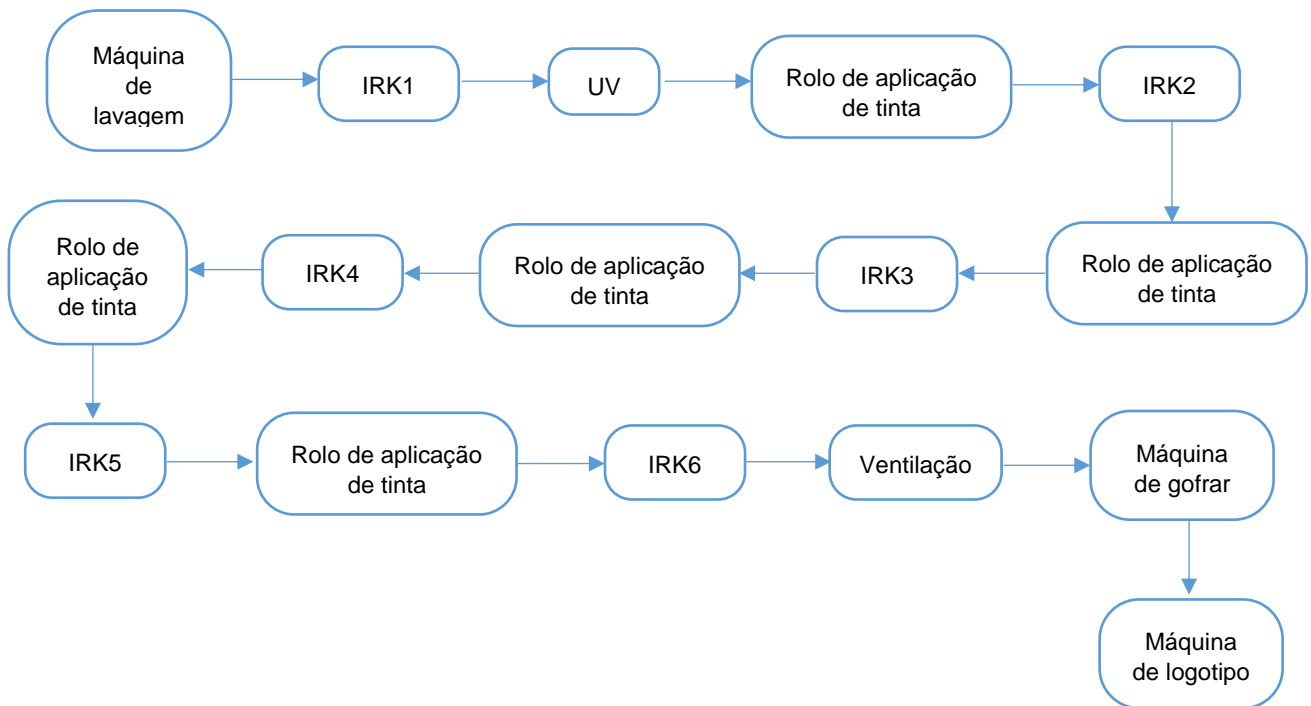


Figura 2.8 – Diagrama do processo de pintura.

2.6.2. Tipos de tintas

A tinta é um material líquido que é muito utilizado na indústria. É constituída essencialmente por solventes, pigmentos e resinas. [25]

Existem dois tipos de tintas:

- Base solvente
- Base aquosa

Como o próprio nome indica, tintas à base de solvente contêm um nível significativamente mais elevado de solventes orgânicos do que tintas à base de água, em que, o solvente utilizado é a própria água. [26]

O grande problema da utilização de tintas de base solvente é que estas contêm compostos orgânicos voláteis (COV's) e substâncias derivadas do petróleo (hidrocarbonetos aromáticos). Durante a aplicação e secagem da tinta o solvente evapora e liberta estes compostos para a atmosfera. Em ambientes fechados, os COV's, podem demorar até cerca de 100 vezes mais a degradar-se e desaparecer na atmosfera do que em locais abertos. Quando em contacto direto com a pele é perigoso, pois pode

haver absorção cutânea e quando inalado apresenta graves riscos à saúde humana. [26,27]

2.6.3. Resíduos Industriais

A água é um bem essencial a todos os seres vivos e sem ela não é possível a sobrevivência de qualquer organismo, sendo por isso de extrema importância a sua preservação e tratamento.

Qualquer alteração encontrada na água é sempre preocupante na medida em que pode afetar prejudicialmente o ser vivo, pois altera a sua qualidade, tornando-a imprópria para um certo fim. Os principais responsáveis pela poluição dos cursos de água envolvem atividades industriais e de agricultura, que contaminam a água, através dos seus resíduos, com substâncias orgânicas, inorgânicas, nitratos, metais pesados.

Os resíduos gerados em processos industriais suscitam grandes preocupações não só para a sociedade como para as próprias empresas. Para além dos problemas ambientais que provocam, os resíduos produzidos por empresas acarretam também problemas na saúde da sociedade e custos adicionais. [28]

Os resíduos produzidos por uma empresa podem ter três destinos diferentes:

- meio hídrico direto;
- coletor municipal;
- encaminhar como resíduos.

A grande maioria das indústrias encaminha os seus resíduos para que sejam tratados em instalações próprias para tal.

Um processo muito utilizado no tratamento de efluentes de tintas é a coagulação/floculação.

2.6.3.1. Coagulação/floculação

Partículas dissolvidas e suspensas estão presentes na maioria das águas naturais. Estes materiais em suspensão são provenientes da erosão dos solos, dissolução de minerais, vegetação e por descargas domésticas e industriais. Estão incluídos nestes materiais sólidos suspensos, matéria orgânica e inorgânica dissolvida, organismos biológicos, etc. Estes têm de ser removidos pois causam deterioração na qualidade das águas reduzindo a claridade (turvação ou coloração), podem transportar organismos patogénicos e compostos tóxicos.

Para separar as partículas dissolvidas e em suspensão da água é usado um processo constituído por dois passos, a coagulação e a floculação. É um processo relativamente simples e de baixo custo. A maioria dos sólidos suspensos na água estão carregados negativamente, o que provoca uma repulsão entre eles. Esta repulsão evita a aglomeração destas partículas ficando em suspensão. [29]

Os parâmetros na escolha do coagulante são o tipo de água a tratar, o custo, a turvação e compostos orgânicos. Os coagulantes podem ser inorgânicos e orgânicos. Os mais comuns são os inorgânicos (sulfato de alumínio, cloreto férrico, aluminato de sódio) pois apresentam a vantagem de actuarem como coagulante e floculante em simultâneo.

Coagulação

A palavra coagulação provém do latim “coagulare” que significa coagular ou aglomeração. No tratamento de águas a coagulação resulta da adição de reagentes químicos a suspensões aquosas onde as partículas coloidais estão dispersas formando grandes agregados chamados de microflocos. Este é o primeiro passo na eliminação de coloides e a sua principal função é desestabilizar partículas. Esta desestabilização consiste na neutralização da carga elétrica presente na superfície das partículas facilitando assim a aglomeração de coloides. [30]

Floculação

Após a neutralização das partículas segue-se a floculação. Esta consiste na agregação de todas as partículas agregadas da coagulação. Vai ocorrer a formação de flocos de maiores dimensões, que ao aumentarem de peso e tamanho irão sedimentar por ação da gravidade, possibilitando a sua separação. Por norma, as partículas suspensas apresentam formas irregulares e por isso, velocidades de sedimentação distintas. Após sedimentados é possível separá-los da água por processos como decantação e filtração. É importante que haja, durante este processo, uma agitação mecânica lenta de modo a promover a agregação sem destruição dos flóculos já formados. [31] Na Figura 2.9 está representado todo este processo.

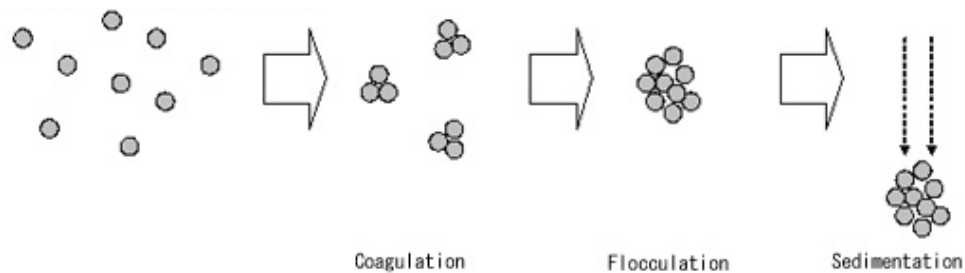


Figura 2.9- Processo de coagulação e floculação. [32]

2.6.4. Consumo energético do setor da borracha

A energia é imprescindível na atualidade pois proporciona o bem-estar da população e o desenvolvimento da sociedade. A maioria das empresas portuguesas do setor industrial tem nos gastos com energia elétrica uma das suas maiores despesas. Devido à competitividade entre empresas e para um desenvolvimento sustentável é importante fazer uma racionalização da energia utilizada.

Na unidade de borracha da Monteiro, Ribas estima-se que cerca de 25% da energia é consumida no processo de pintura das placas de borracha. Os equipamentos que apresentam maior consumo energético são os fornos de infravermelhos e o de radiação ultravioleta. Por esta razão,

2.6.4.1. Fornos de radiação ultravioleta (UV)

Uma característica típica de muitos materiais poliméricos é a sua baixa energia superficial. Os acabamentos conferidos aos materiais poliméricos normalmente requerem a ativação da sua superfície para que haja uma boa adesão da tinta. A radiação ultravioleta vai atuar sobre as ligações de enxofre formadas no polímero após a vulcanização. [33,34]

2.6.4.2. Fornos de infravermelhos (IRK)

Estes fornos têm o objetivo de aquecer as placas de borracha para melhorar a adesão da tinta e têm também como objetivo secar a tinta após cada aplicação. Os fornos podem ser constituídos por uma ou duas cassetes, cada uma com 24 lâmpadas. Durante a pintura, as cassetes podem ter um funcionamento de 50%, o que equivale a 12 lâmpadas ligadas ou de 100%. em que todas as lâmpadas se encontram em funcionamento.

3. Descrição experimental

Neste capítulo são descritos todos os procedimentos e metodologias adotadas na parte experimental do trabalho respeitantes aos três temas em estudo: produção de uma sola biodegradável, proposta de tratamento do efluente produzido no processo de pintura das placas de borracha e levantamento energético nos fornos de infravermelhos e de ultravioletas utilizados.

3.1. Borracha

Para o desenvolvimento de uma borracha mais sustentável e que apresente alguma biodegradabilidade é necessário incorporar materiais naturais ou materiais que se decomponham facilmente. Assim, foi estudada a possibilidade de incorporação de materiais como o amido e a casca de arroz e também de resíduos de couro (*wet-white* e *wet-blue*) na borracha e o seu efeito na biodegradabilidade da mesma

3.1.1. Preparação da mistura

Em primeiro lugar, para produzir placas de borracha é preciso encontrar uma formulação correspondente aos compostos e respetivas quantidades a utilizar. Como ponto de partida selecionou-se uma formulação padrão designada por base C121. Esta base apresenta uma coloração branca e, por isso, foi escolhida para se poder observar melhor a dispersão dos materiais naturais que irão ser utilizados. É também uma base que apresenta alta resistência à abrasão. Tem por base o polímero SBR, além dos restantes componentes que fazem parte da sua formulação.

Na preparação da mistura os componentes devem ser adicionados seguindo uma determinada ordem. Em primeiro lugar deve-se misturar o polímero e a resina para aumentar a dureza da placa. Após a resina estar bem homogeneizada no polímero, adicionam-se as cargas e por fim o agente de vulcanização e os aceleradores. Estando preparada a base pode-se incorporar o material nas quantidades pretendidas, usando para tal um misturador aberto piloto, que simula o processo industrial a uma escala mais reduzida. Vão ser incorporados resíduos de couro, casca de arroz e amido em diferentes quantidades. Na Figura 3.1 apresenta-se uma imagem desse equipamento. Para melhor incorporar o couro este foi moído e seco durante um dia a 50°C.



Figura 3.1 – Misturador aberto piloto.

3.1.2. Vulcanização

Para ambos os tipos de couro e para a casca de arroz foram vulcanizadas placas de borracha com 5, 10, 20 e 40% em peso do material a incorporar. Para o amido foram realizados testes com 20, 30 e 50% deste material. Foram também realizados testes com raspas de couro não moído. Para a realização da análise das propriedades mecânicas, foi necessário vulcanizar, para cada amostra, uma placa de 6 mm e duas de 2 mm de espessura. Esta vulcanização foi realizada numa prensa laboratorial. Para cada ensaio realizado foi feita a análise e comparação das propriedades mecânicas do produto obtido.

Na Figura 3.2 pode-se observar um exemplo de uma placa vulcanizada.



Figura 3.2 – Placa de 6 mm vulcanizada com 10% de wet-white.

A massa de amostra a pesar para obter placas com 6 e 2 mm de espessura é obtida através das expressões 1 e 2, respetivamente.

$$m_{amostra} = (240 \times d_{amostra}) + 20 \quad (1)$$

$$m_{amostra} = (80 \times d_{amostra}) + 20 \quad (2)$$

Todas as placas produzidas foram vulcanizadas a 135°C, no entanto, o tempo de vulcanização foi diferente para cada material. Na Tabela 3.1 apresenta-se os tempos de vulcanização correspondentes a cada material ensaiado.

Tabela 3.1- Tempo de vulcanização necessário para a cura dos materiais estudados.

Material	Tempo necessário de vulcanização (minutos)
Base	[15-20]
Base + <i>Wet-white</i>	[8-12]
Base + Amido	[18-25]
Base + Casca de arroz	[10-14]
Base + <i>Wet-blue</i>	[7-10]

3.1.3. Propriedades mecânicas

De um modo geral, todos os materiais utilizados em engenharia são caracterizados por diversos tipos de propriedades. Foram consideradas as propriedades mais importantes para a obtenção de de solas de borrachas com boa qualidade.

3.1.3.1. Reometria

A evolução da vulcanização pode ser analisada através da curva reométrica. A Figura 3.3 é um exemplo dessa curva. É obtida com o auxílio de um reómetro de disco oscilante.

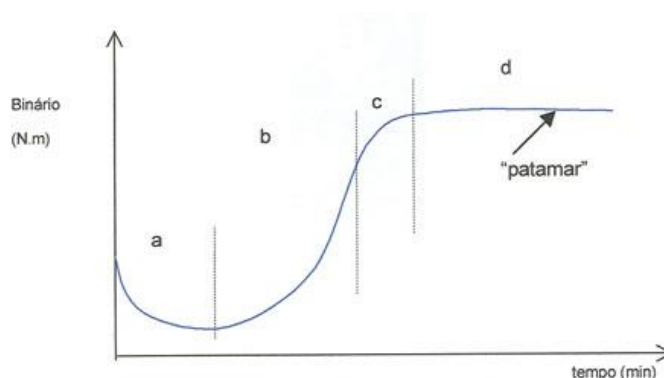


Figura 3.3– Exemplo de curva reométrica [35].

A secção representada por “a” corresponde ao tempo durante o qual não ocorre vulcanização. A borracha comporta-se termoplásticamente e reduz a sua viscosidade. Dependendo dos parâmetros de vulcanização pretendidos, o início da vulcanização pode ser rápido ou retardado. Na fase “b” desenvolve-se o processo de reticulação, em que a maioria das propriedades da borracha não está ainda completamente

desenvolvida. Quando se atinge o grau máximo de reticulação (fase “c”) é necessário encontrar um compromisso entre o estágio de cura ou uma ligeira sobrecura (fase “d”) [35, 4].

O reograma fornece informações muito importantes tanto para a formulação da borracha como para as condições de vulcanização. A partir do ponto mais baixo da curva é possível conhecer o valor mínimo do torque (viscosidade) da amostra não vulcanizada, o valor máximo, o tempo necessário para atingir o valor máximo, o tempo necessário para vulcanizar 50% da amostra, o tempo ótimo de vulcanização.

Na preparação da base é necessário realizar vários testes de modo a obter tempo e temperatura de vulcanização aceitáveis. Os tempos devem ser inferiores a 20 minutos e as temperaturas mais elevadas possíveis entre 120 e 175°C. Até se obter o desejado foram adicionados à base inicial três componentes diferentes e experimentadas três temperaturas. No Anexo A podem ser visualizados todos os reogramas realizados para a produção da borracha com os materiais incorporados.

3.1.3.2. *Tensão de rutura e alongamento*

Quando o polímero é submetido a uma força de valor crescente o seu comprimento também vai aumentando até ao momento em que rompe. A força que corresponde ao momento de rutura é chamada força de rutura. Ao dividir essa força pela área de secção submetida obtém-se a tensão de rutura. Por outro lado, o alongamento na rutura refere-se à deformação máxima que o material é capaz de suportar até romper. Estas propriedades são medidas através de um dinamómetro de *Gibitre*, como se pode observar na Figura 3.4. No Anexo B encontra-se todas as informações relativas ao método de medição utilizado. [36]

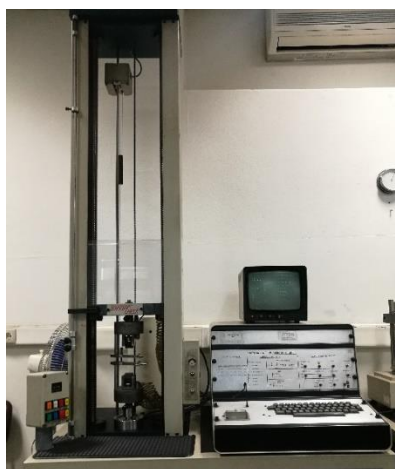


Figura 3.4 – *Dinamómetro de Gibitre.*

3.1.3.3. Dureza

A dureza é uma propriedade intrínseca dos materiais e normalmente é determinada em materiais poliméricos por meio de um durómetro. Para tal, será utilizado um durómetro modelo *shore A*. Esta é a propriedade mais utilizada na indústria da borracha e é medida em unidades Shore A. Os valores da dureza variam entre 0 e 100, em que, quanto maior o valor mais duro é o material.

No Anexo C encontra-se o procedimento relativo à determinação desta propriedade. Na Figura 3.5 encontra-se o durómetro utilizado nos ensaios. [37]



Figura 3.5 – Durómetro modelo shore A.

3.1.3.4. Massa volúmica

A massa volúmica é a massa por unidade de volume. A massa volúmica da borracha expressa-se, normalmente, em g/cm^3 . É uma característica muito importante quando se fabrica calçado, pois quanto menor for o peso do sapato melhor. A massa volúmica é determinada com o auxílio de um densímetro de Gibitre. No Anexo D é descrito o processo utilizado para determinar a massa volúmica da borracha. Na Figura 3.6 está presente o equipamento utilizado.



Figura 3.6 – Densímetro de Gibitre.

3.1.3.5. Resistência ao rasgamento

A resistência ao rasgamento é determinada quando uma rutura mecânica é iniciada e propagada no local de uma alta concentração de tensão causada por um corte, defeito, ou deformação localizada. A resistência ao rasgamento é medida com o auxílio de um dinamómetro Gibitre, que foi o mesmo utilizado para determinar a tensão de rutura e alongamento. No Anexo E encontra-se a metodologia utilizada. [38]

3.1.3.6. Resistência à abrasão

A abrasão é uma propriedade relacionada com a resistência que um material apresenta quando sujeito a fricção. [37]. Para avaliar esta propriedade é utilizado um abrasímetro Pegosal, como se pode observar na Figura 3.7. No Anexo F estão presentes todos os procedimentos e cálculos necessários.



Figura 3.7 – Abrasímetro Pegosal.

3.1.4. Termogravimetria (TGA e DTG)

Na análise termogravimétrica (TG) a variação da massa da amostra é monitorizada em função da variação da temperatura. A amostra é sujeita a uma atmosfera e temperatura controladas. A TG mede o peso da amostra à medida que esta é aquecida num forno. Já a calorimetria diferencial de varrimento (DSC), nada mais é, que o arranjo matemático, na qual, a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) é registada em função da temperatura

As amostras foram submetidas a um intervalo de temperaturas entre 40 e 600 °C, com uma velocidade de 10°/minuto. [39,40]

3.2. Tratamento de efluentes

Durante o processo de pintura das placas de borracha são utilizadas tintas de base aquosa e de base solvente. A tendência para o futuro será a utilização apenas de tintas de base aquosa uma vez que, quando comparadas com as de base solvente, não apresentam aspetos tão negativos nem para o ambiente nem para os trabalhadores. Por isso, é importante refletir sobre a forma como são tratados e descarregados os resíduos resultantes deste processo.

A aplicação da tinta é realizada com um equipamento que é constituído essencialmente por um rolo e um sistema de circulação de tinta. A tinta é colocada num recipiente e é puxada por uma bomba, de modo a chegar ao rolo que está em movimento. É formada uma fina camada de tinta sobre a superfície do rolo para que, quando as placas passem por baixo deste sejam pintadas. Este equipamento pode ser observado na Figura 3.8.



Figura 3.8 – Rolo de aplicação de tinta nas placas.

Para que o equipamento funcione e, para que a tinta não seque no rolo, é importante fazer circular uma certa quantidade de tinta. Para tal, são necessários cerca de 3kg de tinta no recipiente. No final da pintura o equipamento é lavado com água e os resíduos são armazenados num recipiente apropriado para serem encaminhados para tratamento.

Para que os resíduos industriais possam ser despejados em coletores municipais têm de estar em conformidade com as normas presentes no Anexo H. Dentro de todos os parâmetros inseridos na norma, realizaram-se análises apenas ao pH, SST, CQO, metais e óleos e gorduras.

3.2.1. pH

Um dos parâmetros a determinar para aferir a possibilidade de descarga do efluente em coletores municipais é o pH. Este deve apresentar um valor compreendido entre 6,0

e 9,0. Para isso, utilizou-se um medidor de pH WIW pH340, que está apresentado na Figura 3.9. Foram efetuadas várias leituras de pH até o valor deste estabilizar. No Anexo I está descrito o procedimento seguido para esta determinação assim como todas as medições realizadas.



Figura 3.9 – Medidor de pH.

3.2.2. Sólidos suspensos totais (SST)

De acordo com as normas gerais de descarga em coletores municipais, nomeadamente no Município de Matosinhos, este parâmetro deve apresentar concentrações inferiores a 1000 mg/L. O procedimento experimental para os SST encontra-se no Anexo J. Esta análise é realizada através de uma filtração por vácuo. Na Figura 3.10 encontra-se a montagem experimental da filtração por vácuo.



Figura 3.10 - Montagem dos equipamentos de filtração.

3.2.3. Carência química de oxigénio (CQO)

O efluente deve apresentar uma concentração inferior a 2000 mg/L. Para este processo foi utilizado um reator de aquecimento e um colorímetro Hach DR/2000, como se pode observar na Figura 3.11. A descrição do procedimento relativo a este parâmetro encontra-se descrito no Anexo K.



Figura 3.11 – Reator e colorímetro utilizados.

3.2.4. Metais

Na caracterização de efluentes líquidos é muito importante a determinação de metais pesados. Os principais metais a caracterizar são o arsénio, chumbo, cádmio, crómio, cobre, níquel, mercúrio e cloro. A determinação de metais é realizada por espectrofotometria de absorção atômica com chama. A Figura 3.12 mostra o equipamento utilizado. No Anexo L encontra-se o procedimento adotado para esta análise assim como os cálculos efetuados.



Figura 3.12 – Espectrofotómetro de absorção atômica.

3.2.5. Óleos e gorduras

A determinação de óleos e gorduras é realizada pelo método de extração Soxhlet. A amostra passa por um processo de filtração por vácuo, onde o sólido obtido é colocado na coluna de extração, como se pode observar na Figura 3.13. Este parâmetro deve apresentar concentrações inferiores a 15 mg/L. No Anexo M está descrito o procedimento utilizado.



Figura 3.13 – Aparelho de Soxhlet.

3.2.6. Jar test

Este teste foi realizado utilizando o sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) como coagulante inorgânico. O objetivo foi determinar as condições operatórias ótimas de tratamento do efluente por coagulação/floculação (dosagem ótima de coagulante e valor de pH ótimo na gama de valores ensaiada).. No Anexo N pode ser consultado o procedimento experimental relativo a esta metodologia, assim como todos os valores registados e cálculos efetuados. Na Figura 3.14 observa-se o equipamento de *Jar test* utilizado.



Figura 3.14 – Aparelho para a realização do Jar test.

3.3. Levantamento energético

O levantamento energético foi realizado no setor de pintura das placas de borracha, mais especificamente, nos fornos de infravermelhos e de ultravioletas utilizados. O processo é constituído por seis fornos de infravermelhos e apenas um de ultravioleta.

Será realizado um levantamento do número de horas de funcionamento de todos os equipamentos mencionados, de modo a calcular os custos energéticos associados. Os dados foram recolhidos desde dia 15 de maio até ao dia 9 de abril de 2017. É importante também tomar conhecimento dos acabamentos mais dispendiosos, bem como os custos de produção por placa e comparar energeticamente os custos da utilização de tintas de base aquosa com as de solvente.

4. Resultados e discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados todos os resultados obtidos. Como já foi referido, neste trabalho foram abordados três assuntos diferentes.

Relativamente à borracha pretendida, são comparados os resultados obtidos com todos os materiais testados, assim como as suas propriedades mecânicas.

Para os efluentes do processo de pintura são apresentados os resultados dos parâmetros avaliados na caracterização do efluente, os resultados obtidos em todos os ensaios de coagulação/floculação realizados e discutida a melhor solução para este tratamento.

