

Diana Patrícia Pereira Santos

# CONTROLO DA QUALIDADE E AMBIENTE NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

## REAPROVEITAMENTO DE ÁGUA E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS

Mestrado em Química

Departamento de Química

FCTUC

Setembro de 2016



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



Diana Patrícia Pereira Santos

# **CONTROLO DA QUALIDADE E AMBIENTE NA INDÚSTRIA AUTOMÓVEL**

**REAPROVEITAMENTO DE ÁGUA E VALORIZAÇÃO ENERGÉTICA DE RESÍDUOS**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química  
Área de especialização em Controlo de Qualidade e Ambiente**

**Orientação do Professor Doutor Jorge Luís Gabriel Ferreira da Silva Costa Pereira**

**Orientação externa do Engenheiro Pedro Miguel Batista Santos**

**Setembro de 2016**

**Universidade de Coimbra**





*O impossível existe até quando alguém duvide dele e prove o contrário.*

*Albert Einstein*

# Agradecimentos

O presente projeto é fruto da colaboração e da influência de muitas pessoas, como tal gostaria de expressar o meu agradecimento a todos que de um modo indireto ou direto me ajudaram.

Ao longo destes seis anos como estudante Universitária aprendi bastante, mas considero que este último ano foi o mais gratificante. Para além de contactar com o mundo real do trabalhador, conheci pessoas que levo comigo para a vida, a acrescentar à lista fantástica de pessoas que Coimbra me deu.

Em primeiro lugar quero agradecer à Dr.<sup>a</sup> Célia Delgado, por toda a amabilidade que demonstrou desde o início quer por contacto de email, quer pessoalmente. Agradeço-lhe toda a atenção prestada e a oportunidade de estagiar nas instalações da CIE Plasfil - Plásticos da Figueira, SA.

Como não poderia deixar de ser, quero agradecer também ao Eng. Gonçalo Tomé, pela dedicação e vontade de fazer mais pelo desenvolvimento, modernização e gestão da Plasfil e pela oportunidade que me deu. Não esqueço também todos os seus ensinamentos quer a nível da química e outros, quer musical.

Agradeço agora ao meu orientador externo, Eng.º Pedro Santos, por me ter ajudado em tudo o que foi possível, pela sua disponibilidade na orientação deste projeto. Foi muito importante todo o seu sentido crítico aliado a um empenho contínuo para que este projeto fosse realizado com a qualidade desejada.

Ao Professor Dr. Jorge Costa Pereira agradeço pela condução pedagógica e profissional deste estágio, pela sua disponibilidade, por todo o apoio prestado e por todo o conhecimento transmitido essencial na minha formação profissional e pessoal.

Também quero agradecer à Andreia Romeiro, pela oportunidade que me deu em trabalhar com ela, e por todos os seus ensinamentos nas mais variadas áreas da química, e porque sem ela, a parte prática deste trabalho teria ficado incompleta.

O meu próximo agradecimento vai para todos os colaboradores da Plasfil no geral. É certo que ao longo de toda esta caminhada houve quem se destacou, mas todos contribuíram para este produto final.

Agradeço assim à Luísa Carvalho por toda a atenção prestada, ensinamento, encorajamento, apoio incondicional e dedicação. Foste sem dúvida das pessoas que mais me marcou neste estágio pela positiva, e uma das aprendizagens que levo tua é: que a vida pode dar muitas voltas, mas com trabalho e dedicação tudo se consegue. Obrigada!

Ao João Mendes, expresso a minha gratidão pelo apoio, partilha de conhecimentos e disponibilidade desde o início desta tarefa.

A todo o pessoal da Qualidade agradeço por todas as tarefas que me propuseram, por todos os ensinamentos, por toda a alegria, trabalho, convivência e bem-estar. Em especial, agradeço à Cláudia Esteves pela ajuda preciosa neste meu projeto. Sem toda a tua ajuda, simpatia e força de trabalho, tudo isto teria sido impraticável. Vocês são incríveis e desejo-vos toda a sorte do mundo! Obrigada por me acolherem tão bem. A ti, Joel Fonseca, também te devo um agradecimento maior, uma vez que me auxiliaste sempre que podias, e me ajudaste a nunca desistir. Químico que é químico, pode ir ao fundo, mas depressa se levanta! Adorei todos os nossos almoços de sexta-feira, e tenho a certeza que vou levar um bocadinho de cada um de vocês na minha vida.