Os custos energéticos e todas as comparações relevantes para uma melhor gestão energética no setor da pintura são também apresentados neste capítulo.

4.1. Borracha

Para obter uma sola de sapato com alguma qualidade devem ser estudadas algumas propriedades. Cada material estudado foi submetido a vários testes de modo a perceber quais os materiais mais vantajosos para serem utilizados no mercado.

Após preparada a mistura é importante avaliar as propriedades reológicas de cada material a utilizar. A determinação das condições exatas de vulcanização deve ter em conta a composição e as dimensões do artigo a produzir. A temperatura escolhida para a realização do reograma foi de 135°C pois alguns dos materiais utilizados não seriam capazes de suportar temperaturas mais elevadas. No Anexo A podem ser consultadas todos as curvas reométricas realizadas.

Na Tabela 4.1 encontram-se os valores de torque mínimo e os tempos ótimos de vulcanização, para cada percentagem de couro wet-white incorporado.

*Tabela 4.1 – Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de wet-white incorporado.*

Material	ML (dN*m)	T'90 (min)
Base C121	23,89	18,52
Base C121 + 5% <i>wet-white</i>	20,92	12,38
Base C121 + 10% <i>wet-white</i>	20,48	9,24
Base C121 + 20% <i>wet-white</i>	25,03	7,37
Base C121 + 40% <i>wet-white</i>	38,47	7,27

Ao analisar a Tabela 4.1 é importante concluir que com a adição de *wet-white* na borracha existe uma diminuição do tempo ótimo de vulcanização; no entanto aumenta o valor do torque mínimo. Numa escala industrial é importante conseguir tempos de vulcanização que permitam aumentar a produção e diminuir os seus custos. Isto significa que o couro *wet-white* atua na mistura como um acelerador natural. Relativamente ao torque mínimo, ou viscosidade, este aumenta com o aumento da quantidade de couro incorporado. O valor ideal para este parâmetro encontra-se entre 18 e 20 dN*m. Ao vulcanizar placas com valores elevados de viscosidade podem surgir alguns defeitos como uma expansão não uniforme da borracha na prensa, provocando falhas ou dobras nos cantos das placas e manchas. Ao produzir placas com 40% de couro observaram-se algumas manchas e uma superfície muito irregular, como se pode verificar na Figura 4.1.

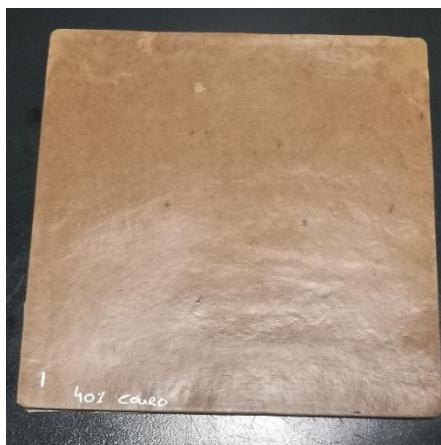


Figura 4.1 - Placa vulcanizada com 40% de *wet-white*.

Relativamente ao amido, os valores obtidos de viscosidade e tempos ótimos de vulcanização encontram-se na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de amido incorporado.

Material	ML (dN*M)	T'90 (min)
Base C121	23,89	18,52
Base C121 + 20% Amido	19,89	13,17
Base C121 + 30% Amido	20,37	11,5
Base C121 + 50% Amido	20,51	11,42

À semelhança do que acontece com o material anterior, pela análise a Tabela 4.2, verifica-se uma diminuição no tempo de vulcanização e um aumento muito ligeiro na viscosidade. Apesar desse ligeiro aumento os valores do torque são aceitáveis. Os

tempos ótimos de vulcanização encontram-se ligeiramente elevados, mas ainda assim aceitáveis.

Na Tabela 4.3 observam-se os valores de torque mínimo e os tempos ótimos de vulcanização para todos os ensaios com casca de arroz.

Tabela 4.3 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de casca de arroz incorporada.

Material	ML (dN*M)	T'90 (min)
Base C121	23,89	18,52
Base C121 + 5% casca de arroz	21,99	14,32
Base C121 + 10% casca de arroz	22,55	12,5
Base C121 + 20% casca de arroz	26,96	10,76
Base C121 + 40% casca de arroz	35,82	9,37

A partir da análise da Tabela 4.3 verifica-se a mesma tendência que nos restantes materiais estudados. Atua como um acelerador de vulcanização, pois diminui o tempo necessário para tal, passando de 18,52 min para 9,37 min com 40% de casca de arroz. O valor do torque aumenta com a adição de casca de arroz. No entanto, ao contrário do que acontece na placa de couro, com 40% de casca de arroz não se observa qualquer defeito.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de torque mínimo e tempos de vulcanização para o couro *wet-blue*.

Tabela 4.4 - Tempo ótimo de vulcanização (min) e valores de torque mínimo (dN*M) para diferentes percentagens de couro *wet-blue* incorporado.

Material	ML (dN*M)	T'90 (min)
Base C121	23,89	18,52
Base C121 + 5% <i>wet-blue</i>	21,89	10,49
Base C121 + 10% <i>wet-blue</i>	22,68	9,53
Base C121 + 20% <i>wet-blue</i>	26,7	7,63

Ao analisar os valores da Tabela 4.4, observa-se um comportamento semelhante ao verificado com os materiais estudados anteriormente. Aumenta a viscosidade, apresentando, no entanto, valores aceitáveis e diminui o tempo de vulcanização com o aumento da quantidade de couro *wet-blue* incorporado.

Em resumo, e considerando apenas as duas propriedades estudadas até ao momento, obtiveram-se bons resultados com 20% de couro *wet-white*, com 50% de amido, com 20% de casca de arroz e com 20% de couro *wet-blue*. Após a determinação das propriedades reológicas, foram realizados ensaios laboratoriais para avaliar as propriedades consideradas mais importantes numa sola de sapato.

Na Figura 4.2 pode-se observar o comportamento da dureza face ao aumento da quantidade de cada um dos materiais incorporados na borracha.

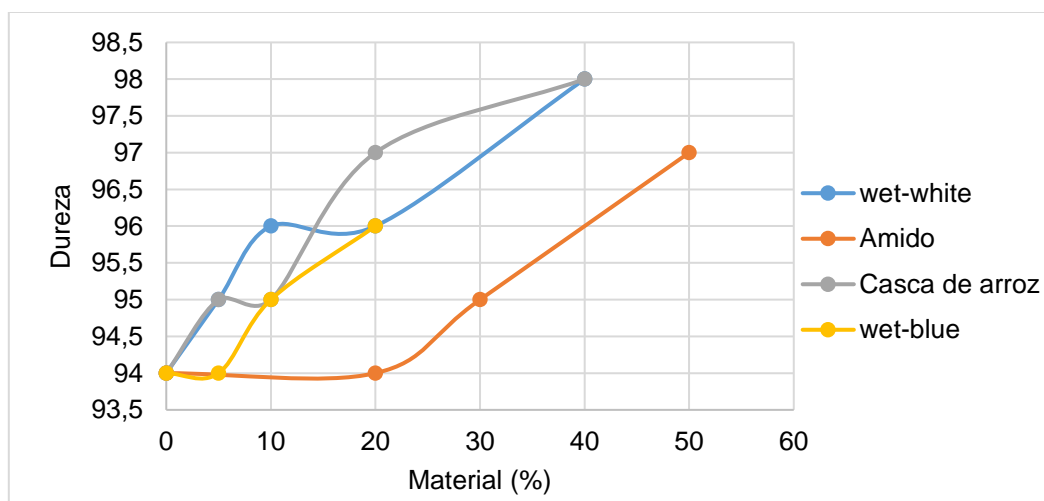


Figura 4.2 – Variação da dureza com a percentagem de material incorporado.

Pela análise da Figura 4.2 pode-se concluir que todos os produtos obtidos apresentam maior dureza à medida que aumenta a percentagem de material no produto final. Para a percentagem de 20%, os materiais que originam produtos com dureza mais elevada são a casca de arroz (97%), seguindo-se o couro *wet-white* e *wet-blue* (96%). No entanto, nesta gama, todos os valores são considerados aceitáveis, sendo a variação pouco significativa.

Na Figura 4.3 são apresentados os resultados obtidos, no que diz respeito à massa volúmica da borracha, variando com a adição de cada um dos materiais.

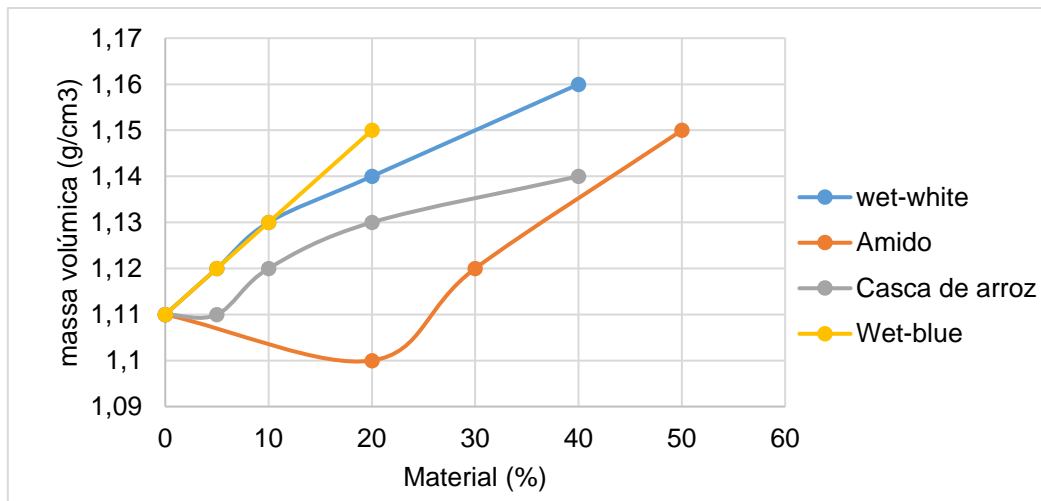


Figura 4.3 - Variação da massa volúmica (g/cm³) com a percentagem de material incorporado.

É possível concluir, através da Figura 4.3, que em todos os materiais a densidade vai aumentando com o aumento da percentagem do material incorporado (excepção apenas com 20% de amido). Os couros são os materiais que quando incorporados na borracha conferem uma maior densidade. Tal como acontece com a propriedade estudada anteriormente, a variação não é significativa tornando todos os resultados obtidos aceitáveis.

Na Figura 4.4 encontra-se a variação do alongamento com a percentagem do material incorporado.

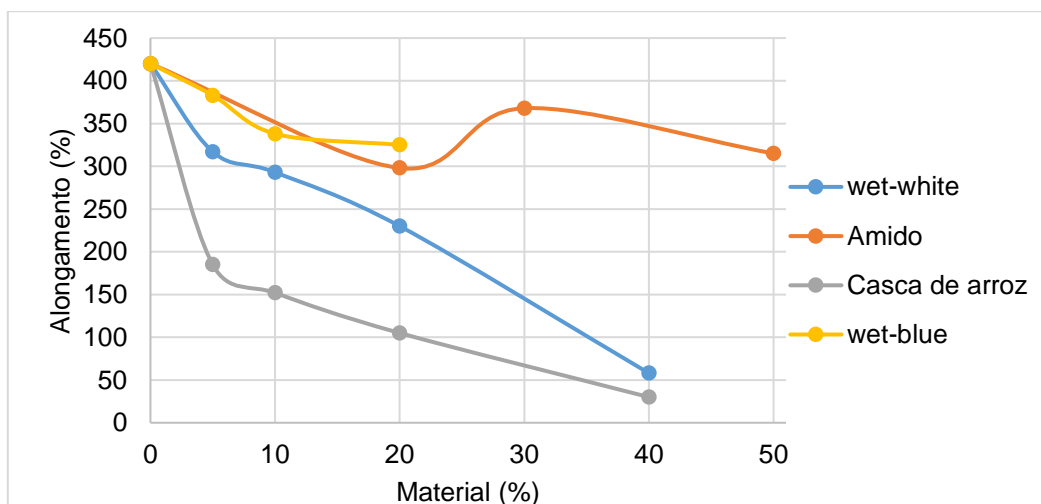


Figura 4.4 - Variação do alongamento (%) com a percentagem de material incorporado.

Pela análise da Figura 4.4, o comportamento de todos os materiais é semelhante. Em todos eles há uma diminuição da percentagem de alongamento. O material que apresenta melhores resultados é o amido, pois tem uma percentagem de alongamento na rutura superior. Quanto maior este valor mais flexibilidade terá a sola de sapato produzida.

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados obtidos para a tensão de rutura de cada material estudado.

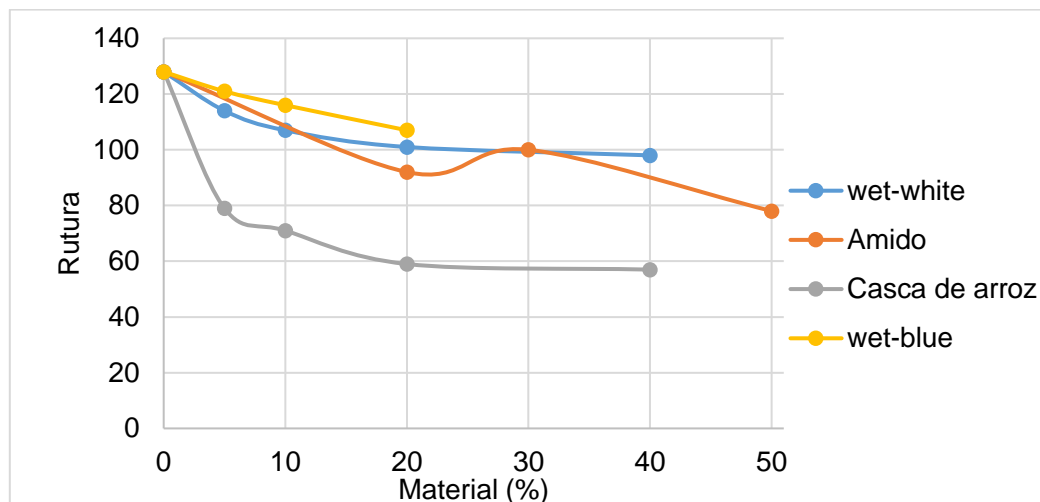


Figura 4.5 - Variação da tensão rutura (kgf/cm²) com a percentagem de material incorporado.

Analisando a Figura 4.5 observa-se uma diminuição dos valores de tensão de rutura com o aumento da percentagem de material incorporado, o que já era de esperar, pois quanto maior for a quantidade de material incorporado mais fácil será de rasgar. De todos estes materiais, os que apresentam maior tensão de rutura são os couros *wet-white* e *wet-blue*.

Na Figura 4.6 está presente a resistência à abrasão de cada material com o aumento da sua percentagem.

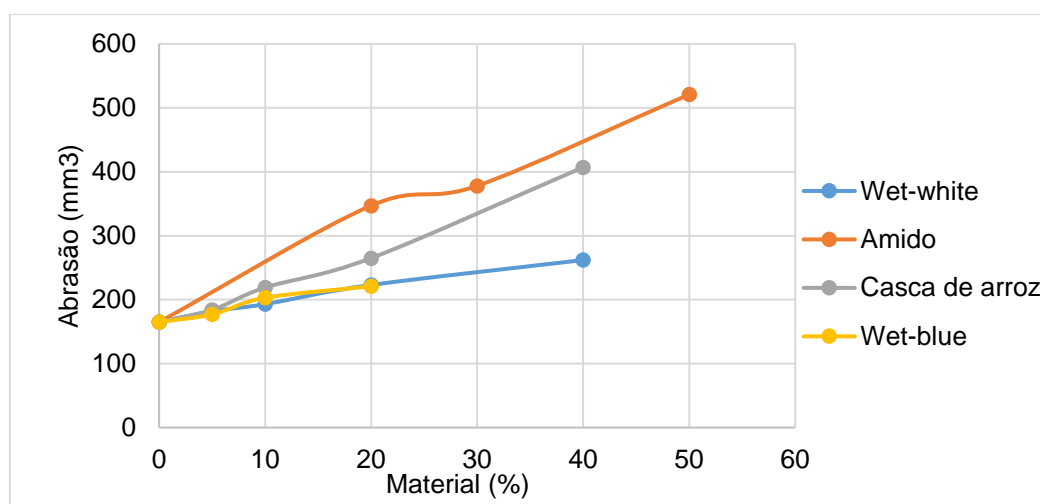


Figura 4.6 - Variação da resistência à abrasão (mm³) com a percentagem de material incorporado.

Através da análise da Figura 4.6 é possível verificar para todos os materiais que a abrasão aumenta com o aumento da percentagem de material incorporado. Os materiais que apresentam melhores resultados de abrasão são os couros *wet-blue* e *wet-white*.

Estes são os mais resistentes a forças de tração, o que pode dever-se ao facto de serem os materiais que melhor se incorporam na borracha e são mais resistentes.

Relativamente aos resultados do rasgamento, estes podem ser observados na Figura 4.7.

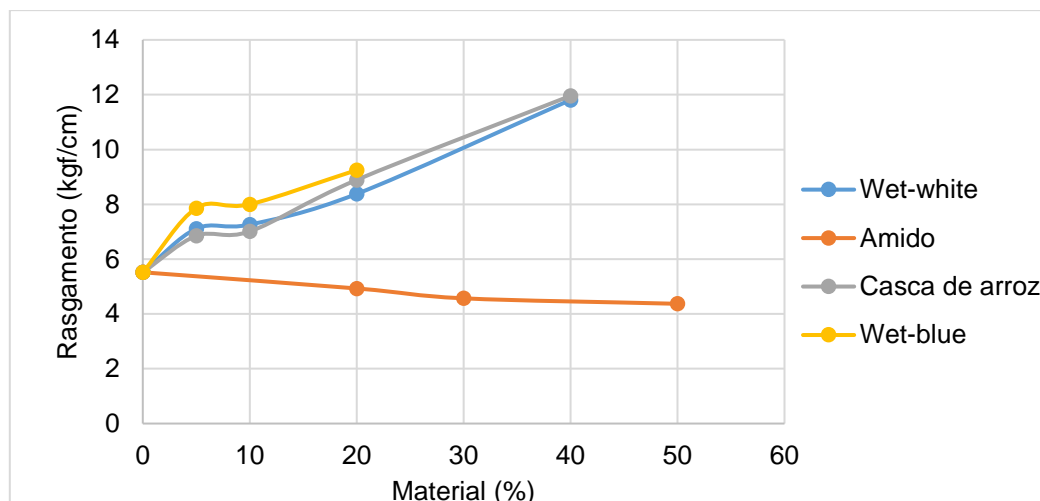


Figura 4.7 - Variação do rasgamento (kgf/cm) com a percentagem de material incorporado.

A análise da Figura 4.7 permite concluir que para o amido existe uma ligeira diminuição no rasgamento, embora que pouco acentuada, enquanto que para os restantes materiais há um aumento (há uma variação de 6 para 12 kgf/cm² se incorpora 40% de couro wet-white ou casca de arroz). Quanto menor o rasgamento melhor será a qualidade da sola produzida.

Após o estudo das propriedades mecânicas dos materiais decidiu-se fazer uma análise termogravimétrica a todas as placas de borracha produzidas com 20% dos materiais incorporados. Ao submeter os materiais a variações de temperatura podem ser observadas várias transformações que podem fornecer informações importantes sobre as suas propriedades físico-químicas. Como já referido anteriormente, todos os materiais foram submetidos a um intervalo de temperaturas entre 40 e 600 °C.

Na Figura 4.8 pode-se encontrar a curva termogravimétrica da Base C121 e da placa de borracha com *wet-white*.

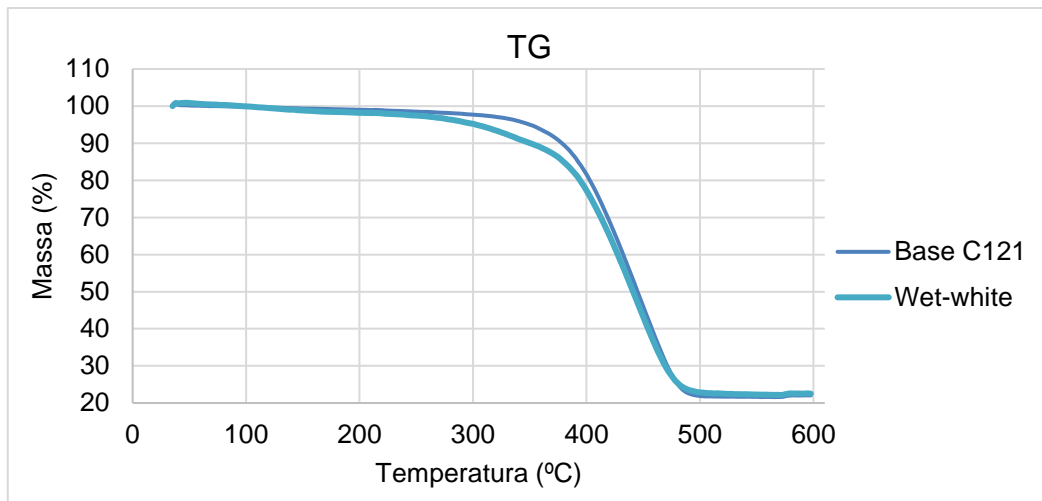


Figura 4.8 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do couro wet-white.

Pela análise da Figura 4.8 é possível observar que têm um comportamento muito semelhante. Até aos 385 °C não existem perdas significativas de massa, no entanto, após essa temperatura observa-se um grande decréscimo na massa de ambas as amostras. Como essa temperatura é semelhante para os dois materiais pode-se dizer que não houve alteração na estabilidade térmica. É de notar que embora as curvas sejam muito semelhantes, na placa de borracha contendo 20% de wet-white existe uma ligeira perda de massa superior à Base C121.

Na Figura 4.9 encontra-se a DSC para a Base C121 e para a placa de borracha com wet-white.

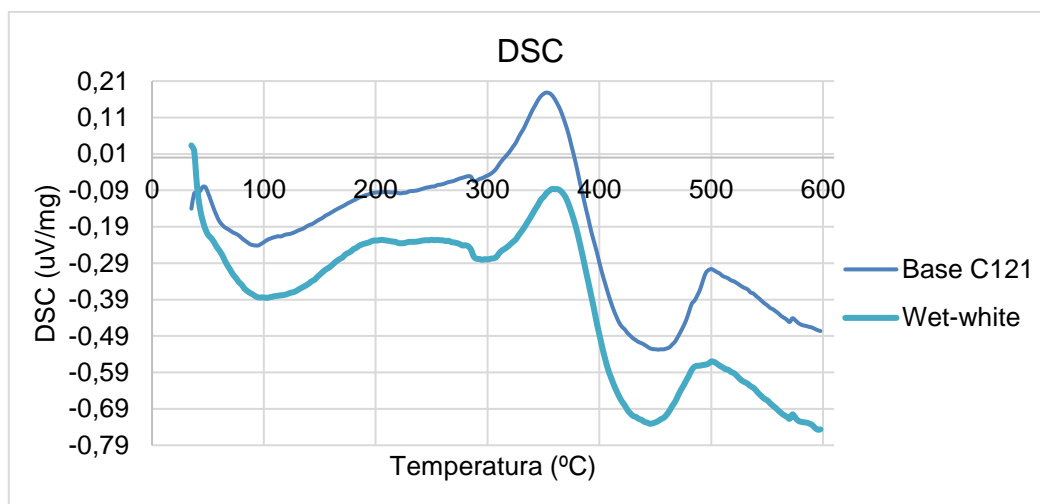


Figura 4.9 – Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o couro wet-white.

Ao observar a Figura 4.9 pode-se verificar que a fusão para a Base C121 começa a 353 °C e para a placa de borracha com o wet-white inicia-se a 361 °C. O comportamento de ambos os materiais é muito semelhante. Pode-se dizer que a degradação térmica ocorre a temperaturas semelhantes.

Na Figura 4.10 são apresentadas as curvas para a Base C121 e para a placa de borracha contendo 20% de amido.

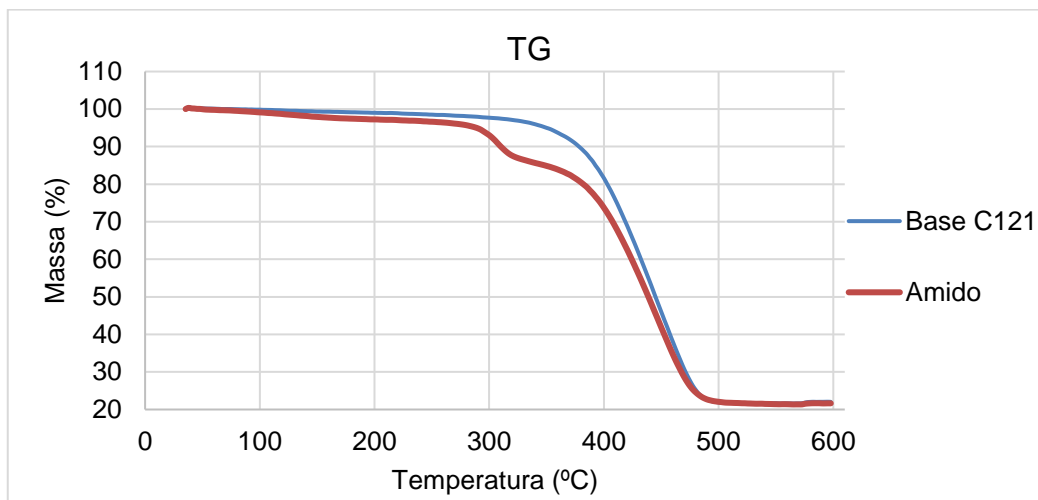


Figura 4.10 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do amido.