A todos os outros colaboradores da Plasfil, sem esquecer o departamento de informática que me prestou imenso auxílio, o meu enorme obrigado por todos os ensinamentos, paciência, apoio, pela amizade e por todos os momentos de descontração que me foram proporcionados. Por falar em descontração, obrigada a ti Valdemar Costa, por me fazeres rir e por esse teu “feeling” de que tudo vai dar certo. Não me vou esquecer nunca do teu “greetings and salutations”. Agradeço também a todas as pessoas que me deram boleia ao longo deste ano. Foram todos compreensíveis comigo e só me resta agradecer. À Fátima, ao Carlos e às miúdas por perceberem o meu sacrifício diário e me emprestarem casa provisória perto da fábrica nos últimos meses.

Passo agora a agradecer a todas as pessoas que Coimbra me proporcionou. Foram seis anos na mesma Residência, e a vocês todas, sem esquecer a D. Isabel agradeço do fundo do coração todas as risadas, choros, almoços e jantares, convivências, espírito de equipa, tudo! Foi a minha segunda casa, e agora que tudo isto está a terminar, já sinto um mar de saudades. A ti também, Ana Marcella, querida colega de quarto. Obrigada por todos os momentos bem passados, desabafos, gargalhadas, e por teres feito os meus dias mais leves assim que chegava a casa até meados de maio.

A Universidade de facto é uma grande escola, foram muitos os professores e funcionários a quem eu tenho de agradecer, mas o meu sincero e forte abraço vai para todos aqueles que desde o início desta etapa nunca me abandonaram e sempre me deram força para ir mais além. Vocês, os “fixes”, e família de praxe, foi com todos vocês que ouvi isto “Levo, na memória, risos, prantos, histórias, coisas que não esqueço. Peço só poder voltar”. A todos vocês OBRIGADA! Também não posso deixar de agradecer a todos os meus amigos de infância que são um pilar e um refúgio para mim. São vocês que estão lá ao fim de semana para animar, conversar e distrair de toda a semana de trabalho. São vocês que por mais que os anos passem, continuamos bons amigos. Obrigada por me fazerem feliz e por

acreditarem que chego mais longe sempre, basta crer. A ti, Eduarda Silva, por todas as nossas aventuras e risadas. Foste e serás sempre importante!

A ti, Inês Patrícia, pela tua ajuda preciosa na bela capa deste trabalho. Por toda a tua amizade e irmandade. Só te posso estar grata por tudo o que fazes por mim.

Por último, mas não menos importante, um gigante agradecimento a toda a minha família. Sem ela nada seria possível. Tu, Mãe, estás sempre presente a lutar em conjunto comigo. Tu, Mãe, nunca me deixas desistir nem baixar os braços. Tu, Mãe, és a pessoa mais importante na minha vida, e a ti te dedico este meu trabalho. És sem dúvida aquela pessoa que merece tudo, porque tudo o que podes já tu me dás! Pai, obrigada pela compreensão e pelos teus dotes de mecânica. Foram muito importantes na minha aprendizagem neste estágio. Avós, a vocês também dedico esta vitória. A vida quis que já não estivessem presentes nesta minha etapa da vida, mas eu sinto que onde quer que estejam estão a lutar para o meu sucesso. Sinto a vossa falta. Bife, nome carinhoso pelo qual nos tratamos mana, obrigada por estares sempre presente na minha vida, e por caminhares ao meu lado. Juntas somos mais fortes. Foi um ano comprido, estagiámos ambas longe da família, mas por mais obstáculos que isso pudesse ter, nós somos resistentes, temos uma à outra e vencemos.

A todos vós, muito obrigada.

# Resumo

O objetivo geral deste projeto, como fase integrante da Área de Controlo de Qualidade, do Mestrado em Química, teve como principal foco alcançar um nível de conhecimento, desenvolvimento pessoal e na execução de testes físicos e mecânicos aos materiais, quer sejam peças ou matérias-primas, de forma a garantir a uniformidade do produto acabado bem como cumprir especificações exigidas pelo cliente ao abrigo de normas específicas. Inserido na indústria de componentes automóvel, este estágio permitiu a concretização de bases sustentáveis para crescer profissionalmente com sucesso, uma vez que me concedeu o contacto com um laboratório de qualidade certificado, técnicas de controlo ambiental, auditorias internas e externas e Sistemas de Gestão da Qualidade.