Pela observação da Figura 4.10 é possível verificar que embora as curvas sejam muito semelhantes existem dois níveis de diminuição de massa na curva que representa a placa de borracha com 20% de amido. O segundo nível observado encontra-se a uma temperatura de 387 °C sendo esta muito semelhante à da Base. Pelo estudo realizado no Anexo G é possível concluir que o primeiro nível representa a degradação do amido. Pode-se concluir que o amido não criou ligações tão fortes com a Base C121 e por isso existem uma degradação inicial do amido a 289 °C.

Na Figura 4.11 encontra-se a DSC para a Base C121 e para a placa de borracha com amido.

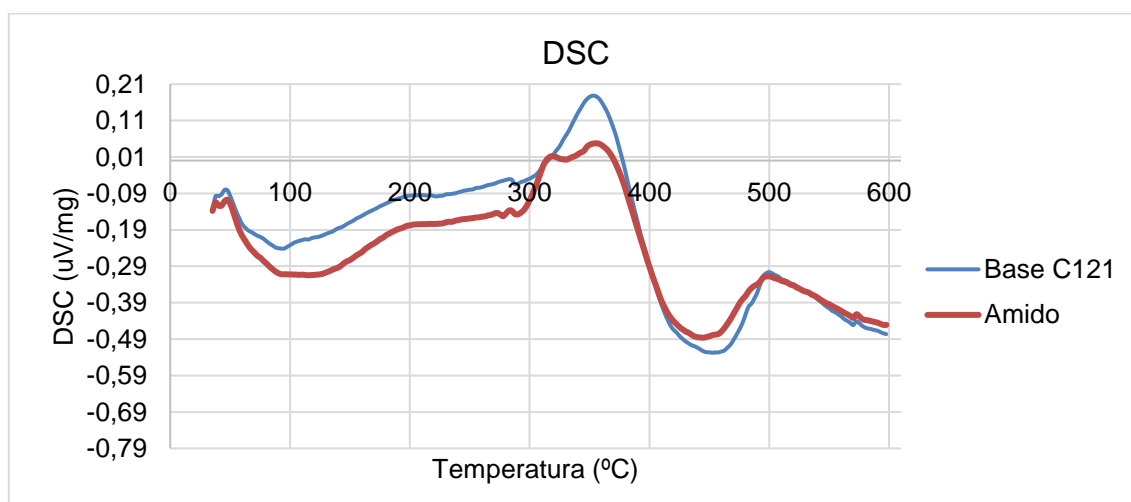


Figura 4.11- Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o amido.

Através da Figura 4.11 pode-se verificar que a fusão para a placa de borracha com o amido inicia-se a 356 °C. O comportamento de ambos os materiais é muito semelhante. Pode-se dizer que a degradação térmica ocorre a temperaturas semelhantes. No entanto, assim como verificado na TG existem dois picos de fusão que representam a fusão inicial apenas do amido e o segundo pico de fusão corresponde ao do material.

Na Figura 4.12 são comparadas as curvas termogravimétricas para a Base C121 e para a placa de borracha contendo 20% de casca de arroz.

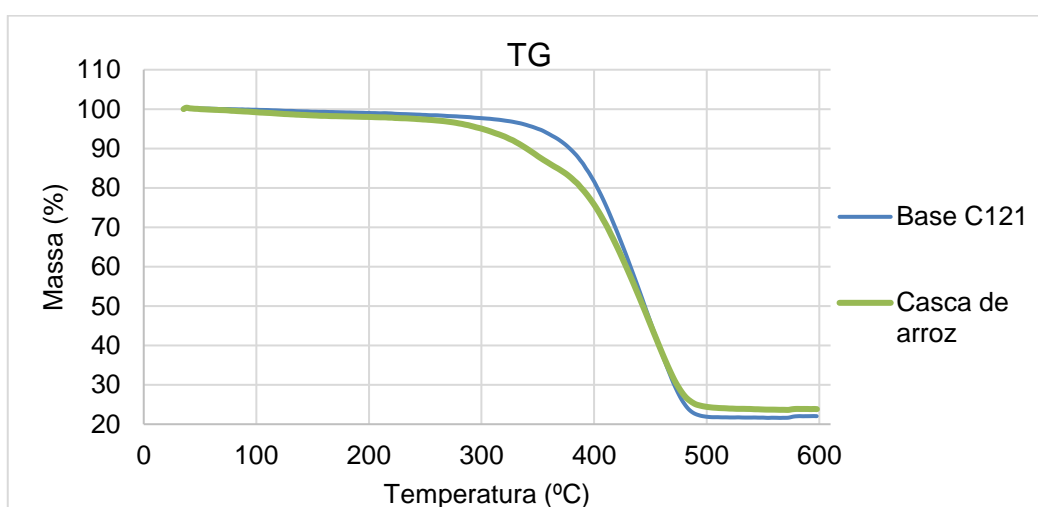


Figura 4.12 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e da casca de arroz.

Pelo estudo da Figura 4.12 verifica-se que ambas as curvas têm um comportamento muito semelhante. Para a casca de arroz, a perda de massa significativa inicia-se nos 389 °C. O comportamento não difere do da base, ou seja, não houveram grandes alterações na estabilidade térmica. Assim como no amido também se observa, muito ligeiramente, dois níveis de degradação da amostra. Isto deve-se à casca de arroz iniciar a degradação primeiro. No entanto, estes níveis não são tão evidentes como no amido, o que leva a concluir que a casca de arroz incorpora melhor no material.

Na Figura 4.13 encontra-se a DSC para a Base C121 e para a placa de borracha com casca de arroz.

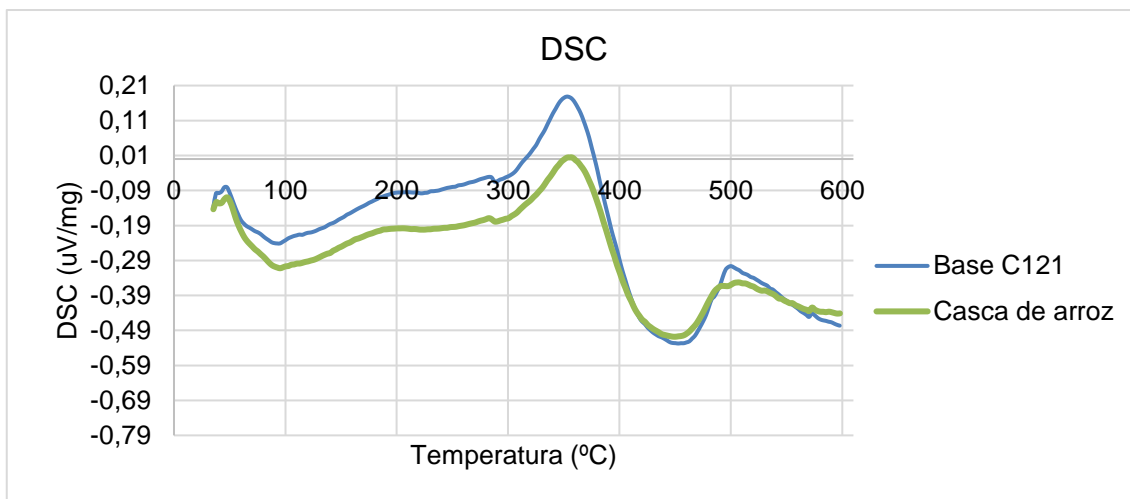


Figura 4.13 - Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para a casca de arroz.

Ao observar a Figura 4.13 pode-se observar que a fusão para a placa de borracha com a casca de arroz inicia-se a 354 °C. Este material é o que tem um comportamento mais idêntico ao da Base C121. Isto significa que a degradação térmica ocorre a temperaturas idênticas.

Na Figura 4.14 estão presentes as curvas termogravimétricas para a Base C121 e para a placa de borracha contendo 20% de *wet-blue*.

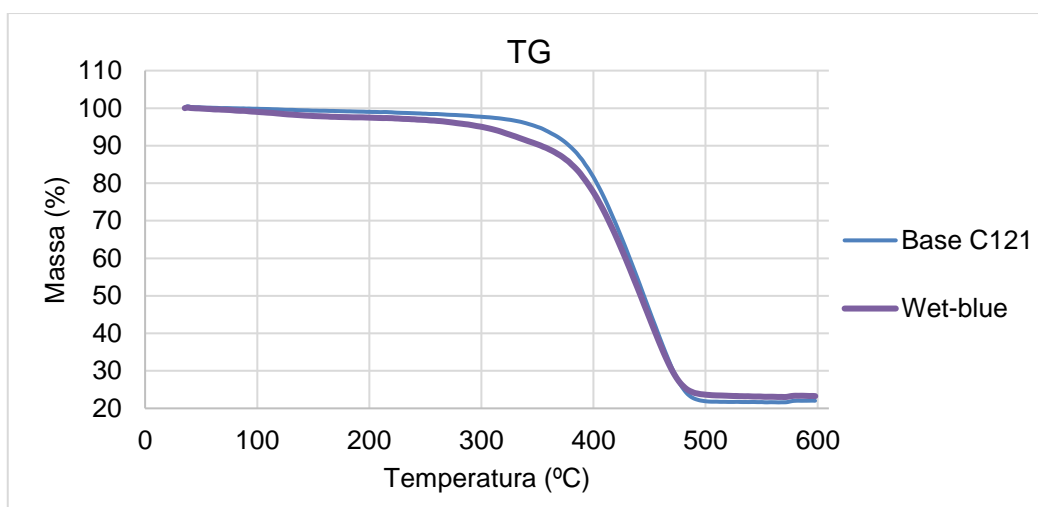


Figura 4.14 - Curvas termogravimétricas da Base C121 e do couro *wet-blue*.

Através da Figura 4.14 é possível observar que a placa de borracha contendo 20% de *wet-blue* tem um comportamento muito semelhante ao da Base C121. Este material assemelha-se muito ao *wet-white*. A 380 °C inicia-se a perda de massa da placa de borracha com o *wet-blue*. Esta temperatura, assim como nos materiais estudados anteriormente, também é semelhante à da Base C121 sugerindo que não existem alterações na estabilidade térmica.

Na Figura 4.15 encontra-se a DSC para a Base C121 e para a placa de borracha com *wet-blue*.

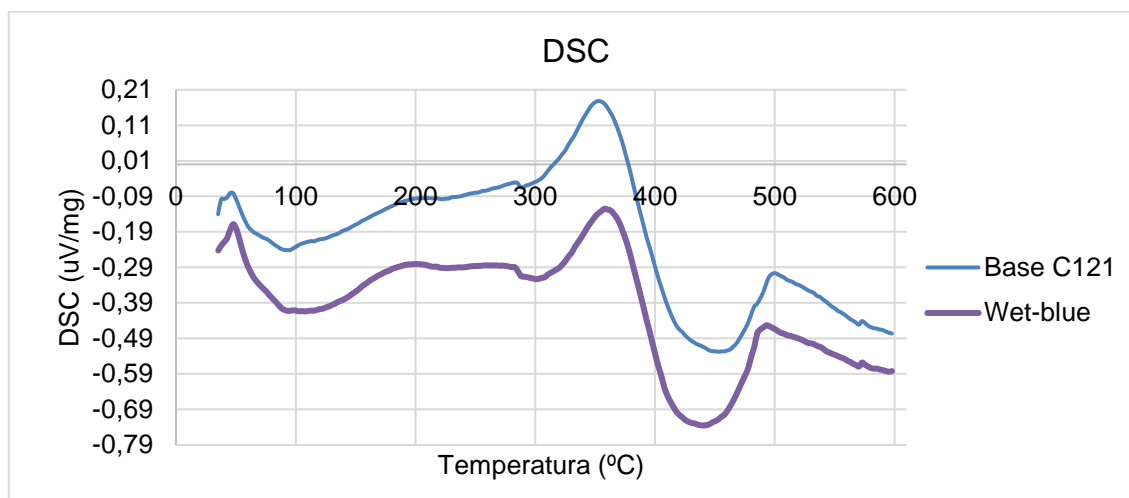


Figura 4.15 - Curvas de calorimetria diferencial de varrimento para a base C121 e para o couro *wet-blue*.

Pela análise da Figura 4.15 é possível verificar que a fusão para a placa de borracha com o *wet-blue* inicia-se a 357 °C. O comportamento de ambos os materiais é muito semelhante. Pode-se dizer que a degradação térmica ocorre a temperaturas semelhantes.

4.2. Tratamento de efluentes

De modo a solucionar o problema relativo aos efluentes de pintura, propondo um tratamento, procedeu-se à sua caracterização. Esta caracterização focou-se nos parâmetros mais importantes para este efluente poder ser descarregado em coletores municipais. Na Tabela 4.5 apresentam-se os valores obtidos para cada determinação realizada relativamente à primeira amostra retirada.

Tabela 4.5 – Resultados obtidos para o pH, SST, CQO, metais e óleos e gorduras na primeira amostra.

pH	8,32
SST (mg/L)	2500
CQO (mg/L)	6185
Arsénio total (mg/L)	<0,02
Chumbo total (mg/L)	<0,40
Cádmio total (mg/L)	<0,04
Crómio total (mg/L)	0,32
Cobre total (mg/L)	0,5
Níquel total (mg/L)	<0,10
Mercúrio total (μg/l)	<10
Cianetos totais (mg/L)	<0,02
Óleos e gorduras (mg/L)	166

Como se pode observar, apenas os valores de pH e de metais se encontram dentro dos valores permitidos para descarga no coletor municipal da empresa INDAQUA Matosinhos – Gestão de Águas de Matosinhos, S.A

De modo a solucionar este problema colocou-se a hipótese de juntar este efluente com a água de lavagem das placas de borracha eventualmente obtendo um efluente composto mais diluído. De acordo com os dados recolhidos, durante o período de um mês são produzidos 400 L de efluente de pintura e 2000 L de água de lavagem de placas. Isto traduz-se numa diluição da amostra de efluente de pintura de 1 para 5 com a água de lavagem.

Posto isto, foi novamente retirada uma amostra de efluente e, foi também recolhida uma amostra da água de lavagem. Para retirar a amostra de efluente do recipiente apropriado foi necessário agitar muito bem, isto porque, com o passar do tempo, os sólidos deste efluente começam a depositar-se no fundo do recipiente. Para uma melhor caracterização foram retiradas duas amostras, uma da parte superior do recipiente (sobrenadante) e a outra pela parte inferior (precipitado).

O efluente foi diluído na água e novamente analisado. Na Tabela 4.6 encontram-se os resultados obtidos.

Tabela 4.6 – Resultados obtidos para p pH, SST, CQO, metais e óleos e gorduras para a amostra diluída.

	Sobrenadante	Precipitado
pH	7,52	7,53
SST (mg/L)	780	960
CQO (mg/L)	2039	2402
Óleos e gorduras (mg/L)	62	82

Analisando os resultados apresentados na Tabela 4.6 o efluente, mesmo após diluição, continua a ter valores elevados para a CQO e para os óleos e gorduras. A diluição não é suficiente para este efluente ser descarregado no coletor.

Como a primeira tentativa não solucionou o problema do tratamento de efluentes optou-se por outra abordagem. Essa abordagem consistiu na metodologia utilizada no *Jar test*.

Em primeiro lugar é importante conhecer alguns parâmetros ótimos para a realização deste teste. Para tal, como a amostra se encontra muito concentrada foi diluída com um fator de diluição de 100. Com essa amostra, e, de acordo com o procedimento descrito no Anexo N é descrita a determinação do pH ótimo e do volume ótimo de coagulante.

Após fixar os pH's e realizar o *Jar test* foram comparados os resultados obtidos visualmente.



Figura 4.16 – Goblé da esquerda apresenta um pH de 6,5 e da direita um pH de 7,1.

Analisando a Figura 4.16 pode-se concluir que a que apresenta um pH de 6,5 exibe flóculos maiores e mais definidos, assim como uma menor turvação. Após concretizadas as análises visuais foram determinadas a turvação e a carência química de oxigênio. Estas determinações são importantes para concluir qual o pH que apresenta melhores resultados. Na Figura 4.17 e na Figura 4.18 podem-se observar os gráficos representativos da variação da turvação em função do pH e da carência química em função do pH, respetivamente.

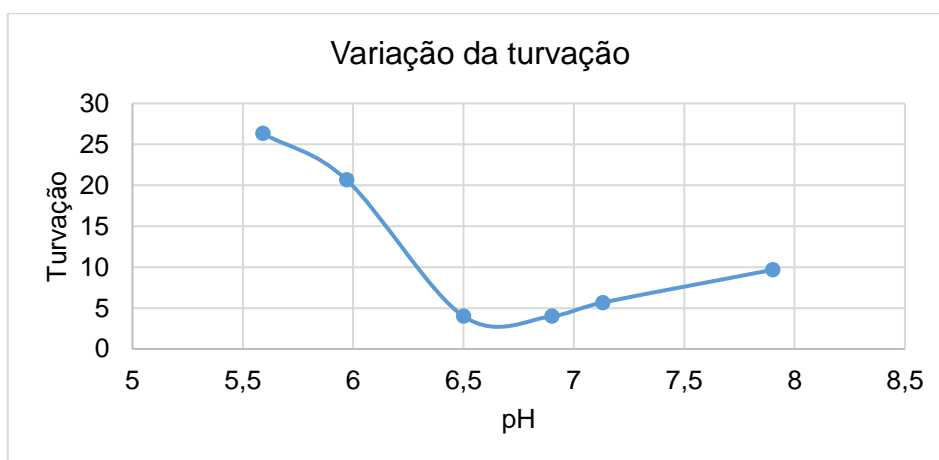


Figura 4.17 – Gráfico da variação da turvação em função do pH para a amostra diluída 100 vezes.

Pela análise da Figura 4.17 pode-se concluir que se obtém valores inferiores de turvação para valores de pH entre 6,5 e 6,9.

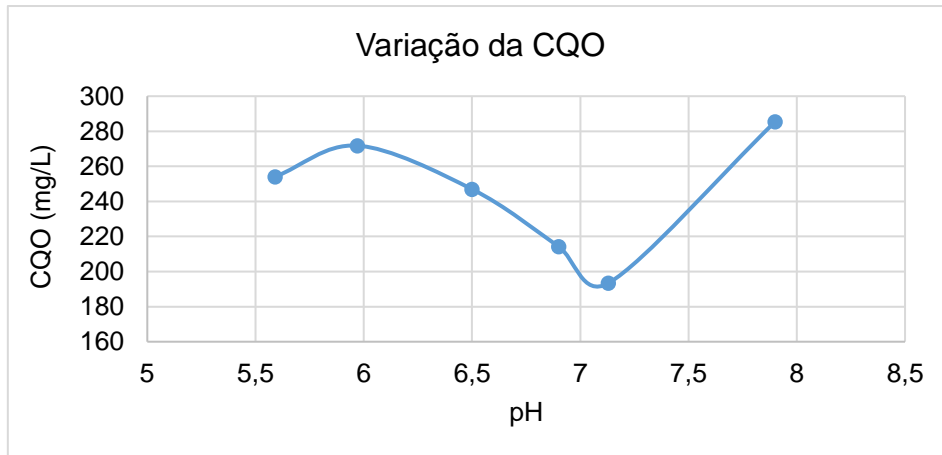


Figura 4.18 – Gráfico da variação da CQO com a variação do pH para a amostra diluída 100 vezes.

A partir dos resultados estudados a partir da Figura 4.18 pode-se concluir que, para um pH de 7 se obtém inferiores de carência química de oxigênio.

Pelo estudo de ambas as Figuras, optou-se por usar um pH próximo de 6,5 para a determinação do volume ótimo de coagulante. Para tal, usou-se uma gama de coagulante de 0,25 a 2 mL. Na Figura 4.19 apresentam-se os melhores resultados obtidos visualmente.

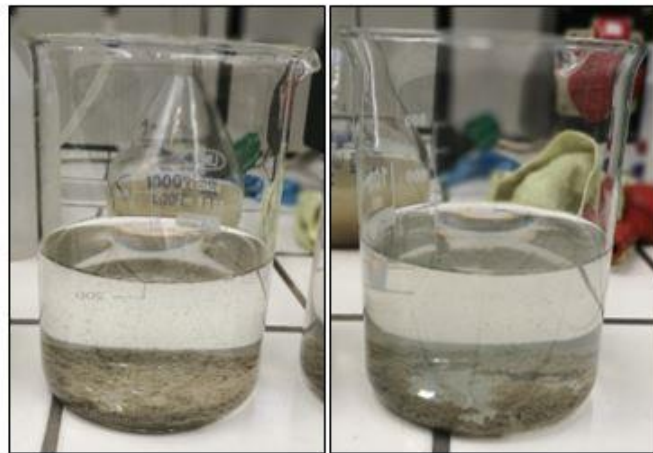


Figura 4.19 – No goblé do lado esquerdo foram adicionados 2mL e do lado direito 1,5 mL.

Na Figura 4.19 pode-se observar que com um volume de 2 mL se obtém uma solução menos turvas e flocos mais bem definidos. Como realizado anteriormente foi feita uma análise à turvação e à carência química de oxigênio cujos resultados se encontram nas Figuras 4.20 e 4.21.

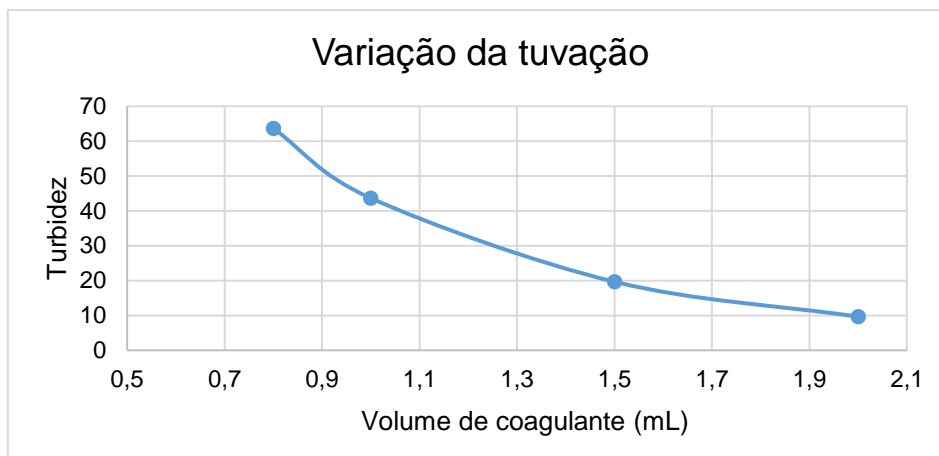


Figura 4.20 - Gráfico da variação da turvação em função do volume de coagulante para a amostra diluída 100 vezes

Ao estudar a Figura 4.20 conclui-se que quanto maior a quantidade de coagulante menor será a turvação, pois o coagulante vai melhorar a ligação entre os flóculos e permitindo a sua deposição no fundo do recipiente.

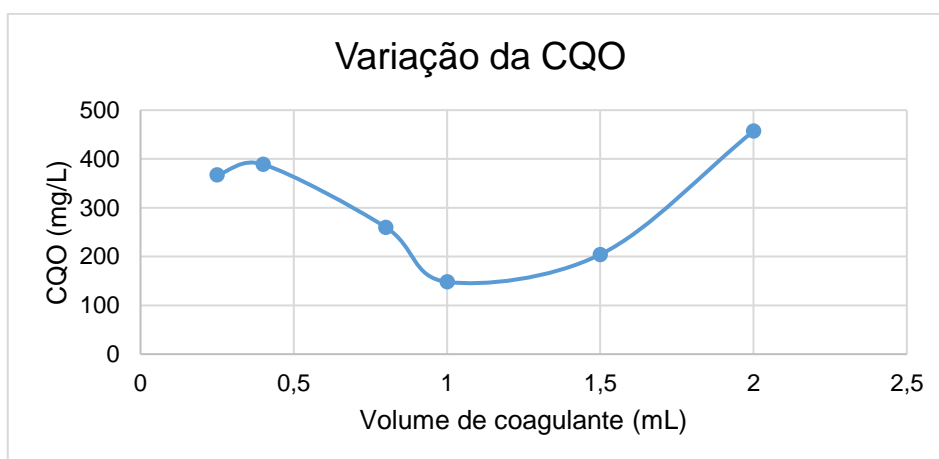


Figura 4.21 - Gráfico da variação da CQO com a variação do volume de coagulante para a amostra diluída 100 vezes.

Na Figura 4.21 , a carência química de oxigênio diminui até um determinado volume após o qual volta a aumentar.

Com isto, para uma amostra apenas 5 vezes diluída fez-se o mesmo teste de modo a verificar se ocorre floculação com 15 mL de uma solução de sulfato de alumínio 100 vezes mais concentrada. Na Figura4.22 encontram-se os resultados observados.



Figura 4.22 – Amostra diluída 5 vezes após realização do Jar Test.

É de notar, na Figura 4.22, que ocorre floculação/coagulação. Embora ainda se verifique um sobrenadante com alguma turvação já é possível fazer a separação do floculante. Na Tabela 4.7 podemos observar os valores obtidos para a turvação, carência química de oxigênio e sólidos suspensos totais para a amostra em questão.

Tabela 4.7 – Valores obtidos para o pH, turbidez, CQO e SST para a amostra final.

pH	Turbidez	CQO (mg/L)	SST (mg/L)
6,49	81,7	374,2	36

Ao comparar os valores da Tabela 4.7 com os valores permitidos para descargas em coletores municipais conclui-se que o sobrenadante se encontra dentro desses. É possível, após a separação, rejeitar o efluente.