Em meados do mês de fevereiro para além do trabalho contínuo realizado na empresa de controlo de qualidade, surgiu a oportunidade de realizar um estudo relativo à recuperação das águas oleosas da Plasfil com o auxílio de diversas entidades. A par da análise dos custos e dos diversos equipamentos de separadores de hidrocarbonetos passíveis de poderem ser utilizados, foram realizadas diversas análises de laboratório que constam nesta dissertação.

Os resultados obtidos neste trabalho, como a capacidade e otimização de extração na recuperação da água, a recuperação do adsorvente e a valorização energética de óleos, permitem recomendar a implementação de um separador de hidrocarbonetos nesta indústria, como forma de obter uma melhoria constante a vários níveis para todos.

## **Palavras chave:**

Controlo de qualidade e ambiente; reciclagem; separador de hidrocarbonetos; valorização energética

# Abstract

The aim of this project, as part of the Area of Quality Control in the Master degree in Chemistry, was to reach a good level of self-development and knowledge by executing physical and mechanical tests on materials, either pieces or raw materials, and guarantee the uniformity of the finished product applying all the specifications demanded by the client following the required rules. Inserted in the automotive components industry, this stage has allowed me to build a solid base to successfully grow professionally once I was able to be involved in a laboratory of certified quality where I learned environmental control techniques and participated in internal and external audits and Quality Management Systems.

In the middle of February, in addition to the ongoing work on quality control Company, I was given the opportunity to conduct a study on the recovery of oily waters of Plasfil with the help of various entities. It was made the analysis of the costs and evaluation of equipment to possibly use as hydrocarbon separators. Additionally, several laboratory tests which are explained through this dissertation were performed.

The results obtained with this work, such as the capacity and optimization of extraction in the recovery of water, recovery of the adsorbent and energy of oils allow to recommend the implementation of an oil separator in this industry as a way to achieve a constant improvement at all levels.

## **Key-Words:**

Quality and Environmental control; Recycling; Oil Separator; Energy Recovery

# Preâmbulo

O presente trabalho reflete um diversificado estudo no âmbito do Controlo de Qualidade na Plasfil. Este trabalho divide-se em cinco capítulos.

O primeiro capítulo referencia o enquadramento da CIE Plasfil na cadeia de abastecimento à qual pertence, numa análise que considera o panorama dos mercados ocidental e nacional, nos quais esta organização atua. Ainda neste capítulo é introduzido o grupo empresarial CIE Automotive, detentor da CIE Plasfil, e por fim, apresentada e caracterizada a empresa nas suas áreas fundamentais.

No segundo capítulo é introduzido o projeto, com a apresentação do contexto industrial e os incentivos para a sua realização na área de controlo de qualidade. Contém fundamentação sobre os termoplásticos, o processo de moldação, aspetos económico-ambientais e um capítulo de controlo de qualidade associado.

No terceiro capítulo discute-se o suporte experimental desenvolvido, relativo aos materiais e equipamentos utilizados, bem como o tratamento de dados, e obtenção da recuperação das águas e valorização e aproveitamento energético. Neste capítulo é apresentado o planeamento dos custos dos separadores de hidrocarbonetos, bem como todos os procedimentos experimentais realizados no laboratório para este projeto.

O quarto capítulo introduz os passos sobre os quais se trillhou o caminho para o desenvolvimento deste projeto. São apresentados os resultados do planeamento de custos dos separadores de hidrocarbonetos, bem como todo o controlo de qualidade realizado na empresa e as consequências da recuperação de água e valorização energética de óleos.

Finalmente as conclusões e algumas reflexões que poderão ser objeto de trabalho futuro, bem como algumas limitações identificadas podem ser encontradas no quinto e último capítulo.