4.3. Levantamento energético

De acordo com as especificações dos clientes as placas podem passar por acabamentos diferentes. Existem mais de 100 acabamentos possíveis de aplicar nas placas. Cada acabamento necessita de diferentes quantidades de calor, ou seja, os equipamentos a funcionar não são sempre os mesmos nem sempre na mesma potência. No Anexo O encontram-se todos os valores registados. Estes indicam o número de horas, os equipamentos em funcionamento, a potência utilizada, o número de placas produzidas e as suas especificações para cada dia e acabamento. Após a recolha dos dados necessários, foram calculados os custos energéticos associados relativamente ao equipamentos de infravermelhos e de ultravioletas. No Anexo O.1 apresentam-se os exemplos de cálculo necessários para a determinação dos custos energéticos.

Foi realizada uma comparação de custos de produção de placas com o objectivo de perceber onde se obtêm consumos energéticos mais elevados e, para possibilitar a implementação de medidas para uma redução de custos. Na Figura 4.23 encontram-se os custos de produção de uma placa relativos a cada acabamento de base solvente.

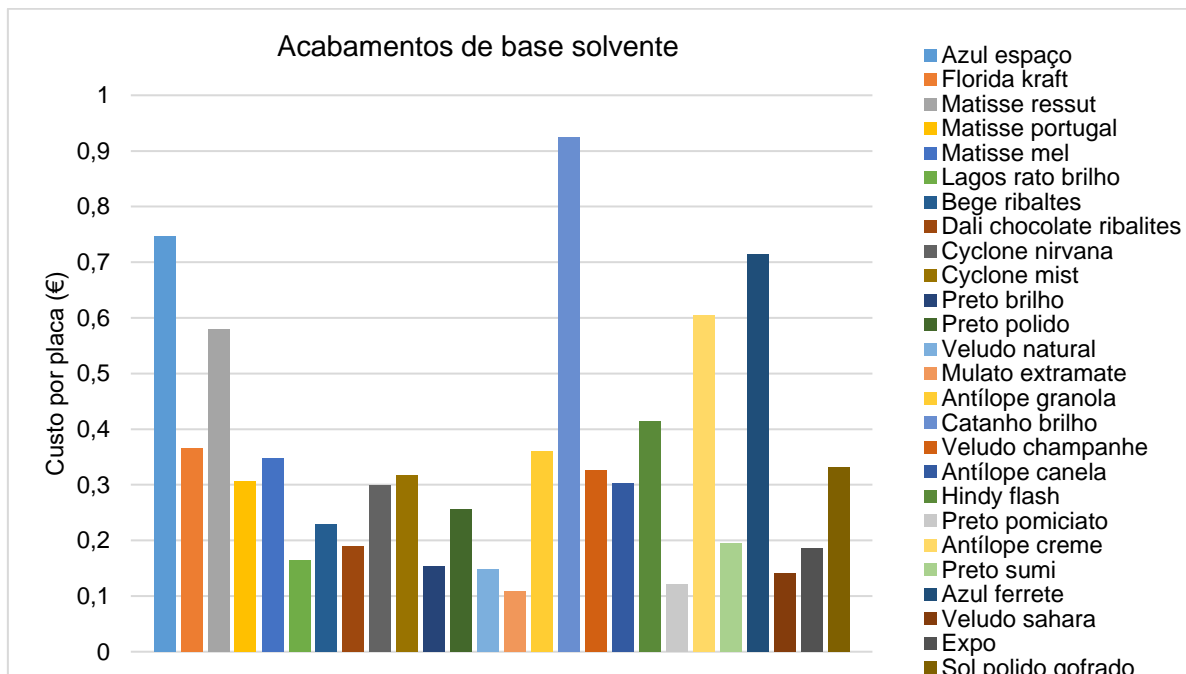


Figura 4.23 – Custo de cada acabamento por placa, para acabamentos de base solvente.

Pela análise da Figura 4.23 conclui-se que os acabamentos que apresentam maiores custos de produção de placas são o Castanho brilho, azul espaço e azul ferrete. Isto deve-se ao facto de o acerto de cor ser mais difícil, fazendo com que os equipamentos se encontrem em funcionamento durante mais tempo, obtendo por sua vez consumos energéticos maiores.

Na Figura 4.24 apresentam-se os custos de produção de uma placa, relativos a cada acabamento de base aquosa.

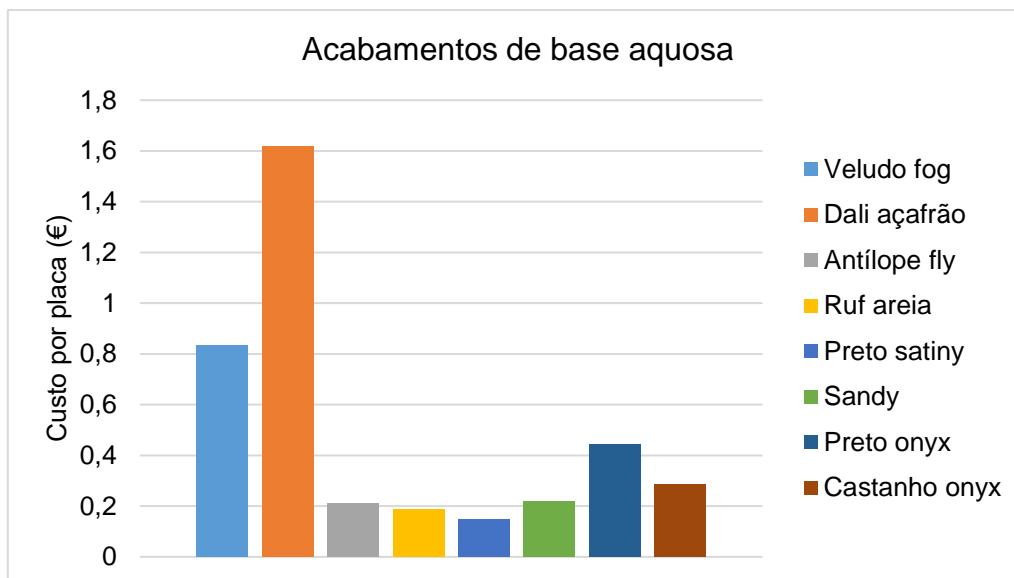


Figura 4.24 - Custo de cada acabamento por placa, para acabamentos de base aquosa.

Relativamente aos acabamentos de base solvente, pelo estudo da Figura 4.24, observa-se que os acabamentos mais dispendiosos são o Dali açafirão e o Veludo fog. Estes acabamentos são relativamente recentes e por isso, podem haver algumas falhas quer no acerto de cor quer nos equipamentos que estão em funcionamento.

Ao comparar os acabamentos de base solvente com os de base aquosa verifica-se que, de entre os que têm custos mais elevados, os maiores são os de base aquosa. Por outro lado, os acabamentos com menores custos pertencem aos acabamentos de base solvente.

Para melhor perceber o consumo energético dos equipamentos de infravermelhos e ultravioletas calculou-se o custo energético associado a estes equipamentos. Na tabela 4.8 estão descritos os valores do custo mensal e diário.

Tabela 4.8 – Valores médios calculados do custo diário e mensal em euros.

Custo médio por dia (€)	Custo por mês (€)
138,39	3044,68

Através da Tabela 4.8 podemos concluir que estes equipamentos apresentam um consumo energético muito elevado, de 3044 € por mês. É de reforçar que este valor apenas diz respeito aos equipamentos mencionados.

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Como referido anteriormente, este trabalho abordou três assuntos diferentes. A utilização de materiais naturais na produção das solas de borracha, o tratamento de efluentes e os consumos energéticos da empresa Monteiro, Ribas- indústrias, S.A.

Antes de poder incorporar qualquer material na borracha foi necessário escolher uma base como ponto de partida. Essa base sofreu algumas alterações para que os materiais a incorporar não ficassem queimados durante a vulcanização. Testaram temperaturas entre 120 e 150°C. Após realizados os vários reogramas concluiu-se que a melhor temperatura a ser utilizada seria 135°C.

Após incorporar o *wet-white* verificou-se que, com o aumento deste, o tempo de vulcanização necessário diminuía. Conclui-se assim que este material pode ser considerado um acelerador natural de vulcanização. De entre as quantidades estudadas obteve-se um menor tempo de vulcanização, de 7 minutos, para a incorporação de 20% de *wet-white*. É também importante fazer referência ao valor da viscosidade, sendo este de 25 dN*m para 20%. Este é um valor aceitável pois não se verificaram grandes defeitos nas placas produzidas. Outra conclusão importante é que não é possível incorporar mais de 40% de *wet-white* na borracha pois as placas apresentam muitos defeitos.

Relativamente ao amido, assim como anteriormente, este também atua como um acelerador de vulcanização. É de notar que se obtém melhores resultados com a incorporação de 50% de amido. Obteve-se um tempo de vulcanização de 11 minutos e uma viscosidade de 21 dN*m.

Para a casca de arroz a melhor viscosidade foi obtida, com 20% de material, foi de 26 dN*m. O melhor tempo de vulcanização obtido, com 40% do material, foi de 9 minutos, no entanto, a viscosidade seria muito elevada. Este material é um acelerador de vulcanização.

À semelhança dos materiais estudados anteriormente, o *wet-blue* acelera a vulcanização, diminuindo os tempos com a adição do material. Obteve-se, com 20%, um tempo de 7 minutos e uma viscosidade de 26 dN*m.

Para além das propriedades referidas, também se determinou a dureza, densidade, alongamento, tensão-ruptura, abrasão e rasgamento. Para todos os materiais verificou-se um aumento da dureza com o aumento do material incorporado. Todos os valores obtidos são considerados aceitáveis, mas, o material que apresenta uma dureza superior é a casca de arroz. De igual modo ao que sucede com a dureza, a densidade também aumenta com o aumento da percentagem de material incorporado. Os materiais

que apresentam uma maior densidade são os couros. No entanto, todos os valores obtidos para os diferentes materiais são aceitáveis pois não diferem muito. Relativamente ao alongamento, este diminui com a adição dos materiais. O material que apresenta melhores resultados para esta propriedade é o amido, com 30%. Os materiais que apresentam melhores resultados para a tensão-ruptura são os couros *wet-white* e *wet-blue*, com 20%. Para todos os materiais existe uma diminuição desta propriedade com o aumento da percentagem do material. A abrasão piora com o aumento da percentagem de cada material a incorporar. São alcançados melhores resultados com 20 % de couro *wet-blue* e *wet-white*. Nesta propriedade observa-se uma grande degradação da borracha com o amido. Quanto ao rasgamento, este aumenta para os couros e para a casca de arroz. Para o amido verifica-se um comportamento diferente, este diminui ligeiramente com a adição do material. Por isso, o material que apresenta melhores resultados é o amido, com 50%.

Realizaram-se análises termogravimétricas as placas de borracha contendo 20% dos materiais incorporados. Este tudo serviu para comparar o comportamento do material quando sujeito a uma variação de temperatura entre 40 e 600°C. Comparando todos os materiais com a Base C121 todos eles apresentaram comportamentos semelhantes, nomeadamente pontos de fusão semelhantes. Embora a perda de massa das placas com os materiais fosse ligeiramente superior a degradação continua a ser igual à da borracha base. O único material que apresentou algumas diferenças foi o amido. Este material não se incorpora tão bem na borracha pois apresenta uma degradação inicial a uma temperatura inferior à da borracha.

Em resumo, todos os materiais incorporaram na borracha sem grandes dificuldades. No entanto, de todos, o que apresentou melhores propriedades e tempos menores de vulcanização foram o couro azul e branco. Por terem todos um custo inferior ao da borracha SBR, quanto maior a quantidade de material incorporado menor será o custo total do produto e também terá um impacto ambiental menor.

Para trabalhos futuros sugere-se experimentar incorporar estes materiais com uma base com características diferentes e procurar compreender se é possível de utilizar temperaturas de vulcanização superiores sem que o material fique queimado. Outra sugestão passa pela realização de testes de modo a determinar a biodegradabilidade da borracha.

Relativamente ao tratamento de efluentes foi feita uma primeira análise aos parâmetros, pH, sólidos suspensos totais, carência química de oxigénio, metais e óleos e gorduras. Como era de esperar, o efluente ultrapassava os limites de todos os parâmetros menos o dos metais. Como tentativa de solucionar este problema pensou-

se em fazer uma diluição. Durante um mês são produzidos 400L de efluente e 2000L de água de lavagem de placas. Ao juntar estes dois resíduos é possível fazer uma diluição de 5 vezes. Após esta diluição foram analisadas novamente as propriedades. Obteve-se um pH de 7,5, uma concentração de SST de 870 mg/L, CQO de 2220 mg/L e óleos e gorduras de 72 mg/L. Os óleos e gorduras e CQO ainda se encontram acima dos limites por isso foi abordado outro método, o método do *Jar Test*. Para tal foi diluída amostra 100 vezes e obtido um pH ótimo de 6,5 e um volume ótimo de coagulante de 1,5 mL. De modo a utilizar este método numa solução 5 vezes concentrada, utilizaram-se 15 mL de coagulante com uma concentração 100 vezes superior. Após a realização do *Jar Test* foram determinados os parâmetros anteriores. Obteve-se um efluente com pH de 6,5, turbidez de 81,7, CQO de 374,2 mg/L, SST de 36 mg/L. Nestas condições é possível, após uma separação do precipitado e sobrenadante, rejeitar este último. Ficando apenas com o precipitado para encaminhar para tratamento.

Para trabalhos futuros sugere-se utilização e comparação entre diferentes coagulante.

Quanto à avaliação energética, só contabilizando os equipamentos de infravermelhos e ultravioletas obteve-se um custo mensal de 3044,68 €. Este valor representa cerca de 25% do consumo energético total da unidade de borracha. Relativamente aos acabamentos estudados, os que apresentam maiores custos de produção por placa são os de base aquosa. Dentro dos de base aquosa os mais dispendiosos são o Dali Açafraão e o Veludo Fog. Como são acabamentos recentes requerem maior tempo para acertos de cor. Durante esses acertos a maior parte dos equipamentos permanece ligado gastando assim muita energia. Os acabamentos de base solvente que apresentam maiores custos são o castanho brilho, azul espaço e azul ferrete.

Para futuros trabalhos seria interessante fazer um estudo mais detalhado de toda a energia consumida no setor da pintura, incluindo todos os outros equipamentos. Tentar perceber porque é que, apesar de existirem instruções de trabalho para a preparação das tintas, estas aparecem sempre diferentes, sendo necessário estar sempre a acertar as cores e alterar essas instruções. De modo a minimizar a energia consumida sugere-se desligar todos os equipamentos quando não estão a ser utilizados, mesmo durante as horas de almoço e criar um dispositivo remoto que permita desligar os equipamentos sem ser necessário a deslocação até estes.

Bibliografia

- [1] Monteiro, Ribas - Indústria, S.A., Monteiro, Ribas - Indústria, S.A., http://www.mri.pt/nm_quemsomos.php?id=63 (Acedido em 20/03/2017);
- [2] Mark, J., Erman, B., Roland, M., 2013, The Science and Technology of Rubber, Academic Press;
- [3] Hamed, G. R., Materials and compounds, Department of Polymer Science, The University of Akron, Ohio, USA, (Versão PDF do documento descarregada de http://files.hanser.de/hanser/docs/20040401_244515439-6683_3-446-21403-8.pdf acedido em 2/04/2017)
- [4] Hofmann, W., 1994, Rubber Technology Handbook, USA, HANSER;
- [5] Dick, J. S., 2009, Rubber Technology – Compounding and testing for performance, USA, HANSER;
- [6] Royo, Dr. J., 1989, Manual de Tecnología del caucho, Barcelona, Consorcio Nacional de Industriales del Caucho;
- [7] Moreira, V. 2010, Estrutura molecular dos polímeros, http://garrastazupolimeros.blogspot.pt/2010_10_01_archive.html (Acedido em 19/03/2017);
- [8] Gomes, M. M., 2017, Portal da indústria da borracha, <http://www.rubberpedia.com/> (Acedido em 19/03/2017);
- [9] 2017, Ficheiro:SBR.svg ,<https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:SBR.svg> (Acedido a 19/03/2017);
- [10] You-Ping Wu, Qing Qi ,Gui-Hua, Liang Li-Qun Zhang, 2006, A strategy to prepare high performance starch/rubber composites: In situ modification during latex compounding process, (Versão PDF do documento descarregada de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170600004X> acedido em 5/06/2017) ;
- [11] Starch Europe, What is starch, 2012, <https://www.starch.eu/starch/>, (Acedido em 5/06/2017);
- [12] 2017, Starch from rice, <https://www.mpbio.com/product.php?pid=02102955>, (Acedido em 5/06/2017);

- [13] Nishad F, Kumar T., Kumar D. R., Rao J. R. ,2006, Wet white leather processing: A new combination tanning system, Central Leather Research Institute, Índia, (Versão PDF do documento descarregada de <https://www.researchgate.net/publication/288775821> acedido em 10/06/2017);
- [14] Crispim, A., 2017, A indústria de curtumes, Apontamentos de seminário, Instituto Superior de Engenharia do Porto;
- [15] Raha K., Islam T., 2017, Production and quality enhancement of wet white leather by syntan assisted polyphosphate tannage: A cleaner technological approach to the leather processing, University of Engineering & Technology, Bangladesh. (Versão PDF do documento descarregada de <http://inpressco.com/wp-content/uploads/2017/02/Paper11-6.pdf> em 10/06/2017);
- [16] 2012, Valorização da Casca de Arroz Português, <http://www.pofc.qren.pt/media/noticias/entity/valorizacao-da-casca-de-arroz-portugues>, (Acedido em 20/06/2017);
- [17] Costa M. H., Visconte L. Y., Nunes R. C. R., 2003, Cinética de Vulcanização de Composições de Borracha Natural com Incorporação de Cinza de Casca de Arroz, <http://www.redalyc.org/html/470/47013206/>, (Acedido em 20/06/2017);
- [18] Silva, P., 2016, Aditivos de polímeros, Apontamentos de Materiais e aplicações, Instituto Superior de Engenharia do Porto;
- [19] HERTZ, JR. H. L., 1984, Elastomerics – Vulcanization: In theory and practice, Communication channels, Inc, (Versão PDF do documento descarregada de <http://www.sealseastern.com/pdf/vulcanization.pdf> em 20/03/2017);
- [20] Ahmed K., Nizami S. S., Riza N. Z., 2014, Reinforcement of natural rubber hybrid composites based on marble sludge/Silica and marble sludge/rice husk derived sílica, Journal of Advanced Research, (Versão PDF do documento descarregada de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123213000258> em 19/03/2017);
- [21] James Walker, 2017, Elastomer Engineering Guide, United Kingdom, England, (Versão PDF do documento descarregada de https://www.jameswalker.biz/de/pdf_docs/148-elastomer-engineering-guide em 19/03/2017);
- [22] Simpson R.B., 2002, Rubber Basics, Rapra Technology Limited, Shawbury, UK, ISBN:1-85957-307-X;

- [34] Rudakowski Dr. S., UV light - A powerful tool for surface treatment. Dielectric barrier discharge lamps at 172 nm and their use for cleaning, oxidation, etching and other surface modifications (Versão PDF do documento descarregada de http://www.circuitnet.com/news/uploads/1/Xeradex_VUV.pdf em 16/07/2017);
- [35] [MORTON, M. - Rubber Technology, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- [36] Tensão rutura e alongamento, http://ctborracha.com/?page_id=1588, (Acedido em 20/06/2017);
- [37] Laboratory Tests for Materials, Components and Footwear, Centro tecnológico do calçado, (Versão PDF do documento descarregada de <http://www.ctcp.pt/docs/docmediagaleria/491g0x.pdf> em 11/07/2017);
- [38] AFINKO, 2017, Ensaios mecânicos, <http://afinkopolimeros.com.br/servicos/ensaios-laboratoriais/ensaios-mecanicos/>, (Acedido em 11/07/2017);
- [39] PerkinElmer, Thermogravimetric Analysis, 2010, (TGA), (Versão PDF do documento descarregada de https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74556GDE_TGABeginnersGuide.pdf);
- [40] Denari, G., Cavalheiro, É., 2012, Princípios e e aplicações de análise térmica, Universidade de São Paulo, (Versão PDF do documento descarregada de file:///C:/Users/Sara/Downloads/GabrielaBuenoDenari_Revisado_Anexo.pdf);
- [41] INDAQUA Matosinhos – Gestão de águas de matosinhos, S.A., Anexo C – Normas gerais de descarga em coletores municipais (Versão PDF do documento descarregada de http://www.indaquamatosinhos.pt/fotos/editor2/reg_anexo_c.pdf em 20/03/2017);

Anexo A- Reometria

No presente Anexo encontram-se todos os reogramas obtidos para os diferentes materiais utilizados. Na Figura A.1 encontra-se o reograma realizado da base C121 produzida.

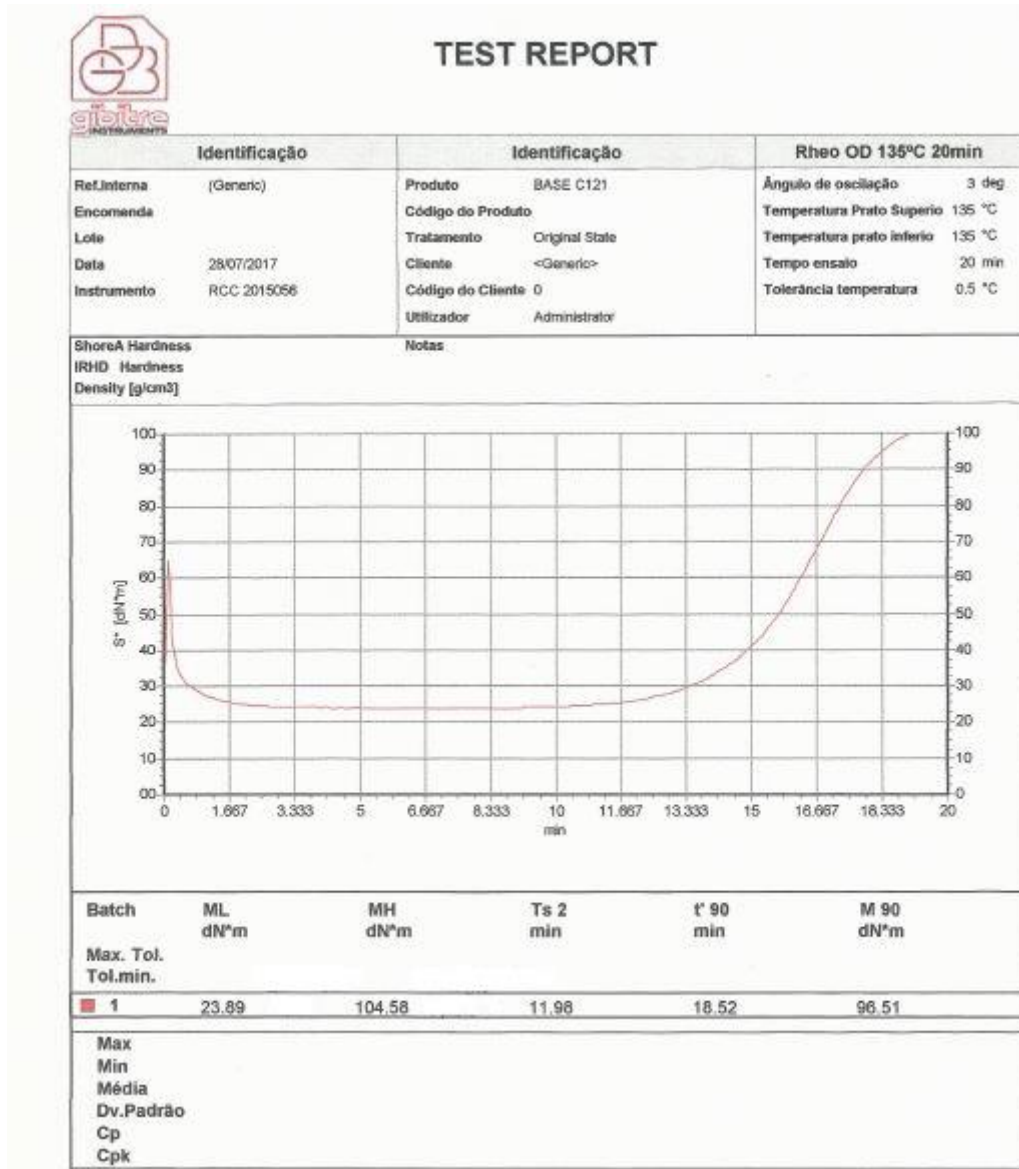


Figura A.1 – Reograma da base C121.

Na Figura A.2 encontra-se os reogramas realizados com 5,10 e 20% de couro *wet-white*. As percentagens estão representadas pelos números 1,2 e 3, respetivamente.

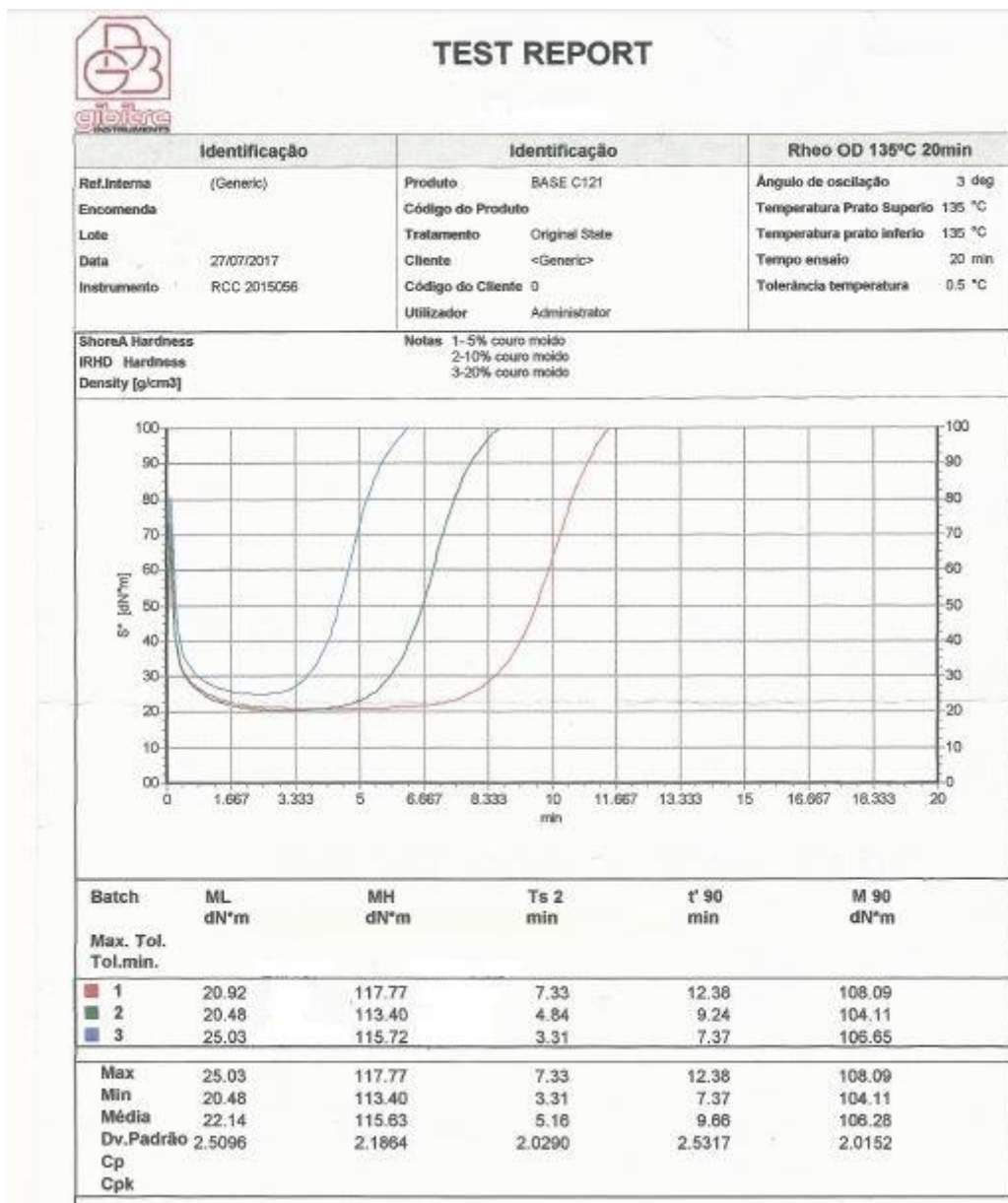


Figura A.2 – Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de *wet-white*.

Na Figura A.3 encontra-se a curva reométrica realizada com 20% de amido.

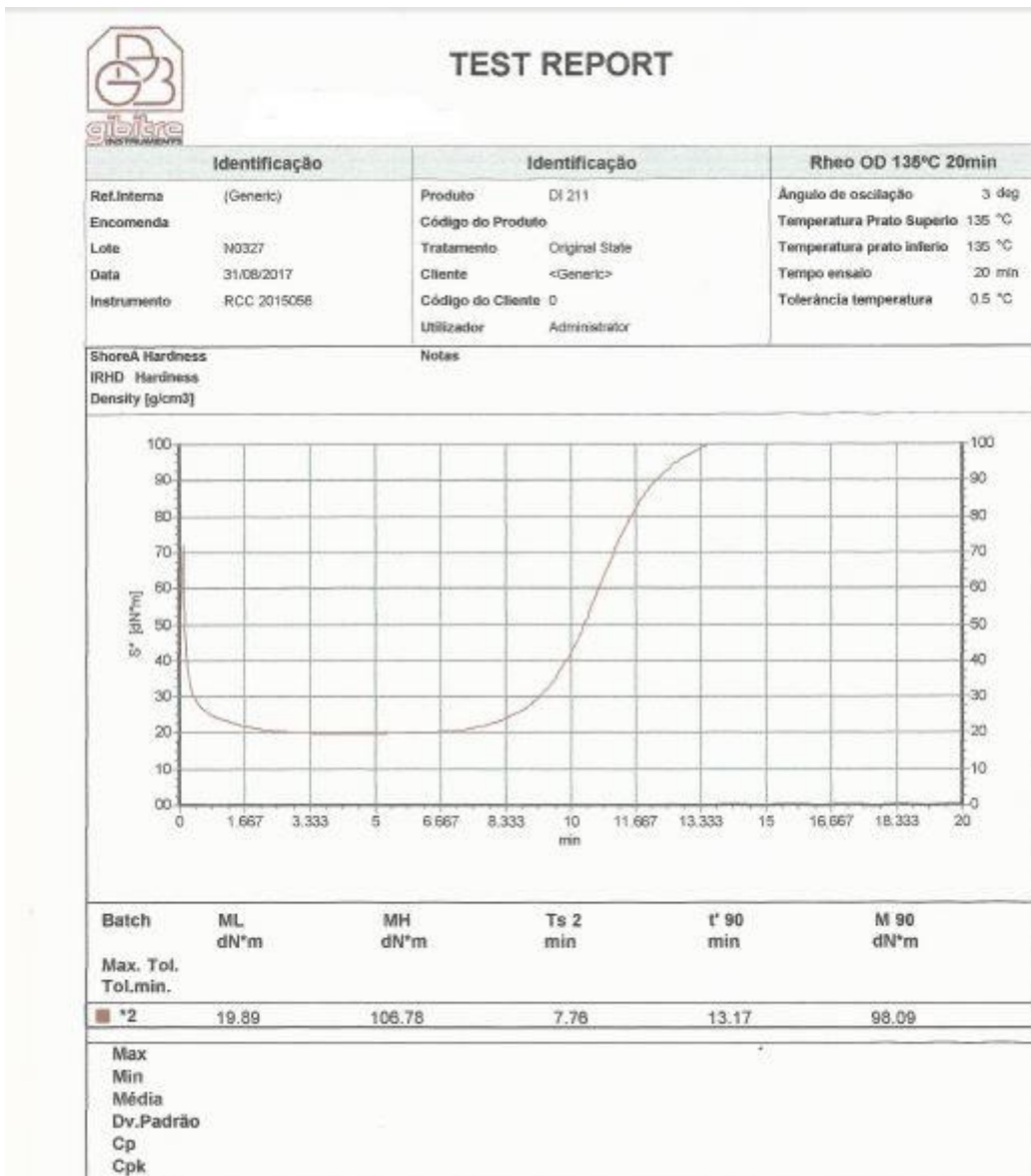


Figura A.3 - Curva reométrica com 20% de amido.

Na Figura A.4 pode-se observar a curva reométrica para 30 e 50% de amido. As curvas estão representadas pelos números 1 e 2 que corresponde a 30 e 50%, respetivamente.

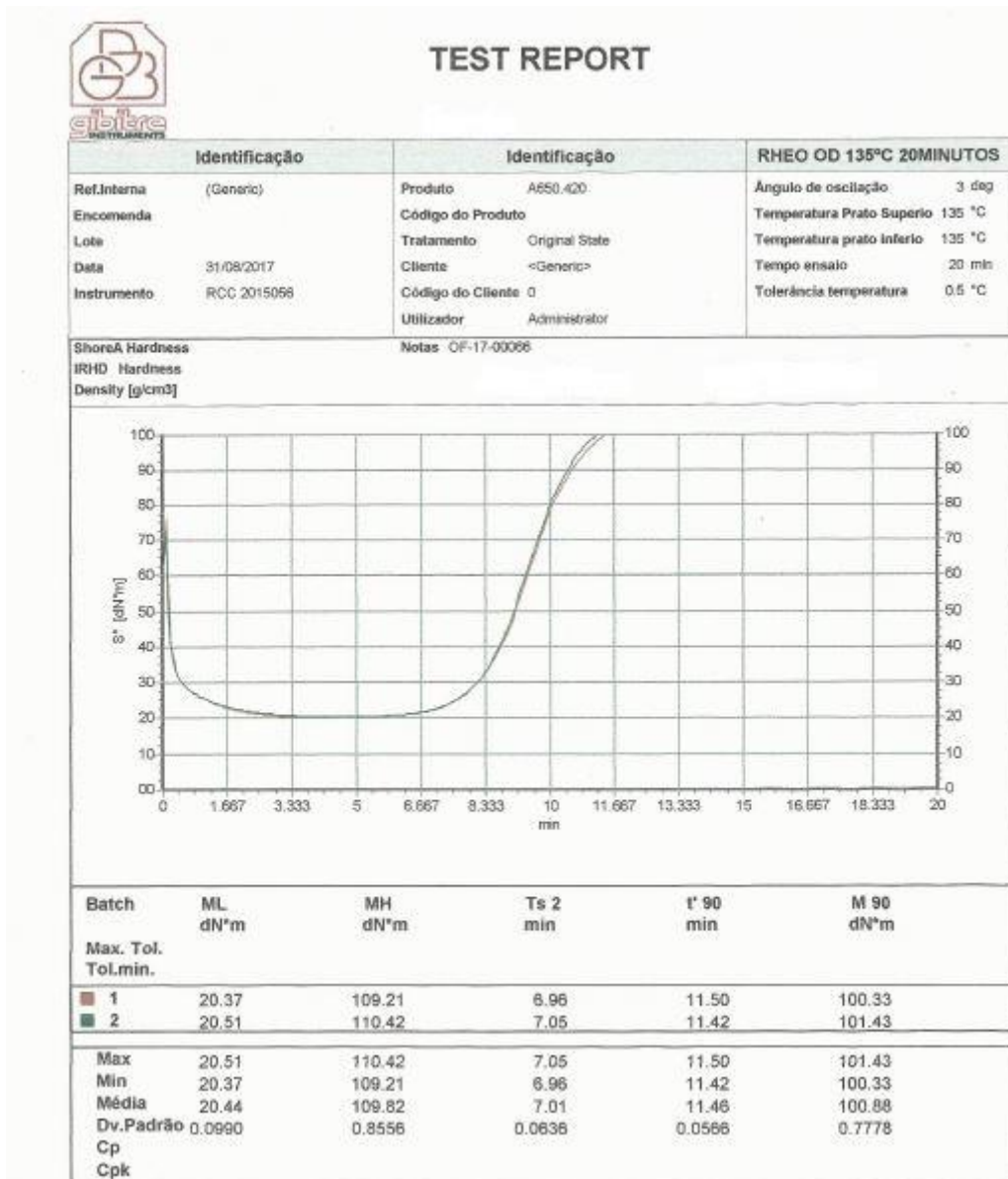


Figura A.4 - Curvas reométricas com 30 e 50% de amido

Os reogramas realizados para as várias percentagens de casca de arroz podem ser encontrados na Figura A.5. Em que os números 1,2 e 3 correspondem a 5,10 e 20% de casca de arroz incorporado na borracha.

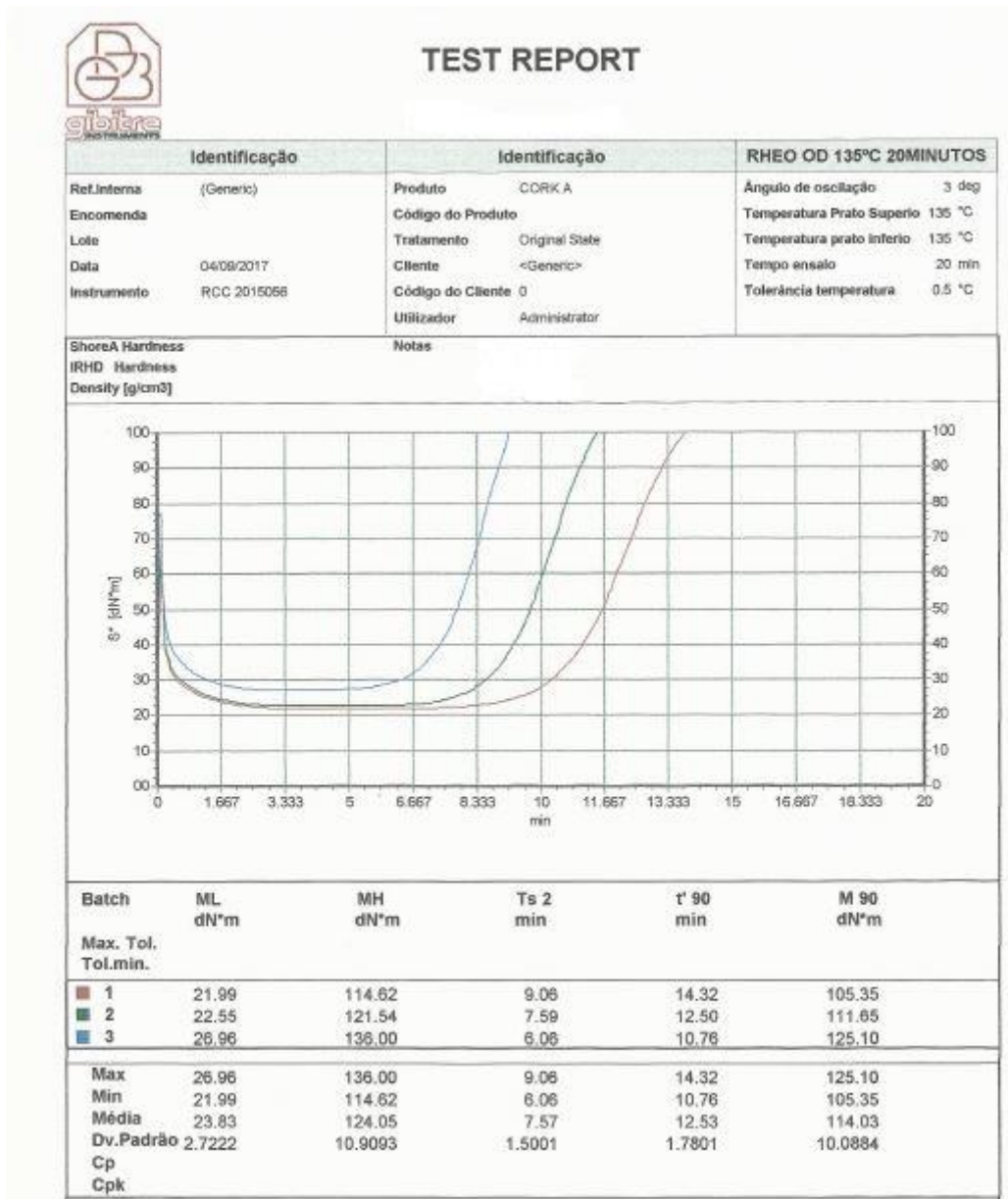


Figura A.5 - Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de casca de arroz.

Na Figura A.6 podem ser consultados os reogramas para a borracha com 40% couro *wet-white* e com 40% casca de arroz. O *wet-white* tem o número 1 e a casca de arroz está representada pelo número 2.

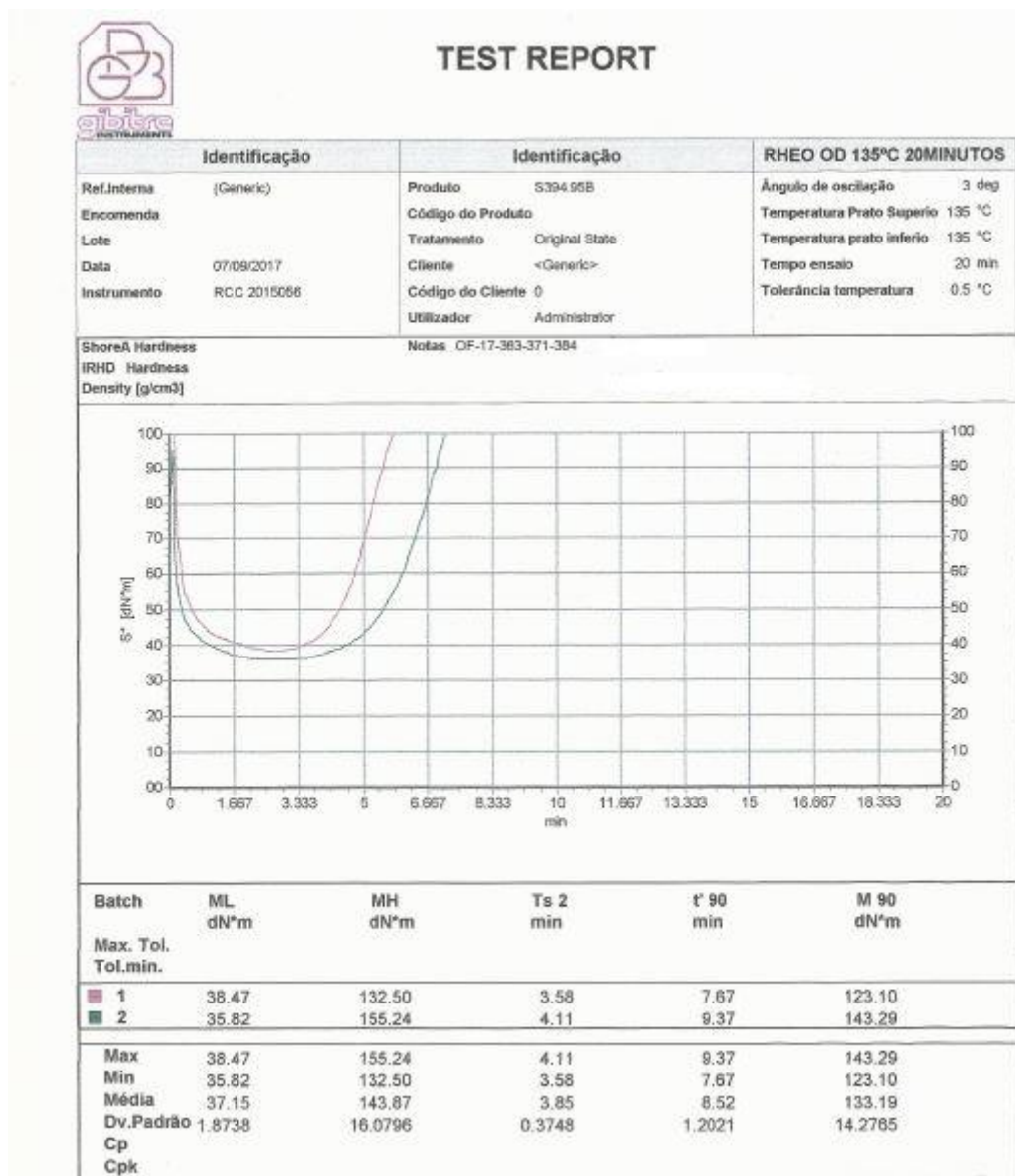


Figura A.6 - Curvas reométricas com 40% de *wet-white* e 40% de casca de arroz.

Na Figura A.7 são apresentados os reogramas realizados com couro *wet-blue*. As curvas com os números 1, 2 e 3 representam 5, 10 e 20% do material, respetivamente.

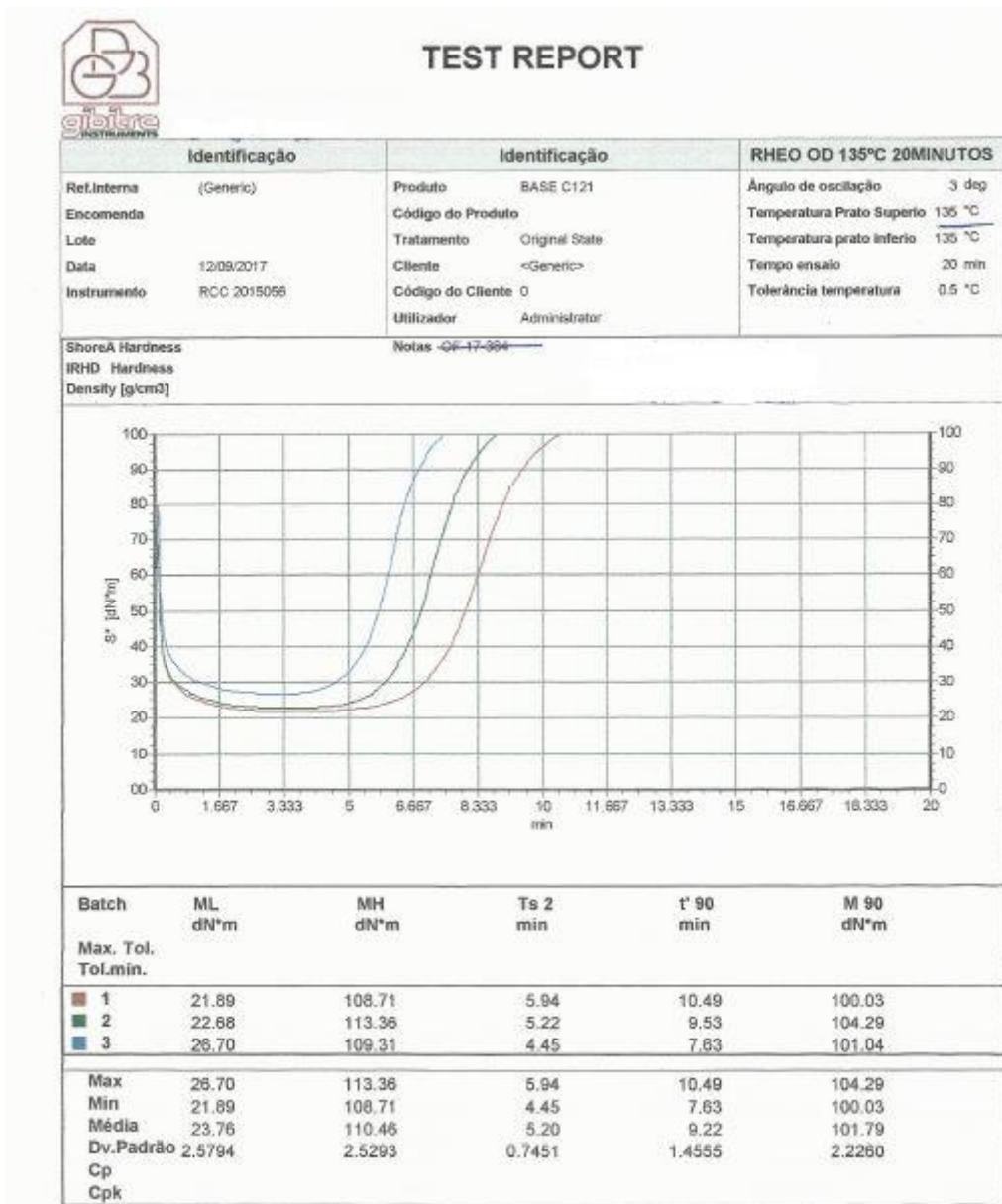


Figura A.7 - Curvas reométricas com 5, 10 e 20% de *wet-blue*.

Anexo B- Tensão de rutura e alongamento

Neste Anexo apresenta-se o procedimento utilizado na determinação da tensão de rutura e alongamento.

Preparação do equipamento:

- Ligar o equipamento no interruptor;
- Selecionar a velocidade de tração em mm/min de acordo com o ensaio a realizar;
- Averiguar se os fins de curso estão bem posicionados de acordo com a altura das amostras a ensaiar;
- Esperar entre 15 a 20 minutos que estabilize.

Ensaio de tensão de rutura e alongamento:

- Cortar seis amostras, utilizando o cortante adequado, com a forma apresentada na Figura B.1. Das amostras, três devem ser cortadas na direção do grão e as outras na direção contrária ao correr do grão.

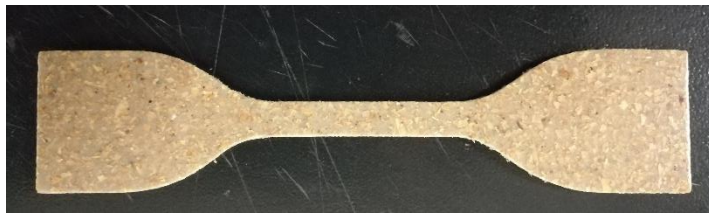


Figura B.1 – Amostra para a realização do ensaio de tensão-ruptura e alongamento.

- regular o fim de curso de modo a que após as colocações das amostras, as garras fiquem centradas;
- introduzir no equipamento as informações apresentadas na Tabela B.1;

Tabela B.1 – Condições do ensaio de tensão-ruptura e alongamento.

Tipo de Garra	Manual
Velocidade (mm/min)	500
Distância entre marcas (mm)	25
Temperatura média (°C)	25

- no dinamómetro introduzir o valor da área de cada amostra;

- colocar as garras na amostra numa posição central, em relação à parte mais estreita;
- após a rutura da amostra, o dinamómetro para automaticamente até voltar a sua posição inicial.

Os valores de alongamento e tensão de rutura, assim como outras informações importantes, são apresentados nas Tabelas B.2, B.3, B.4 e B.5.

Tabela B.2 – Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm²) para a base C121.

Amostra		Espessura (mm)	Largura (mm)	Área (mm ²)	Alongamento (%)	Tensão de rutura (Kgf/cm ²)
Base C121	1	2,31	6	13,86	390	140
	2	2,3	6	13,80	460	152
	3	2,36	6	14,16	460	139
	4	2,31	6	13,86	420	139
	5	2,33	6	13,98	390	130
	6	2,39	6	14,34	400	128
	Média	-	-	-	420	128

Tabela B.3 – Valores registados para o alongamento (%) e tensão de derutura (Kgf/cm²) para a base + couro wet-white.

Amostra		Espessura (mm)	Largura (mm)	Área (mm ²)	Alongamento (%)	Tensão de rutura (Kgf/cm ²)
Base C121 + 5% couro wet-white	1	2,19	6	13,14	260	102
	2	2,17	6	13,02	300	106
	3	2,17	6	13,02	310	113
	4	2,29	6	13,74	360	120
	5	2,29	6	13,74	330	118
	6	2,27	6	13,62	340	122
	Média	-	-	-	317	114
Base C121 + 10% couro wet-white	1	2,35	6	14,10	300	109
	2	2,4	6	14,40	220	94
	3	2,41	6	14,46	270	105
	4	2,31	6	13,86	300	109
	5	2,29	6	13,74	330	113
	6	2,27	6	13,62	340	111
	Média	-	-	-	293	107
	1	2,2	6	13,20	240	103
	2	2,24	6	13,44	200	94

Base C121 + 20% couro <i>wet-white</i>	3	2,28	6	13,68	210	94
	4	2,39	6	14,34	210	100
	5	2,3	6	13,80	250	107
	6	2,39	6	14,34	270	109
	Média	-	-	-	230	101
Base C121 + 40% couro <i>wet-white</i>	1	2,26	6	13,56	40	93
	2	2,25	6	13,50	70	98
	3	2,31	6	13,86	60	99
	4	2,47	6	14,82	60	100
	5	2,55	6	15,30	60	102
	6	2,63	6	15,78	60	98
	Média	-	-	-	58	98

Tabela B.4 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm²) para a base + amido.

Amostra		Espessura (mm)	Largura (mm)	Área (mm ²)	Alongamento (%)	Tensão rutura (Kgf/cm ²)
Base C121 + 20% amido	1	2,18	6	13,08	400	114
	2	2,14	6	12,84	230	80
	3	2,17	6	13,02	300	93
	4	2,33	6	13,98	330	97
	5	2,34	6	14,04	200	72
	6	2,42	6	14,52	330	98
	Média	-	-	-	298	92
Base C121 + 30% amido	1	2,4	6	14,40	360	105
	2	2,33	6	13,98	380	104
	3	2,22	6	13,32	360	102
	4	2,35	6	14,10	370	96
	5	2,23	6	13,38	370	95
	6	2,28	6	13,68	370	96
	Média	-	-	-	368	100
Base C121 + 50% amido	1	2,11	6	12,66	330	78
	2	2,10	6	12,60	300	73
	3	2,08	6	12,48	270	70
	4	2,41	6	14,46	320	81
	5	2,30	6	13,80	340	83
	6	2,35	6	14,10	330	80
	Média	-	-	-	315	78

Tabela B.5 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm²) para a base + casca de arroz.

Amostra		Espessura (mm)	Largura (mm)	Área (mm ²)	Alongamento (%)	Tensão rutura (Kgf/cm ²)
Base C121 + 5% casca de arroz	1	2,29	6	13,74	160	75
	2	2,26	6	13,56	150	76
	3	2,30	6	13,80	200	78
	4	2,21	6	13,26	220	86
	5	2,26	6	13,56	250	91
	6	2,23	6	13,38	130	67
	Média	-	-	-	185	79
Base C121 + 10% casca de arroz	1	2,40	6	14,40	160	73
	2	2,33	6	13,98	160	72
	3	2,27	6	13,62	140	68
	4	2,34	6	14,04	170	75
	5	2,35	6	14,10	140	68
	6	2,29	6	13,74	140	70
	Média	-	-	-	152	71
Base C121 + 20% casca de arroz	1	2,28	6	13,68	110	61
	2	2,30	6	13,80	110	58
	3	2,31	6	13,86	100	59
	4	2,36	6	14,16	120	62
	5	2,46	6	14,76	80	57
	6	2,43	6	14,58	110	56
	Média	-	-	-	105	59
Base C121 + 40% casca de arroz	1	2,52	6	15,12	30	57
	2	2,42	6	14,52	20	60
	3	2,35	6	14,10	40	56
	4	2,18	6	13,08	30	57
	5	2,31	6	13,86	20	57
	6	2,23	6	13,38	40	53
	Média	-	-	-	30	57

Tabela B.6 - Valores registados para o alongamento (%) e tensão de rutura (Kgf/cm²) para a base + couro wet-blue.

Amostra		Espessura (mm)	Largura (mm)	Área (mm ²)	Alongamento (%)	Tensão rutura (Kgf/cm ²)
	1	2,45	6	14,70	330	110
	2	2,38	6	14,28	320	110

Base C121 + 5% couro <i>wet-blue</i>	3	2,35	6	14,10	340	118
	4	2,37	6	14,22	400	129
	5	2,31	6	13,86	340	119
	6	2,37	6	14,22	300	112
	Média	-	-	-	338	116
Base C121 + 10% couro <i>wet-blue</i>	1	2,3	6	13,80	410	123
	2	2,33	6	13,98	380	119
	3	2,32	6	13,92	320	107
	4	2,43	6	14,58	400	122
	5	2,36	6	14,16	420	130
	6	2,34	6	14,04	370	122
	Média	-	-	-	383	121
Base C121 + 20% couro <i>wet-blue</i>	1	2,28	6	13,68	320	106
	2	2,29	6	13,74	300	107
	3	2,33	6	13,98	330	114
	4	2,40	6	14,40	300	102
	5	2,35	6	14,10	330	109
	6	2,45	6	14,70	370	105
	Média	-	-	-	325	107

Anexo C- Dureza

Para determinar a dureza de um material foi utilizado o método de acordo com a norma ISO 868. Foi utilizado um durómetro de mão modelo “shore A”. Em primeiro lugar é necessário calibrar o equipamento de modo a não obter resultados falaciosos. As amostras onde se vai medir esta propriedade devem ser lisas e sem qualquer irregularidade. O calcador do durómetro deve estar em contacto total com a superfície da amostra. Deve-se colocar o calcador por cima da amostra e aplicar ligeira pressão. É importante verificar a dureza em vários pontos da placa.

Nas Tabelas C.1 a C.4 estão presentes todos os valores de dureza registados para todas as amostras.

Tabela C.1 – Valores medidos de dureza para as amostras com couro wet-white.

Amostra	Dureza
Base C121	94
Base C121 + 5% <i>wet-white</i>	95
Base C121 + 10% <i>wet-white</i>	96
Base C121 + 20% <i>wet-white</i>	96
Base C121 + 40% <i>wet-white</i>	98

Tabela C.2 – Valores medidos de dureza para as amostras com amido.

Amostra	Dureza
Base C121 + 20% amido	94
Base C121 + 30% amido	95
Base C121 + 40% amido	97

Tabela C.3 - Valores medidos de dureza para as amostras com casca de arroz.

Amostra	Dureza
Base C121 + 5% casca de arroz	95
Base C121 + 10% casca de arroz	95
Base C121 + 20% casca de arroz	97
Base C121 + 40% casca de arroz	98

Tabela C.4 - Valores medidos de dureza para as amostras com couro wet-blue.

Amostra	Dureza
Base C121 + 5% <i>wet-blue</i>	94
Base C121 + 10% <i>wet-blue</i>	95
Base C121 + 20% <i>wet-blue</i>	96

Anexo D- Massa volúmica

A massa volúmica é medida com o auxílio de uma balança analítica com uma agulha de suporte, um goblé de 500 mL e um densímetro de Gibitre.

Procedimento:

- Colocar o goblé com água na balança;
- Inserir a borracha na agulha de suporte e registar o seu peso no densímetro;
- Tarar a balança;
- Fazer subir o goblé com a água de modo a que a borracha fique mergulhada na água;
- Registar este valor no densímetro e automaticamente este apresenta o valor da massa volúmica.

É também possível calcular analiticamente o valor da massa volúmica, como apresentado na equação 3.

$$d(g/cm^3) = \frac{m_{amostra}}{m_{amostra} - m_{líquido deslocado}} \times d_{líquido} \quad \text{equação (3)}$$

Nas Tabelas D.1 a D.4 encontram-se todos os valores de massa volúmica registados.

Tabela D.1 – Valores registados de massa volúmica para as amostras de couro.

Amostra	massa volúmica (g/cm ³)
Base C121	1,11
Base C121 + 5% <i>wet-white</i>	1,12
Base C121 + 10% <i>wet-white</i>	1,13
Base C121 + 20% <i>wet-white</i>	1,14
Base C121 + 40% <i>wet-white</i>	1,16

Tabela D.2 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com amido.

Amostra	massa volúmica (g/cm ³)
Base C121 + 20% amido	1,10
Base C121 + 30% amido	1,12
Base C121 + 50% amido	1,15

Tabela D.3 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com casca de arroz.

Amostra	Densidade (g/cm ³)
Base C121 + 5% casca de arroz	1,11
Base C121 + 10% casca de arroz	1,12

Base C121 + 20% casca de arroz	1,13
Base C121 + 40% casca de arroz	1,14

Tabela D.4 - Valores registados de massa volúmica para as amostras com wet-blue.

Amostra	massa volúmica (g/cm ³)
Base C121 + 5% <i>wet-blue</i>	1,12
Base C121 + 10% <i>wet-blue</i>	1,13
Base C121 + 20% <i>wet-blue</i>	1,15

Anexo E- Resistência ao rasgamento

O equipamento utilizado foi o mesmo que se utilizou na determinação da tensão de rutura e alongamento. Foram cortados seis provete na direção do grão e contra o correr do grão, com a forma apresentada na Figura E.1.

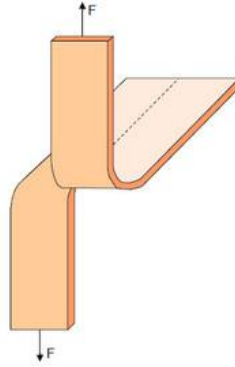


Figura E.1 – Proвете utilizado para a determinação da resistência ao rasgamento.

Na Tabela E.1 podem-se observar as condições de operação para a realização do ensaio.

Tabela E.1 - Condições do ensaio de resistência ao rasgamento.

Tipo de Garra	Manual
Velocidade (mm/min)	100
Distância entre marcas (mm)	25
Temperatura média(°C)	25

Após a realização do ensaio, o equipamento fornece o valor da força. Com esse valor, através da equação 4, é possível calcular o rasgamento.

$$\text{Rasgamento (kgf/cm)} = \frac{\text{Força (kgf)}}{\text{Espessura (cm)}} \quad \text{equação (4)}$$

Nas Tabelas E.2 a E.6 podem-se consultar todos os valores de rasgamento obtidos nas diferentes amostras.

Tabela E.2 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base C121.

Amostra	Espessura (mm)	Força (kgf)	Rasgamento (kgf/cm)	
Base C121	1	2,37	1,3	5,49
	2	2,38	1,4	5,88
	3	2,39	1,4	5,86
	4	2,47	1,4	5,67

	5	2,4	1,3	5,42
	6	2,39	1,3	5,44
	Média	-	-	5,52

Tabela E.3 – Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com couro wet-white.

Amostra		Espessura (mm)	Força (kgf)	Rasgamento (kgf/cm)
Base C121 + 5% wet-white	1	2,25	1,6	7,11
	2	2,27	1,7	7,49
	3	2,26	1,6	7,08
	4	2,29	1,6	6,99
	5	2,32	1,7	7,33
	6	2,39	1,6	6,69
	Média	-	-	7,11
Base C121 + 10% wet-white	1	2,23	1,6	7,17
	2	2,28	1,6	7,02
	3	2,24	1,7	7,59
	4	2,25	1,6	7,11
	5	2,24	1,7	7,59
	6	2,26	1,6	7,08
	Média	-	-	7,26
Base C121 + 20% wet-white	1	2,27	1,8	7,93
	2	2,29	1,9	8,30
	3	2,27	1,8	7,93
	4	2,35	2,1	8,94
	5	2,35	2	8,51
	6	2,31	2	8,66
	Média	-	-	8,38
Base C121 + 40% wet-white	1	2,62	2,9	11,07
	2	2,56	2,9	11,33
	3	2,54	2,9	11,42
	4	2,46	3,0	12,20
	5	2,48	3,1	12,50
	6	2,59	3,2	12,36
	Média	-	-	11,81

Tabela E.4 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com amido.

Amostra		Espessura (mm)	Força (kgf)	Rasgamento (kgf/cm)
Base C121 + 20% amido	1	2,33	1,2	5,15

	2	2,32	1,2	5,17
	3	2,29	1,0	4,37
	4	2,50	1,3	5,20
	5	2,41	1,2	4,98
	6	2,55	1,2	4,71
	Média	-	-	4,93
Base C121 + 30% amido	1	2,42	1,2	4,96
	2	2,53	1,4	5,53
	3	2,50	1,2	4,80
	4	2,42	1,0	4,13
	5	2,46	1	4,07
	6	2,28	0,9	3,95
	Média	-	-	4,57
Base C121 + 50% amido	1	2,31	1,0	4,33
	2	2,32	1,0	4,31
	3	2,30	1,1	4,78
	4	2,25	1,0	4,44
	5	2,28	0,9	3,95
	6	2,26	1,0	4,42
	Média	-	-	4,37

Tabela E.5 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente à base com casca de arroz.

Amostra		Espessura (mm)	Força (kgf)	Rasgamento (kgf/cm)
Base C121 + 5% casca de arroz	1	2,50	1,7	6,80
	2	2,49	1,7	6,83
	3	2,41	1,7	7,05
	4	2,40	1,7	7,08
	5	2,33	1,6	6,87
	6	2,32	1,5	6,47
	Média	-	-	6,85
Base C121 + 10% casca de arroz	1	2,47	1,7	6,88
	2	2,31	1,7	7,36
	3	2,42	1,6	6,61
	4	2,45	1,7	6,94
	5	2,31	1,8	7,79
	6	2,31	1,5	6,49
	Média	-	-	7,01
	1	2,38	1,9	7,98

Base C121 + 20% casca de arroz	2	2,35	2,0	8,51
	3	2,36	2,2	9,32
	4	2,42	2,5	10,33
	5	2,48	2,3	9,27
	6	2,40	1,9	7,92
	Média	-	-	8,89
Base C121 + 40% casca de arroz	1	2,25	2,9	12,89
	2	2,26	2,3	10,18
	3	2,32	2,6	11,21
	4	2,43	2,7	11,11
	5	2,39	3,0	12,55
	6	2,46	3,4	13,82
	Média	-	-	11,96

Tabela E.6 - Valores obtidos para o rasgamento (kgf/cm) relativamente ao wet-blue.

Amostra		Espessura (mm)	Força (kgf)	Rasgamento (kgf/cm)
Base C121 + 5% wet-blue	1	2,46	2,0	8,13
	2	2,44	2,0	8,20
	3	2,43	1,9	7,82
	4	2,36	1,7	7,20
	5	2,41	2,0	8,30
	6	2,4	1,8	7,50
	Média	-	-	7,86
Base C121 + 10% wet-blue	1	2,47	1,9	7,69
	2	2,44	2,0	8,20
	3	2,49	2,1	8,43
	4	2,47	1,9	7,69
	5	2,46	2,0	8,13
	6	2,41	1,9	7,88
	Média	-	-	8,00
Base C121 + 20% wet-blue	1	2,39	2,3	9,62
	2	2,43	2,2	9,05
	3	2,40	2,4	10,00
	4	2,51	2,2	8,76
	5	2,44	2,2	9,02
	6	2,55	2,3	9,02
	Média	-	-	9,25

Anexo F- Resistência à abrasão

Calibração:

- Em primeiro lugar a lixa deve ser aquecida, por isso, deixa-se a borracha padrão percorrer a lixa pelo menos duas vezes;
- Aspirar a lixa muito bem para que não fiquem vestígios de borracha que influenciem as análises;
- Pesar uma amostra padrão;
- Lixar uma vez e voltar a pesar.

Procedimento:

- Pesar a amostra;
- Lixar a amostra e pesar novamente;
- Fazer os cálculos apresentados na equação 5;

$$\text{Abrasão (mm}^3\text{)} = \left(\frac{0,200}{Cn}\right) \times \left(\frac{Tn \times 1000}{d}\right) \quad \text{Equação (5)}$$

- Realizar os passos anteriores até obter resultados concordantes.

Nas Tabelas F.1 a F.5 são apresentados todos os resultados relativos ao cálculo das abrasões para cada amostra.

Tabela F.1 - Valores para a abrasão (mm³) relativos à base C121.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasão (mm ³)
Borracha padrão	-	-	0,207
Base C121	1	1,500	1,308
	2	1,495	1,305
	3	1,495	1,307
	Média	-	-

Tabela F.2 – Valores para a abrasão (mm³) relativos ao couro wet-white.

Amostra	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasão (mm ³)
Borracha padrão	-	-	0,207
Base C121 + 5% wet-white	1	1,555	1,347
	2	1,563	1,347
	3	1,566	1,358
	Média	-	-
Base C121 + 10% wet-white	1	1,567	1,338
	2	1,540	1,318

	3	1,440	1,213	194
	Média	-	-	193
Base C121 + 20% <i>wet-white</i>	1	1,575	1,303	231
	2	1,577	1,315	222
	3	1,581	1,326	216
	Média	-	-	223
Base C121 + 40% <i>wet-white</i>	1	1,569	1,283	261
	2	1,553	1,260	267
	3	1,608	1,326	257
	Média	-	-	262

Tabela F.3 - Valores para a abrasão (mm³) relativos ao amido.

Amostra		Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasão (mm ³)
Base C121 + 20% amido	1	1,513	1,150	348
	2	1,502	1,138	349
	3	1,497	1,139	344
	Média	-	-	347
Base C121 + 30% amido	1	1,581	1,212	379
	2	1,586	1,179	386
	3	1,606	1,176	384
	Média	-	-	378
Base C121 + 50% amido	1	1,575	1,289	523
	2	1,553	1,269	519
	3	1,587	1,303	519
	Média	-	-	521

Tabela F.4 - Valores para a abrasão (mm³) relativos à casca de arroz.

Amostra		Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasão (mm ³)
Base C121 + 5% casca de arroz	1	1,458	1,240	188
	2	1,453	1,242	182
	3	1,464	1,254	181
	Média	-	-	184
Base C121 + 10% casca de arroz	1	1,457	1,194	225
	2	1,504	1,248	219
	3	1,504	1,244	213
	Média	-	-	219
Base C121 + 20% casca de arroz	1	1,546	1,230	268
	2	1,556	1,249	260

	3	1,531	1,217	266
	Média	-	-	265
Base C121 + 40% casca de arroz	1	1,507	1,290	403
	2	1,529	1,306	414
	3	1,497	1,279	405
	Média	-	-	407

Tabela F.5 -- Valores para a abrasão (mm³) relativos ao couro wet-blue.

Amostra		Peso inicial (g)	Peso final (g)	Abrasão (mm ³)
Base C121 + 5% wet-blue	1	1,580	1,389	176
	2	1,543	1,345	182
	3	1,591	1,403	173
	Média	-	-	177
Base C121 + 10% wet-blue	1	1,544	1,320	204
	2	1,590	1,367	203
	3	1,554	1,332	203
	Média	-	-	203
Base C121 + 20% wet-blue	1	1,536	1,284	226
	2	1,536	1,295	216
	3	1,551	1,305	221
	Média	-	-	221

Anexo G- Termogravimetria (TGA)

No presente anexo encontra-se o estudo da termogravimetria relativamente ao amido. Como a curva termogravimétrica da borracha com o amido apresentava dois níveis de perda de massa foi realizada a mesma análise só para o amido.

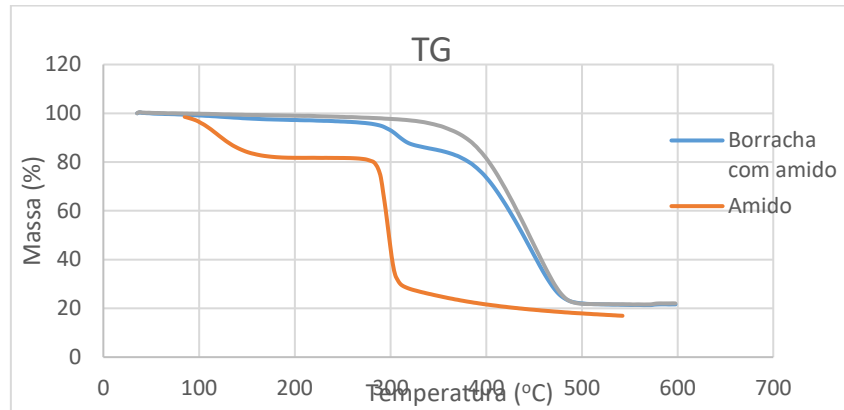


Figura G.1 – Curva termogravimétrica para comparação do amido com o amido incorporado na borracha.

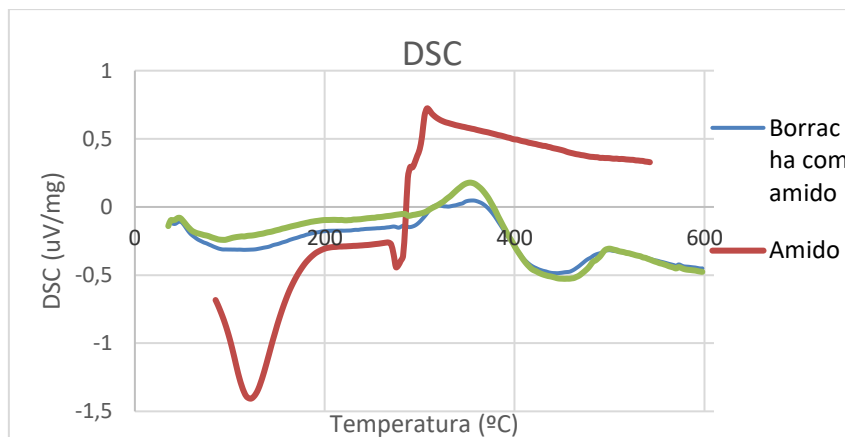


Figura G.2 – Curva de calorimetria diferencial de varrimento para comparação do amido com o amido incorporado na borracha.

Pela análise da Figura G.1 é possível concluir que a temperatura em que se inicia a perda de massa do amido é muito semelhante ao primeiro nível de perda de massa que se observa na borracha com amido incorporado. Na Figura G.2 conclui-se que a temperatura de fusão do amido é muito semelhante ao da borracha com amido incorporado.

Anexo H- Normas gerais de descarga em coletores municipais

Esta norma foi retirada das normas gerais de descarga em coletores municipais da empresa INDAQUA Matosinhos – Gestão de Águas de Matosinhos, S.A.

- pH entre 6,0 e 9,0;
- Temperatura não superior a 30°C;
- A cor não deve exceder 45 unidades da escala Pt-Co, ou ser visível após uma diluição de 1/20 com esgoto doméstico típico;
- Os sólidos grosseiros não devem ter dimensão superior a 5 centímetros;
- Concentração de sólidos suspensos totais inferior a 1000 mg/L;
- Carência química de oxigénio inferior a 2000 mg/L;
- A razão CBO₅/CQO igual ou superior a 0,25;
- Arsénio total inferior a 1,0 mg/L;
- Chumbo total inferior a 1,0 mg/L;
- Cádmio total inferior a 0,2 mg/L;
- Crómio total inferior a 2,0 mg/L;
- Crómio hexavalente inferior a 0,1 mg/L;
- Cobre total inferior a 1,0 mg/L;
- Níquel total inferior a 2,0 mg/L;
- Mercúrio total inferior a 0,05 mg/L;
- Cloro residual disponível total inferior a 1,0 mg/L;
- Cianetos totais inferiores a 0,5 mg/L;
- Sulfuretos inferiores a 0,5 mg/L;
- Óleos minerais inferiores a 15 mg/L;
- Óleos e gorduras inferiores a 15 mg/L;
- Detergentes inferior a 10 mg/L;
- Aldeídos inferiores a 2,0 mg/L;
- Fenóis inferiores a 0,5 mg/L;
- Amónia inferior a 10,0 mg/L.

Anexo I-Determinação de pH

No presente anexo é descrito o procedimento experimental para a medição do pH. As determinações realizadas seguiram os métodos descritos no *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Na Tabela I.1 encontram-se os valores lidos para o pH da amostra inicial e na Tabela I.2 os resultados para a amostra diluída.

Procedimento:

- Calibração do medidor de pH
 - Lavar o eletrodo com água desionizada;
 - Inserir uma solução com pH 7;
 - Inserir uma solução com pH 9;
- Lavar com água desionizada o eletrodo e secar muito bem;
- Introduzir o eletrodo na amostra a analisar;
- Aguardar até o resultado se manter constante.

Tabela I.1 - Valores registados para o pH.

Leituras	Valor de pH
1	8,31
2	8,35
3	8,38
4	8,29
5	8,31
6	8,28
7	8,30
Média	8,32

Tabela I.2 – Valores registados para pH relativos às amostras diluídas.

Leituras	Valor de pH	
	Sobrenadante	Precipitado
1	7,48	7,53
2	7,50	7,50
3	7,51	7,51
4	7,49	7,50
5	7,56	7,57
6	7,55	7,56
7	7,53	7,54
Média	7,52	7,53

Anexo J- Determinação de sólidos suspensos totais (SST)

Neste Anexo está descrito o procedimento experimental para a determinação de sólidos suspensos totais e os cálculos necessários. As determinações realizadas seguiram os métodos descritos no *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

- Preparação do filtro

Inserir o filtro de fibras de vidro no equipamento de filtração. Aplicar vácuo e lavar o filtro com três porções sucessivas (20 mL) de água desionizada. Continuar a sucção até toda a água ter sido removida. Secar o filtro num forno a uma temperatura ente 103 °C e 105 °C durante 1 hora. Deixar arrefecer até a temperatura ambiente num exsiccador. Pesar o filtro e registar o valor. Repetir este processo até se obter um peso com uma variação menor que 4%.

- Análise da amostra

Montar o equipamento de filtração e iniciar a sucção. Molhar o filtro com um pequeno volume de água desionizada de modo a assentar o filtro. Homogeneizar bem a amostra. Pipetar 10 mL de amostra e filtrar. No final da filtração lavar o filtro com três porções sucessivas (10 mL) de água desionizada e continuar a sucção durante 3 minutos. Remover o filtro do equipamento e secar na estufa a uma temperatura ente 103 °C e 105 °C durante 1 hora. Deixar arrefecer até a temperatura ambiente num exsiccador. Pesar o filtro e registar o valor. Repetir este processo até se obter um peso com uma variação menor de 4%.

- Cálculos

$$mg \text{ de sólidos suspensos totais/L} = \frac{(A - B) \times 1000}{V_{amostra}}$$

A - Filtro com resíduo (mg)

B - Filtro seco (mg)

V- Volume de amostra (mL)

Na Tabela J.1. encontram-se os resultados obtidos da pesagem do filtro seco, filtro com resíduo e os valores calculados para a concentração de sólidos suspensos totais relativos à amostra inicial.

Tabela J.1 - Valores obtidos para a massa do filtro seco e filtro com resíduo e valores de SST calculados.

Ensaio	Filtro seco (g)	Filtro com resíduo (g)	SST (mg/L)
--------	-----------------	------------------------	------------

1	0,0915	0,1166	2510
2	0,0898	0,1151	2530
3	0,0903	0,1149	2460
4	0,0911	0,1161	2500
		Média	2500

Na Tabela J.2. e J.3. encontram-se os resultados obtidos da pesagem do filtro seco, filtro com resíduo e os valores calculados para a concentração de sólidos suspensos totais relativos ao sobrenadante e precipitado da amostra após sere diluída.

Tabela J.2 - Valores pesados do filtro seco e filtro com resíduo e valores calculados da concentração de sólidos suspensos totais em mg/L para a amostra do sobrenadante.

Ensaio	Filtro seco (g)	Filtro com resíduo (g)	SST (mg/L)
1	0,0900	0,0982	820
2	0,0905	0,0979	740
		Média	780

Tabela J.3 - Valores pesados do filtro seco e filtro com resíduo e valores calculados da concentração de sólidos suspensos totais em mg/L para a amostra do precipitado.

Ensaio	Filtro seco (g)	Filtro com resíduo (g)	SST (mg/L)
1	0,0913	0,1012	990
2	0,0896	0,0989	930
		Média	960

Anexo K- Determinação da carência química de oxigênio (CQO)

No atual anexo é possível verificar o procedimento experimental adotado e os valores obtidos. As determinações realizadas seguiram os métodos descritos no *Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

Reagentes:

- Solução digestora (dicromato de potássio);
- Ácido sulfúrico;

Procedimento:

- Realizar o ensaio em branco e adicionar ao tubo de digestão 2,5 mL de água desionizada, 1,5 mL de solução digestora e 3,5 mL de ácido sulfúrico;
- Preparar a amostra de igual modo ao ensaio em branco substituindo a água desionizada por amostra;
- Colocar o tubo digestor no bloco de aquecimento com uma temperatura de 150 °C durante 2 horas;
- Deixar arrefecer até 120 °C e homogeneizar;
- Arrefecer até à temperatura ambiente;
- Agitar com cuidado o tubo;
- Registrar a absorvância.

Na Tabela K.1. encontram-se os valores obtidos de CQO para a amostra inicial.

Tabela K.1 - Valores obtidos de CQO (mg/L).

Amostra	CQO (mg/L)
Branco	0
Branco	0
1	6100
2	6302
3	6160
4	6290
5	6110
6	6160
7	6240
8	6124
9	6146
10	6217
Média	6185

Na Tabela K.2. encontram-se os valores obtidos para a carência química de oxigênio expressos em mg/L para a amostra após diluição.

Tabela K.2 - Valores obtidos para a carência química de oxigênio em mg/L para a amostra diluída.

Tubo	CQO (mg/L)	
	Sobrenadante	Precipitado
Branco	0	0
Branco	0	0
1	2133	2180
2	1870	2305
3	1992	2692
4	2305	2522
5	2452	2334
6	1822	2690
7	2063	2156
8	1934	2217
9	1936	2145
10	1881	2778
Média	2039	2402

Anexo L- Determinação de metais

Este parâmetro é determinado por espectrofotometria de absorção atômica e, é utilizada uma chama de ar-acetileno. O procedimento, que é descrito em seguida, é igual para todos os metais a determinar.

Os metais a serem determinados são:

- Arsénio total;
- Chumbo total;
- Cádmio total;
- Crómio total;
- Crómio hexavalente;
- Cobre total;
- Níquel total;
- Mercúrio total;
- Cloro residual disponível total.

Procedimento:

- Curva de calibração

Para cada metal devem ser preparadas pelo menos 5 soluções padrão com diferentes concentrações. A concentração que se espera encontrar na amostra deve estar inserida nesse intervalo de concentrações dos padrões. Traçar a curva de calibração (absorvância vs concentração) obtida pelos padrões preparados anteriormente. Se a curva obtida não for razoável deve-se repetir o processo até obter uma que seja satisfatória.

- Análise da amostra

Ligar o espectrofotómetro à rede de alimentação, com antecedência, e equipado com a lâmpada de cátodo do metal a analisar. Introduzir a amostra no tubo de sucção e ler os valores obtidos para de absorvância.

Anexo L.1 - Cobre

O presente anexo é um exemplo da determinação da concentração do metal cobre (Cu) na amostra.

Foram preparadas 5 soluções padrão com concentrações entre 0,5 ppm e 5 ppm. Após inserir no espectrofotómetro as soluções padrão, é possível visualizar a absorvância para cada concentração de cada padrão. Com as absorvância obtidas pelo

equipamento e com as concentrações dos padrões é possível executar a reta de calibração. Na Tabela L.1 encontram-se os valores de absorvância obtidos para cada solução padrão e na Figura L.1 está representada a curva de calibração.

Tabela L.1 - Valores registados da absorvância obtida para as soluções padrão.

Concentração (ppm)	Absorvância			Média
	1	2	3	
0,5	0,047	0,048	0,047	0,047
1	0,093	0,092	0,093	0,093
2	0,173	0,171	0,173	0,172
4	0,346	0,344	0,342	0,344
5	0,415	0,41	0,409	0,411

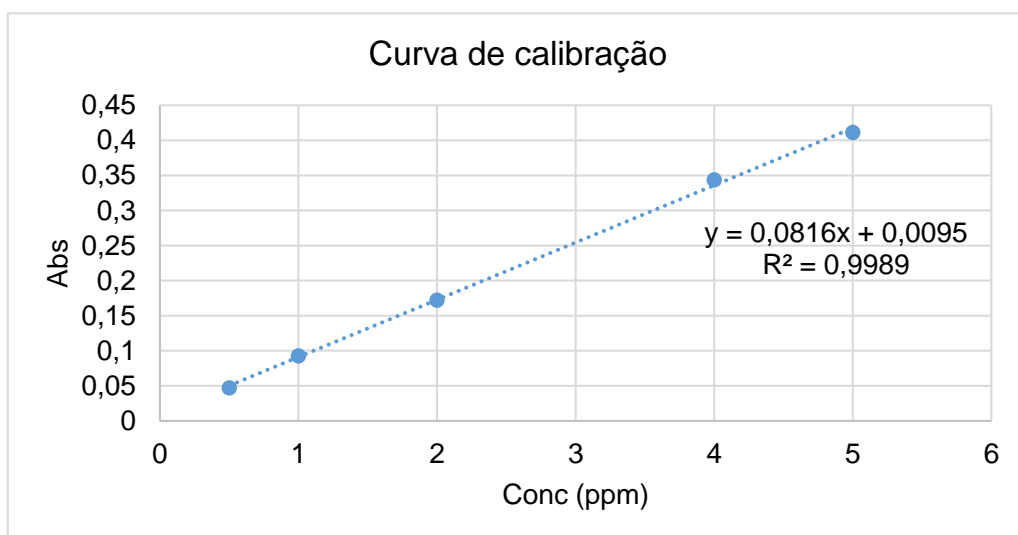


Figura L.1 – Curva de calibração (concentração vs absorvância).

Através da equação da reta de calibração, presente na Figura L.1, é possível retirar o valor da concentração da amostra.

$$y = 0,0816x + 0,0095$$

Em que y representa a absorvância e x representa a concentração, em ppm.

$$0,035 = 0,0816 * x + 0,0095 (=)$$

$$x = 0,313 \text{ ppm}$$

Tabela L.2 - Absorvância e concentração da amostra.

Ensaio	Absorvância (mg/L)	Concentração
1	0,035	0,313
2	0,047	0,460

3	0,043	0,411
Média	0,042	0,395

Anexo L.2 – Restantes metais

Os restantes metais foram analisados pelo Centro de Estudos de Águas do ISEP. Os resultados obtidos podem ser consultados na Figura L.2

IDENTIFICAÇÃO DA AMOSTRA					
A1/1720397 Resíduo de lavagem de tintas					
Classe de Amostra:	Água residual	Legislação Aplicável:	Legislação não definida		
Tipo de Amostragem:	Pontual	Efetuada por:	Cliente		
Colheita:	22/05/2017	Receção:	26/05/2017	Início da análise:	29/05/2017
Fim da análise:	23/06/2017			Emissão do Relatório:	29/06/2017
Este boletim não pode ser parcialmente reproduzido sem autorização por escrito dada pela direção do nosso Laboratório. Os resultados referem-se exclusivamente às amostras recebidas e ensaiadas. Qualquer extrapolação é da exclusiva responsabilidade do cliente.					
PARÂMETRO	Valor Obtido	Unidade	Referência do Método	Método de Ensaio	Valor de Referência
Arsénio*	< 0,02	mg/L As	SMEWW 3114 C. (CEA-PE058)	EAA - GH	N/A
Cádmio	< 0,04	mg/L Cd	SMEWW 3111 B. SMEWW 3030 E.	EAA	N/A
Chumbo	< 0,40	mg/L Pb	SMEWW 3111 B. SMEWW 3030 E	EAA	N/A
Cianetos totais	< 0,20	mg/L CN	CEA-PE031 (2014-09-08) equivalente a SMEWW 4500 CN B, C, E	Destilação/EAM	N/A
Cobre	0,50	mg/L Cu	SMEWW 3111 B. SMEWW 3030 E	EAA	N/A
Crómio	0,32	mg/L Cr	CEA-PE017 (2014-05-06) SMEWW 3030 E. CEA-PE120 (2014-09-17)	EAA	N/A
Mercúrio*	< 10	µg/L Hg	SMEWW 3112 B. (CEA-PE059)	EAA - VF	N/A
Níquel	< 0,10	mg/L Ni	SMEWW 3111 B. SMEWW 3030 E	EAA	N/A

Figura L.2 – Resultados obtidos para a concentração dos restantes metais.

Anexo M- Determinação de óleos e gorduras

Neste anexo encontra-se o procedimento experimental seguido assim como todos os resultados obtidos. Na Tabela M.1 apresentam-se os valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras para a amostra inicial.

Reagentes

- Solução de terra diatomácea (10 g/L)
- N-hexano comercial
- Ácido clorídrico concentrado (HCl)

Preparação da amostra

Antes de analisar a amostra é necessário acidificar com HCl. Para um volume de amostra de 1L deve-se adicionar 1 mL de HCl.

Análise

Colocar um funil de Buckner num kitasato de 2 litros. Após colocar o papel de filtro, passar 120 mL de suspensão de terra de diatomácea com vácuo através do funil preparado. Lavar com um litro de água desionizada e aplicar vácuo até não passar mais água. Filtrar a amostra acidificada e no fim aplicar de novo vácuo.

Embrulhar o papel de filtro noutra de forma a fazer um cartucho. Colocar o cartucho no tubo de extração, montar o soxhlet, utilizando um balão de 100 mL previamente seco e pesado. Adicionar pelo condensador o solvente necessário.

Ligar a manta de aquecimento e deixar em refluxo durante 4 horas. Desligar, deixar arrefecer, destilar o solvente, usando o banho do evaporador a 85°C. Limpar o exterior do balão, coloca-lo no exsiccador a arrefecer e pesar.

Cálculos

$$\text{óleos e gorduras (mg/L)} = \frac{(B - A)}{V} \times 1000$$

A – Peso do balão vazio (g)

B – Peso do balão após a destilação da amostra (g)

V – Volume da amostra (L)

Tabela M.1 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L.

Ensaio	Peso do balão vazio (g)	Peso do balão após destilação (g)	Óleos e gorduras (mg/L)
1	125,7607	125,7691	168
2	125,7917	125,7989	144
3	125,7713	125,7806	186
		média	166

Nas Tabelas M.2 e M.3 apresentam-se os valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras para a amostra diluída.

Tabela M.2 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L relativos ao sobrenadante.

Ensaio	Peso do balão vazio (g)	Peso do balão após destilação (g)	Óleos e gorduras (mg/L)
1	171,597	171,6	60
2	171,591	171,594	64
		média	62

Tabela M.3 - Valores obtidos para o peso do balão vazio e após a destilação e resultados obtidos do cálculo da concentração de óleos e gorduras em mg/L relativos ao precipitado.

Ensaio	Peso do balão vazio (g)	Peso do balão após destilação (g)	Óleos e gorduras (mg/L)
1	171,611	171,615	78
2	171,59	171,594	86
		média	82

Anexo N- Jar Test

No presente anexo encontra-se o procedimento para esta metodologia, assim como, todos os cálculos efetuados e todos os valores registados.

Reagentes:

- Sulfato de alumínio, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (20 mg/L);
- Hidróxido de sódio (NaOH)
- Ácido clorídrico (HCl)

Procedimento experimental:

1) Determinação do volume mínimo de coagulante

- Medir 400 mL de efluente para uma proveta e transferir para um gobelet de 1L;
- Adicionar 0,25 mL de coagulante à amostra;
- Fixar o pH de acordo com o coagulante utilizado (para o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ entre 5 e 8);
- Colocar no equipamento de *Jar Test* e agitar durante um minuto a 150 rpm;
- Logo após a agitação anterior, agitar durante 3 minutos a 20 rpm;
- Verificar se ocorreu formação de pequenos flocos visíveis a olho nu. Caso não sejam visíveis adicionar mais 0,25 mL de coagulante e repetir os passos anteriores;
- Registrar o volume de coagulante adicionado.

2) Determinação de pH ótimo

- Numerar 6 gobelets e medir 400 mL de efluente para cada um;
- Adicionar a cada gobelet o volume mínimo de coagulante determinado no ponto 1);
- Ajustar um pH diferente em cada gobelet. Esse pH deve estar inserido nos valores da gama para o sulfato de alumínio (entre 6 e 7,4);
- Colocar os gobelets no equipamento de *Jar Test* e agitar durante um minuto a 150 rpm;
- Logo após a agitação anterior, agitar durante 3 minutos a 20 rpm;
- Deixar repousar durante cerca de 15 minutos;
- Registrar o aspeto visual de cada gobelet e comparar;

- Retirar amostras do sobrenadante de cada gobelet para posterior análise de turvação, SST e CQO.

3) Determinação do volume de coagulante ótimo

- Numerar 6 gobelets e medir 400 mL de efluente para cada um;
- Adicionar a cada gobelet um volume diferente de coagulante;
- Ajustar o pH com o valor ótimo obtido no ponto 2;
- Colocar os gobelets no equipamento de *Jar Test* e agitar durante um minuto a 150 rpm;
- Logo após a agitação anterior, agitar durante 3 minutos a 20 rpm;
- Deixar repousar durante cerca de 15 minutos;
- Registrar o aspeto visual de cada gobelet e comparar;
- Retirar amostras do sobrenadante de cada gobelet para posterior análise de turvação, SST e CQO.

Anexo N.1 – Resultados obtidos

Volume mínimo de coagulante

Como referido anteriormente, foram adicionados sucessivos volumes de coagulante até ocorrer a formação de flocos visíveis. Isto ocorreu com um volume total de 0,8 mL de sulfato de alumínio.

Valor de pH ótimo

Na Tabela N.1 são apresentados todos os resultados relativos à determinação do pH ótimo.

Tabela N.1- Valores obtidos de turbidez e CQO para a determinação do pH ótimo.

	pH	Turbidez				CQO (mg/L)			
		1º	2º	3º	média	1º	2º	3º	média
A	7,9	12	8	9	9,67	265	283,6	307,7	285,43
B	6,5	4	4	4	4	236,6	253,4	250,9	246,97
C	5,59	26	27	26	26,33	263,2	227,7	271,3	254,07
D	7,13	5	6	6	5,67	210,5	187,5	182,2	193,4
E	5,97	20	21	21	20,67	278,8	225,8	310,8	271,8
F	6,9	3	4	5	4	195,2	-	233,3	214,25

Após realizar o Jar Test, visualmente selecionaram-se as amostras que obtiveram melhores resultados para a determinação dos SST.

Tabela N.2 – Determinação de SST para as amostras com pH de 7,13 e 6,5.

	Vamostra (mL)	Peso filtro seco (g)	Peso filtro+solidos (g)	SST (mg/L)
D	50	48,4844	48,4851	14
B	50	45,221	45,2213	6

Volume ótimo de coagulante

Na Tabela N.3 encontram-se os valores obtidos para a turbidez CQO com a variação do volume de coagulante.

Tabela N.3 - Valores obtidos de turbidez e CQO para a determinação do volume ótimo de coagulante.

	pH	Volume (mL)	Turbidez				CQO (mg/L)			
			1º	2º	3º	média	1º	2º	3º	média
G	6,66	0,25	>461	>461	>461	-	366,8	364,8	370,1	367,23
H	6,73	0,4	>461	>461	>461	-	389,8	389,7	387,4	388,97
I	6,72	0,8	63	63	65	63,67	257,1	267,3	255,9	260,1
J	6,56	1	43	44	44	43,67	140,3	162,9	141,1	148,1
K	6,8	2	10	10	9	9,67	456,4	462,2	452,9	457,17
L	6,71	1,5	20	18	21	19,67	204,9	200,5	207,3	204,23

Do mesmo modo que se procedeu anteriormente, com base nos resultados obtidos visualmente, apenas se realizou a determinação de SST nas amostras às quais se adicionou 1,5 e 2 mL de coagulante.

Tabela N.4 - Determinação de SST nas amostras com 1,5 e 2 mL de coagulante

	Vamostra (mL)	Peso filtro seco (g)	Peso filtro+solidos (g)	SST(mg/L)
K	50	44,6898	44,6903	10
L	50	41,1585	41,1595	20

Após a determinação do pH e volume ótimos, realizou-se o mesmo teste para uma amostra 5 vezes diluída com 15 mL de uma solução de sulfato de alumínio 100 vezes mais concentrada. Na Tabela N.5 encontram-se os resultados observados para a turbidez e CQO.

Tabela N.5 – Valores obtidos de turbidez e CQO relativos à amostra 5 vezes diluída.

	pH	Turbidez				CQO			
		1º	2º	3º	média	1º	2º	3º	média
5x	6,49	81	81	83	81,66667	359,3	386,3	377,1	374,2333

Na Tabela N.6 encontram-se os valores necessários para o cálculo dos SST e o seu valor.

Tabela N.6 – Determinação de SST na amostra 5 vezes diluída.

	Vamostra (mL)	Peso filtro seco (g)	Peso filtro+solidos (g)	SST (mg/L)
5x	25	59,406	59,408	36

Anexo O- Levantamento energético

No presente anexo encontram-se os dados recolhidos ao longo do tempo em que se realizou o levantamento energético. Estes dados dizem respeito a ensaios realizados e à produção diária de placas de borracha.

Tabela O.1 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 15 de maio de 2017.

Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	hi3	hf3	hi4	hf4	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	hi5	hf5	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
IRK1	9:18		-	-	-	-	-	11:00	1	100	1,7	24	11:46	13:11	1	100	1,4	24
UV	9:02	-	-	-	-	-	-	11:00	-		1,967		11:31	13:11	-	-	1,667	
IRK2	9:17	9:36	9:54	-	-	-	-	11:00	2	50 e 100	1,417	36	11:46	13:11	2	50 e 100	1,4	36
IRK3	9:17	9:31	9:54	-	-	-	-	11:00	2	50	1,333	24	11:46	13:11	2	100	1,4	48
IRK4	9:16	9:36	9:54	-	-	-	-	11:01	2	100	1,45	48	11:46	13:11	2	100	1,4	48
IRK5	9:17	9:34	9:54	10:07	10:19	-	-	11:01	1	100	1,2	24	11:46	13:11	1	100	1,4	24
Bomix	9:17	9:36	9:54	10:07	10:19	10:34	10:50	11:01	2	100	0,967	48	11:46	13:11	3	100	1,4	72

Tabela O.2 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 15 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp. (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Azul espaço	20	4	XL (1315x1020)	S394.97	solvente	IRK1	16:03	16:39	1	100	0,6	24
						UV	16:03	16:39	-	-	0,6	
						IRK2	16:03	16:40	2	50 e 100	0,617	36
						IRK3	16:03	16:40	2	100	0,617	48
						IRK4	16:03	16:41	2	50	0,633	24
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	16:03	16:43	4	100, 50, 100, 100	0,667	84

Tabela O.3 – Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 16 de maio de 2017

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Florida Kraft	100	3	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	8:26	9:49	-	-	1	100	1,383	24
						UV	8:15	9:49	-	-	-	-	1,567	-
						IRK2	8:26	9:41	-	-	2	50 e 100	1,25	36
						IRK3	8:26	9:41	-	-	2	100	1,25	48
						IRK4	8:26	9:42	-	-	2	50 e 100	1,267	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
Matisse Ressut	66	4	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	10:12	10:49	11:37	12:25	1	100	1,417	24
						UV	9:49	-	-	12:25	-	-	2,600	-
						IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK3	10:12	10:49	11:37	12:25	2	100	1,417	48
						IRK4	10:12	10:49	11:37	12:25	2	100	1,417	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
Matisse Portugal	20	3	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	13:09	15:42	-	-	1	100	2,55	24
	100	4		S394.97		UV	12:25	15:42	-	-	-	-	3,283	-
				S394.02		IRK2	13:09	15:42	-	-	2	50 e 100	2,55	36
				S394.14		IRK3	13:09	15:42	-	-	2	100	2,55	48
				IRK4		13:09	15:42	-	-	2	100	2,55	48	
	80	4		Bomix		13:09	15:42	-	-	5	100	2,55	120	
Matisse Mel	90	3	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	15:50	17:24	-	-	1	100	1,4	24
						UV	15:42	17:24	-	-	-	-	1,533	-

						IRK2	15:50	17:24	-	-	2	100	1,4	48
						IRK3	15:50	17:24	-	-	2	100	1,4	48
	35			S394.14		IRK4	15:50	17:24	-	-	2	100	1,4	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	15:50	17:24	-	-	5	100	1,4	120

Tabela O.4 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 17 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Lagos Rato Brilho	120	3	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	8:05	8:53	1	100	0,8	24
						UV	8:05	8:53	-	-	0,8	
						IRK2	-	-	-	-	-	-
						IRK3	8:05	8:53	2	100	0,8	48
						IRK4	8:05	8:53	2	50 e 100	0,8	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	8:05	8:53	5	100	0,8	120
Beije ribalites	60	5	Ribalite grande (1020x620)	S392.02	Solvente	IRK1	9:26	11:01	1	100	1,583	24
						UV	9:26	11:01	-	-	1,583	
						IRK2	9:26	11:01	2	100	1,583	48
	128	4				IRK3	9:26	11:01	2	50	1,583	24
						IRK4	9:26	11:01	2	50 e 100	1,583	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	9:26	11:01	5	100	1,583	120
Dali Capri Chocolate Ribalites	301	3,3	MXL (1315x550)	S394.02	Solvente	IRK1	12:19	14:45	1	100	2,433	24
						UV	12:19	14:45	-	-	2,433	
						IRK2	12:19	14:45	2	50	2,433	24
						IRK3	12:19	14:45	2	50	2,433	24
						IRK4	12:19	14:45	2	50	2,433	24
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	12:19	14:45	5	100	2,433	120
Cyclone Nirvana	102	4	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	15:40	16:39	1	100	0,9833	24
						UV	15:40	16:39	-	-	0,9833	

						IRK2	15:40	16:46	2	100	0,9833	48
						IRK3	15:40	16:46	2	100	0,9833	48
						IRK4	15:40	16:46	2	100	0,9833	48
						IRK5	-	-	-	-	-	
						Bomix	15:40	16:46	5	100	0,9833	120

Tabela O.5 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 18 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp(mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Cyclone Mist	200	4	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	8:10	10:47	1	100	2,617	24
						UV	8:10	10:47	-	-	2,617	
						IRK2	-	-	-	-	-	-
						IRK3	8:10	10:47	2	50	2,617	24
						IRK4	8:10	10:47	2	50 e 100	2,617	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-
Preto Brilho	132	3,3	MXL (1315x550)	S394.02	Solvente	IRK1	11:54	14:25	1	100	2,517	24
						UV	11:54	14:25	-	-	2,517	
						IRK2	11:54	14:25	2	50	2,517	24
	200	4	XL (1315x1020)			IRK3	11:54	14:25	2	50 e 100	2,517	36
						IRK4	11:54	14:25	2	100	2,517	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	11:54	14:25	4	100	2,517	96

Tabela O.6 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 19 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Preto polido	50	4	XL (1315x1020)	S394.02	solvente	IRK1	8:10	8:41	-	-	1	100	0,517	24
						UV	8:10	8:41	-	-	-	-	0,517	
						IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK3	8:10	8:41	-	-	2	100	0,517	48
						IRK4	8:10	8:41	-	-	2	100	0,517	48
						IRK5	8:10	8:41	-	-	1	50	0,517	12
						Bomix	8:10	8:41	-	-	4	100	0,517	96
Veludo Natural	600	3	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	9:18	10:55	11:33	15:05	1	100	5,15	24
						UV	8:41	10:55	11:33	15:05	-	-	5,817	
						IRK2	9:18	10:55	11:33	15:05	2	100	5,15	48
	400			S394.97		IRK3	9:18	10:55	11:33	15:05	2	100	5,15	48
						IRK4	9:18	10:55	11:33	15:05	2	100	5,15	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	9:18	10:55	11:33	15:05	4	100	5,15	96

Tabela O.7 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 22 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Mulato Extramate	40	3	XL (1315x1020)	S392.14	Solvente	IRK1	11:50	16:05	1	100	4,25	24
						UV	11:50	16:05	-	-	4,25	
	40	5		S392.14		IRK2	13:08	14:33	2	50	1,417	24
						IRK3	11:55	16:06	2	100	4,183	48
	221	3		S394.14		IRK4	-	-	-	-	-	-
						IRK5	-	-	-	-	-	-

	450	4		S392.14		Bomix	11:55	16:08	4	100	4,217	96
--	-----	---	--	---------	--	-------	-------	-------	---	-----	-------	----

Tabela O.8 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados realizado no dia 23 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL(mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	tempo (h)	lâmpadas	hi2	hf2	tempo (h)	lâmpadas	hi3	hf3	tempo (h)	lâmpadas					
Veludo Fog	62	4	XL (1315x1020)	S392.02	Água	IRK1	9:02	11:16	2,233	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
						UV	9:01	11:16	2,25		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
						IRK2	9:01	11:16	2,25	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK3	9:02	10:34	1,533	24	10:34	11:16	0,7	48	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK4	9:02	11:16	2,233	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK5	9:22	11:16	1,9	24	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Veludo Fog	88	3	XL (1315x1020)	S394.02	Água	Bomix	9:05	11:16	2,183	96	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
						IRK1	11:53	12:55	1,033	24	-	-	-	-	13:15	14:50	1,583	24					
						UV	11:53	12:55	1,033		-	-	-	-	13h15	14:10	1,583						
						IRK2	11:53	12:20	0,45	48	12:20	12:55	0,583	24	13:15	14:50	1,583	48					
						IRK3	11:53	12:55	1,033	36	-	-	-	-	13:15	14:50	1,583	24					
						IRK4	11:53	12:55	1,033	48	-	-	-	-	13:15	14:50	1,583	24					
Antílope Granola	101	5	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK5	12	12:55	0,917	24	-	-	-	-	13:15	14:50	1,583	24					
						Bomix	12	12:55	0,917	96	-	-	-	-	13:15	14:50	1,583	96					
						IRK1	16:23	16:39	-	-	16:50	17:47	1,217	24	-	-	-	-					
						UV	15:10	-	-	-	-	17:47	2,617	-	-	-	-	-					
						IRK2	16:23	16:39	-	-	16:50	17:47	1,217	48	-	-	-	-					
						IRK3	16:23	16:39	-	-	16:50	17:47	1,217	48	-	-	-	-					
Antílope Granola	101	5	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK4	16:23	16:39	-	-	16:50	17:47	1,217	48	-	-	-	-					
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Antílope Granola	101	5	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	Bomix	16:23	16:39	-	-	16:50	17:47	1,217	96	-	-	-	-					
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					

Tabela O.9 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 24 de maio de 2017.

Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	hi3	hf3	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
IRK1	8:30	8:44	8:56	-	-	-	-	-	-	13:32	1	100	4,6	24
UV	8:15	-	-	-	-	-	-	-	-	13:32	-	-	5,283	
IRK2	8:30	8:44	8:56	-	-	-	-	-	-	13:32	2	50 e 100	4,6	36
IRK3	8:30	8:44	8:56	11:13	2	100	2,517	48	11:13	13:32	2	50	2,317	24
IRK4	8:30	8:44	8:56	-	-	-	-	-	-	13:32	1	100	4,6	24
IRK5	8:30	8:44	8:56	11:35	2	50	2,883	24	11:35	13:32	1	100	1,95	24
Bomix	8:30	8:44	8:56	-	-	-	-	-	-	13:32	2	100	4,6	48

Tabela O.10 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 24 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas				
Castanho brilho	20	4	MXL (1315x550)	S394.14	Solvente	IRK1	14:26	15:24	1	100	0,967	24	-	-	-	-	-	-	-			
						UV	14:23	15:24	-	-	1,017	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK3	14:23	14:56	2	50	0,55	24	14:56	15:24	2	50 e 100	0,467	36				
						IRK4	14:23	15:24	2	50	1,05	24	-	-	-	-	-	-				
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
						Bomix	14:23	15:02	4	100	0,65	96	15:02	15:24	3	100	0,367	72				
Preto brilho	66	4	MXL+super (1315x530)	S392.02	Solvente	IRK1	15:24	16:46	-	-	-	-	16:50	17:15	1	100	1,783	24				
						UV	15:24	-	-	-	-	-	-	17:15	-	-	1,85					
	46	3,5		S394.02		IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						

		XLD (1315x1020)		IRK3	15:24	16:48	-	-	-	-	16:50	17:15	2	50 e 100	1,817	36
149	3	XLD (1315x1020)	S394.02	IRK4	15:24	16:48	-	-	-	-	16:50	17:15	2	50	1,817	24
				IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
				Bomix	15:24	16:48	-	-	-	-	16:50	17:15	3	100	1,817	72

Tabela O.11 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 25 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Dali Açafão	25	4	XL (1315x1020)	S392.02	Água	IRK1	8:16	9:54	-	-	1	100	1,633	24
						UV	8:16	9:54	-	-	-	-	1,633	-
						IRK2	8:16	9:54	-	-	2	50 e 100	1,633	36
						IRK3	8:16	9:54	-	-	2	50 e 100	1,633	36
						IRK4	8:16	9:54	-	-	2	50 e 100	1,633	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	8:16	9:54	-	-	4	100	1,633	96
Antílope fly	400	3	XL (1315x1020)	S396.02	Água	IRK1	10:40	10:51	11:31	14:56	1	100	3,417	24
						UV	9:54	10:51	11:31	14:56	-	-	3,417	-
						IRK2	10:40	10:51	11:31	14:56	-	50 e 100	3,417	36
						IRK3	10:40	10:51	11:31	14:56	2	50 e 100	3,417	36
						IRK4	10:40	10:51	11:31	14:56	2	50 e 100	3,417	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	10:40	10:51	11:31	14:56	4	100	3,417	96
Veludo champanhe	63	4	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	16:06	16:24	16:40	18:02	1	100	1,667	24
						UV	14:56	-	-	18:02	-	-	1,667	-
						IRK2	16:06	16:24	16:40	18:02	2	100	1,667	48

150	S392.97	IRK3	16:06	16:24	16:40	18:02	2	100	1,667	48
		IRK4	16:06	16:24	16:40	18:02	2	100	1,667	48
		IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
		Bomix	16:06	16:24	16:40	18:02	4	100	1,667	96

Tabela O.12 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 26 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	hi3	hf3	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Ruf areia	620	3	XL (1315x1020)	S396.02	Agua	IRK1	8:17	11:01	11:33	12:33	12:39	12:48	1	100	3,8	24
						UV	8:17	11:01	11:33	12:33	12:39	12:48	-	-	3,8	
						IRK2	8:17	11:01	11:33	12:33	12:39	12:48	2	50 e 100	3,8	36
						IRK3	8:17	11:01	11:33	12:33	12:39	12:48	2	50 e 100	3,8	36
						IRK4	8:17	11:01	11:33	12:33	12:39	12:48	2	100	3,8	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Preto Satiny	56	3,5	XL (1315x1020)	S394.02	Agua	IRK1	13:33	15:01	-	-	-	-	1	100	1,467	24
						UV	13:33	15:01	-	-	-	-	-	-	1,467	
						IRK2	13:33	15:01	-	-	-	-	2	100	1,467	48
	155	4				IRK3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK4	13:33	15:01	-	-	-	-	2	100	1,467	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	13:33	15:01	-	-	-	-	3	100	1,467	72						

Tabela O.13 - - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 29 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	hi3	hf3	hi4	hf4	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Veludo Fog	100	3	XL (1315x1020)	S394.02	Água	IRK1	8:22	8:40	10:05	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	1	100	5,333	24
						UV	8:16	8:40	10:05	-	-	-	-	16:47	-	-	6,7	
						IRK2	8:22	8:40	10:25	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	2	100	5,333	48
						IRK3	8:22	8:40	10:25	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	2	50	5,333	24
	100	4		S392.02		IRK4	8:25	8:40	10:25	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	2	100	5,333	48
						IRK5	8:25	8:40	10:25	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	1	100	5,333	24
						Bomix	8:25	8:40	10:25	12:20	12:30	12:40	14:10	16:47	4	100	5,333	96

Tabela O.14 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 30 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Veludo champanhe	100	3	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	9:17	10:47	1	100	1,5	24
						UV	9:01	10:47	-	-	1,7667	
						IRK2	9:13	10:47	2	100	1,5667	48
						IRK3	9:13	10:47	2	100	1,5667	48
						IRK4	9:13	10:47	2	50 e 100	1,5667	36
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	9:13	10:47	4	100	1,5667	96
Antílope canela	160	4	XL (1315x1020)	S392.97	Solvente	IRK1	-	-	-	-	-	-
						UV	12:10	13:52	-	-	1,7	-
						IRK2	12:12	13:52	2	100	1,7	48

						IRK3	12:12	13:52	2	100	1,7	48
						IRK4	12:12	13:52	2	100	1,7	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	12:12	13:52	5	100	1,7	120
Hindy flash	20	3	XL (1315x1020)	S394.14	Solvente	IRK1	14:50	15:14	1	100	0,4	24
						UV	14:50	15:14	-	-	0,4	-
						IRK2	14:50	15:14	2	100	0,4	48
						IRK3	14:50	15:14	2	100	0,4	48
						IRK4	14:50	15:14	2	100	0,4	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	14:50	15:14	5	100	0,4	120

Tabela O.15 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 31 de maio de 2017.

Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	hi3	hf3	tempo (h)	lâmpadas	hi4	hf4	hi5	hf5	tempo (h)	lâmpadas	hi6	hf6	tempo (h)	lâmpadas
IRK1	08:31	-	-	-	-	-	-	-	-	09:57	10:23	10:40	-	-	11:45	12:28	2,433333	24
UV	08:30	-	-	-	-	-	-	-	-	09:57	10:23	10:40	-	-	11:45	12:28	2,45	
IRK2	08:31	-	-	-	-	-	-	-	-	09:57	10:23	10:40	-	-	11:45	12:28	2,433333	36
IRK3	08:31	-	-	-	-	-	-	-	-	09:57	10:23	10:40	-	-	11:45	12:28	2,433333	48
IRK4	08:31	09:01	09:10	09:16	09:20	09:30	0,767	24	09:36	09:57	10:23	10:40	-	-	11:45	12:28	1,35	36
IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	08:31	08:43	09:01	09:05	09:16	-	-	-	-	09:57	10:23	10:40	1,233	72	11:56	12:28	0,533333	120

Tabela O.16 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 31 de maio de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Hindy flash	100	4	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK1	14:59	15:45	1	100	0,7667	24
						UV	14:59	15:45	-	-	0,7667	-
						IRK2	14:59	15:45	2	100	0,7667	48
						IRK3	14:59	15:45	2	100	0,7667	48
						IRK4	14:59	15:45	2	100	0,7667	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	15:05	15:45	4	100	0,6667	96

Tabela O.17 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 1 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	
Cyclone mist	100	4	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	8:14	9:50	-	-	-	-	-	-	-	1	100	1,6	24
						UV	8:14	9:50	-	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	
						IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK3	8:14	9:50	-	-	-	-	-	-	2	100	1,6	48	
						IRK4	8:14	9:50	-	-	-	-	-	-	2	100	1,6	48	
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						Bomix	8:14	9:50	-	-	-	-	-	-	4	100	1,6	96	
Sandy	200	3	XL (1315x1020)	S314.95	Água	IRK1	10:38	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	1	100	1,533	24	
						UV	9:50	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	-	-	1,533	-	
						IRK2	10:38	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	2	100	1,533	48	
						IRK3	10:38	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	2	100	1,533	48	

						IRK4	10:38	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	2	100	1,533	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	10:38	10:58	-	-	-	-	11:30	12:42	4	100	1,533	96
Preto Onyx	110	3	XL (1315x1020)	S314.02	S396.02	IRK1	13:15	16:12	1	100	2,95	24	-	-	-	-	-	-
						UV	13:15	16:12	-	-	2,95	-	-	-	-	-	-	
						IRK2	13:15	16:12	2	100	2,95	48	-	-	-	-	-	
	IRK3	13:15				16:12	2	100	2,95	48	-	-	-	-	-			
	IRK4	13:15				16:12	2	100	2,95	48	-	-	-	-	-			
	107	3				IRK5	13:15	14:15	1	100	1	24	14:15	16:15	1	50	2	12
						Bomix	13:15	16:15	5	100	2,95	120	-	-	-	-	-	

Tabela O.18 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 2 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Preto Satiny	217	3	XL (1315x1020)	S396.02	Agua	IRK1	7:50	9:18	1	100	1,4667	24
						UV	7:50	9:18	-	-	1,4667	
						IRK2	7:50	9:18	2	50 e 100	1,4667	36
						IRK3	7:50	9:18	2	100	1,4667	48
						IRK4	7:50	9:18	2	50	1,4667	24
						IRK5	7:50	9:18	1	100	1,4667	24
						Bomix	7:50	9:18	2	100	1,4667	48
Ruf areia	211	3	XL (1315x1020)	S396.97	Agua	IRK1	11:41	13:20	1	100	1,65	24
						UV	11:41	13:20	-	-	1,65	
						IRK2	11:41	13:20	2	50 e 100	1,65	36
						IRK3	11:41	13:20	2	100	1,65	48
						IRK4	11:41	13:20	2	100	1,65	48

						IRK5	-	-	-	-	-	-
						Bomix	11:41	13:20	4	100	1,65	96
Preto pomiciato	150	4	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK1	14	15:53	1	100	1,883	24
						UV	14	15:53	-	-	1,883	-
						IRK2	-	-	-	-	-	-
	76	5				IRK3	14	15:53	2	100	1,883	48
						IRK4	-	-	-	-	-	-
						IRK5	-	-	-	-	-	-
	101	4				Bomix	14	15:53	5	100	1,883	120

Tabela O.19 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 6 de junho de 2017.

Equipamento	hi1	hf1	tempo (h)	lâmpadas	hi2	hf2	tempo (h)	lâmpadas	hi3	hf3	hi4	hf4	hi5	hf5	hi6	Hf6	Hi7	Hf7	tempo (h)	lâmpadas
IRK1	8:28	-	-	-	-	-			-	-	-	9:33	9:42	-	-	10:59	11:32	13:25	4,25	24
UV	8:19	-	-	-	-	-			-	-	-	9:33	9:42	-	-	10:59	11:34	13:25	4,4	
IRK2	8:28	-	-	-	-	-			-	-	-	9:33	9:42	-	-	10:59	11:34	13:25	4,25	48
IRK3	8:28	-	-	-	-	-			-	-	-	9:33	9:42	-	-	10:59	11:34	13:25	4,25	48
IRK4	8:28	8:40	0,2	48	8:40	8:46	0,1	12	8:46	9:20	9:22	9:33	9:45	9:46	9:53	10:59	11:34	13:25	2,75	24
IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	8:40	-	-	-	-	-	-	-	-	8:53	8:55	9:28	9:54	-	-	10:59	11:40	13:25	2,6	72

Tabela O.20 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 6 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Antílope creme	100	4	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK1	14:30	16:27	1	100	1,95	24
						UV	14:30	16:30	-	-	1,95	-
						IRK2	14:30	16:30	2	100	1,95	48
						IRK3	14:30	16:30	2	100	1,95	48
						IRK4	14:30	16:30	2	50 e 100	1,95	36
						IRK5	14:30	16:30	1	50	1,95	12
						Bomix	14:30	16:30	5	100	1,95	120

Tabela O.21 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os ensaios realizados no dia 7 de junho de 2017.

Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	hi3	hf3	hi4	hf4	hi5	hf5	tempo (h)	lâmpadas	hi6	hf6	tempo (h)	lâmpadas	hi7	hf7	tempo (h)	lâmpadas
IRK1	8:15	-	-	9:19	9:53	-	-	10:59	11:04	11:12	-	-	12:15	-	-	-	-	12:45	2,8	24
UV	8:20	-	-	-	-	-	-	10:59	11:04	11:12	-	-	12:15	-	-	-	-	12:45	3,283	
IRK2	8:20	-	-	9:19	9:53	-	-	10:59	11:04	11:12	-	-	12:15	-	-	-	-	12:45	2,8	48
IRK3	8:20	-	-	9:19	9:53	-	-	10:59	11:04	11:12	-	-	12:15	-	-	-	-	12:45	2,8	48
IRK4	8:20	8:34	8:40	9:19	9:53	10:23	10:28	10:59	11:04	11:12	2,033	24	12:15	-	-	-	-	12:45	0,5	48
IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	8:20	-	-	9:19	9:53	-	-	10:59	11:04	11:12	2,217	72	12:15	12:25	0,1667	96	12:25	12:45	0,333	72

Tabela O.22 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 7 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas					
Castanho Onyx	100	3	XL (1315x1020)	S394.14	Água	IRK1	13:40	14:53	1	100	1,217	24	-	-	-	-	-	-	-				
						UV	13:40	14:53	-	-	1,217	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
						IRK2	13:40	14:53	2	50 e 100	1,217	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK3	13:40	14:53	2	50 e 100	1,217	36	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK4	13:40	14:53	2	100	1,217	48	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	13:40	14:53	3	100	1,217	72	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-						
Preto Sumi	52	4	MXL (1315x550)	S394.02	Solvente	IRK1	15:25	15:54	1	100	0,483	24	-	-	-	-	-	-	-				
						UV	14:53	15:54	-	-	1,017	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
						IRK2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
						IRK3	15:25	15:34	2	50 e 100	0,15	36	15:34	15:54	2	100	0,333	48					
						IRK4	15:25	15:54	2	50	0,483	24	-	-	-	-							
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Bomix	15:25	15:36	3	100	0,183	72	15:36	15:54	4	100	0,3	96											

Tabela O.23 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 8 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Azul ferrete	77	5	XL (1315x1020)	S394.02	Solvente	IRK1	7:35	10:10			1	100	2,583	24
						UV	7:35	10:10			-	-	2,583	-
						IRK2	7:35	10:10			2	100	2,583	48
	26			S394.14		IRK3	7:35	10:10			2	100	2,583	48
						IRK4	7:35	10:10			2	100	2,583	48
						IRK5	-	-			-	-	-	-
Bomix	7:35	10:10			4	100	2,583	96						
Veludo Sahara	400	3	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	10:36	10:58	11:30	15:35	1	100	4,45	24
						UV	10:10	10:58	11:30	15:35	-	-	4,883	
	400	3		S394.02		IRK2	10:36	10:58	11:30	15:35	2	50 e 100	4,45	36
						IRK3	10:36	10:58	11:30	15:35	2	100	4,45	48
	62	4		S392.97		IRK4	10:36	10:58	11:30	15:35	2	50	4,45	24
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
						Bomix	10:36	10:58	11:30	15:35	5	100	4,45	120

Tabela O.24 - Valores registados do número de cassetes, percentagem de utilização, número de lâmpadas e número de horas que os equipamentos permaneceram ligados durante os acabamentos realizados no dia 9 de junho de 2017.

Acabamento	Nº placas	Esp (mm)	CxL (mm)	Formula da borracha	Tinta	Equipamento	hi1	hf1	hi2	hf2	Nº cassetes	%	tempo (h)	lâmpadas
Expo	600	3	XL (1315x1020)	S394.97	Solvente	IRK1	8:00	10:55	11:31	13:10	1	100	4,567	24
						UV	7:47	10:55	11:31	13:10	-	-	4,783	-
	35	3		S392.02		IRK2	8:00	10:55	11:31	13:10	2	50 e 100	4,567	36
						IRK3	8:00	10:55	11:31	13:10	2	100	4,567	48
	35	5		S392.02		IRK4	8:00	10:55	11:31	13:10	2	100	4,567	48
						IRK5	-	-	-	-	-	-	-	-
Bomix	8	10:55	11:31	13:10	4	100	4,567	96						
Sol polido gofrado	20	4	XL (1315x1020)	S392.02	Solvente	IRK1	14:05	15:20			1	100	1,25	24
						UV	14:00	15:20			-	-	1,333	-
						IRK2	-	-			-	-	-	-
	74	3		S394.97		IRK3	14:05	15:20			2	100	1,25	48
						IRK4	14:05	15:20			2	100	1,25	48
						IRK5	14:05	15:20			1	50	1,25	12
						Bomix	14:05	15:20			4	100	1,25	96

Anexo O.1 - Determinação de custos

No presente Anexo encontram-se todos os cálculos necessários para o cálculo do custo de uma placa em cada acabamento, comparando os acabamentos de base aquosa com os de base solvente, e o custo por mês.

- Exemplo de cálculo dos custos energéticos por placa em cada acabamento

Como exemplo de cálculo foi selecionado o dia 15 de maio de 2017, mais concretamente para o acabamento Azul espaço. O preço do kW.h fornecido pela EDP é de 0,1035 €/kW.h. Os restantes dados necessários para este cálculo encontram-se no Anexo O.

$$\text{Custo}(\text{€/placa}) = \frac{\text{Potencia nominal (kW)} \times n^{\circ} \text{ horas (h)} \times \text{preço (€/kW.h)}}{n^{\circ} \text{ placas}}$$
$$= \frac{[(0,6 \times 24) + (0,6 \times 11,35) + (0,617 \times 36) + (0,617 \times 48) + (0,633 \times 24) + (0,667 \times 84)] \times 0,1035}{20}$$
$$\text{Custo} = 0,746 \text{ €/placa}$$

- Exemplo de cálculo dos custos energéticos por mês

Foram escolhidos os dados do dia 22 de maio de 2017 para efeitos de cálculo. Como já referido anteriormente o preço do kW.h fornecido pela EDP é de 0,1035 €/kW.h. Primeiramente foram calculados os custos energéticos em cada dia e calculada a média para determinar os custos mensais.

$$\text{Custo}(\text{€/dia}) = \text{Potencia nominal (kW)} \times n^{\circ} \text{ horas} \left(\frac{h}{\text{dia}} \right) \times \text{preço (€/kW.h)}$$
$$\text{Custo} = [(4,25 \times 24) + (4,25 \times 11,35) + (1,417 \times 24) + (4,183 \times 48) + (4,217 \times 96)] \times 0,1035$$
$$\text{Custo} = 81,75 \text{ €/dia}$$

Assumindo que um mês corresponde a 22 dias de trabalho é possível calcular o custo mensal.

$$\text{Custo}(\text{€/mês}) = 81,75 \times 22 = 1798,5$$

Para os restantes dias foi calculado o custo do mesmo modo. No final foi calculada uma média desses valores.

- Valores calculados para os custos

Tabela O.25 – Custo por placa para acabamentos de base solvente em euros.

Acabamento	Custo por placa (€)	Acabamento	Custo por placa (€)
Azul espaço	0,746	Mulato Extramate	0,109
Florida Kraft	0,366	Antílope granola	0,360
Matisse Ressut	0,579	Castanho brilho	0,925
Matisse Portugal	0,307	Veludo Champanhe	0,325
Matisse mel	0,348	Antílope canela	0,303
Lagos rato brilho	0,165	Hindy flash	0,414
Bege ribalites	0,230	Preto pomiciato	0,121
Dali chocolate ribalites	0,190	Antílope creme	0,604
Cyclone nirvana	0,299	Preto sumi	0,195
Cyclone mist	0,318	Azul ferrete	0,715
Preto brilho	0,154	Veludo sahara	0,141
Preto polido	0,256	Expo	0,186
Veludo Natural	0,148	Sol polido gofrado	0,330

Tabela O.26 - Custo por placa para acabamentos de base aquosa em euros.

Acabamento	Custo por placa (€)	Acabamento	Custo por placa (€)
Veludo fog	0,833	Preto satiny	0,148
Dali açafão	1,618	Sandy	0,218
Antílope fly	0,212	Preto onyx	0,444
Ruf areia	0,186	Castanho onyx	0,286

Tabela O.27 – Custo por dia e por mês em euros.

Dia	Custo médio por dia	Custo por mês
15	83,50	1837,19
16	195,07	4291,60

17	150,70	3315,38
18	114,17	2511,68
19	160,35	3527,72
22	81,75	1798,46
23	163,96	3607,08
24	149,24	3283,21
25	172,60	3797,20
26	129,72	2853,94
29	153,59	3379,17
30	103,61	2279,47
31	73,68	1621,02
1	177,71	3909,71
2	117,30	2580,64
6	145,69	3205,27
7	105,61	2323,48
8	195,42	4299,31
9	155,79	3427,40
Média	138,39	3044,68