# Abreviaturas

<b>ABS</b>	Copolímero de Acrilonitrilo, butadieno e estireno
<b>AFIA</b>	Associação de Fabricantes para a Indústria Automóvel
<b>AICEP</b>	Agência para o Investimento e Comércio Externo de Portugal
<b>ANOVA</b>	Análise de variância
<b>CIE</b>	Corporação Industrial de Espanha
<b>EFQM</b>	Fundação Europeia para a Gestão da Qualidade
<b>ETAR</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais
<b>H<sub>0</sub></b>	Hipótese nula
<b>H<sub>1</sub></b>	Hipótese alternativa
<b>HC</b>	Hidrocarboneto
<b>INMETRO</b>	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
<b>ISO</b>	Organização Internacional para Padronização
<b>IVA</b>	Imposto sobre o valor acrescentado
<b>LC</b>	Estimativa central
<b>LER</b>	Lista Europeia de Resíduos
<b>LIC</b>	Limite inferior
<b>LSC</b>	Limite superior
<b>MFI</b>	Índice de fluxo de fusão
<b>MM</b>	Massa molecular
<b>OEM</b>	Fabricante do Equipamento Original
<b>Op</b>	Operador
<b>p[H<sub>0</sub>]</b>	Valor de prova
<b>PIB</b>	Produto Interno Bruto
<b>PIR</b>	Planos de Inspeção
<b>SWOT</b>	Sigla dos termos ingleses Strengths (Forças), Weaknesses (Fraquezas), Opportunities (Oportunidades) e Threats (Ameaças)
<b>TA</b>	Técnico Ambiental
<b>TPO</b>	Olefina Termoplástica
<b>TV</b>	Valor do teste



# Índice

<b>Capítulo 1 - Introdução</b> .....	1
1.1 A indústria automóvel em Portugal.....	3
1.1.1 A Indústria Automóvel segundo a AFIA .....	3
1.2 História da indústria automobilística nacional.....	4
1.3 O grupo CIE Automotive .....	5
1.3.1 Missão e Visão .....	6
1.3.2 Clientes .....	7
1.3.3 A CIE Plasfil.....	8
<b>Capítulo 2 – Fundamentação</b> .....	15
2.1 Termoplásticos .....	15
2.1.1 Aspectos químicos e físico-químicos .....	15
2.2 O processo de moldação.....	16
2.2.1 Injeção em molde.....	17
2.2.2 Verificação de especificações .....	18
2.3 Aspectos económico-ambientais .....	19
2.3.1 Consumo de água.....	19
2.3.2 Utilização de lubrificantes.....	21
2.3.3 Outros resíduos .....	23
2.3.4 Redução do impacto ambiental.....	25
2.3.4.1 Recuperação .....	26
2.3.4.2 Valorização .....	28
2.4 Controlo da qualidade .....	34
2.4.1 Metrologia .....	34
2.4.1.1 Validação de estimativas.....	36
2.4.1.2 Regressão linear .....	39
2.4.2 Verificação da conformidade.....	40
2.4.3 Acompanhamento da produção .....	43
2.4.3.1 Cartas de controlo .....	45
2.4.3.2 Índices $C_p$ e $C_{pk}$ .....	46
2.4.3.3 Estudo do efeito de fatores.....	46
2.5 Manual de Qualidade da CIE Plasfil .....	50
<b>Capítulo 3– Experimental</b> .....	53
3.1 Materiais e métodos.....	53
3.1.1 Ensaios de Flamabilidade.....	53
3.1.2 Ensaios de Calcinação .....	53
3.1.3 Ensaios de Impacto .....	55
3.1.4 Ensaios de MFI.....	55
3.1.5 Ensaios com o Espectrofotómetro .....	55
3.1.6 Ensaios com o Brilhómetro.....	58
3.1.7 Ensaios de testes de tração/compressão .....	58
3.1.8 Ensaios de dureza .....	59
3.1.9 Ensaios Climáticos Estáticos/Dinâmicos .....	60
3.2 Tratamento de dados.....	60

3.2.1	Validação de estimativas.....	60
3.2.2	Testes de conformidade.....	60
3.2.2.1	Cumprimento de especificações.....	61
3.2.2.2	Representação.....	62
3.3	Recuperação de água.....	62
3.3.1	Processo de decantação e flotação.....	65
3.3.2	Processo de afinação.....	67
3.4	Valorização energética.....	71
<b>Capítulo 4 - Resultados e discussão</b>	.....	<b>73</b>
4.1	Controlo da qualidade.....	75
4.1.1	Intervalos de especificação.....	75
4.1.2	Verificação da conformidade.....	79
4.2	Recuperação de água.....	84
4.2.1	Capacidade de extração.....	84
4.2.2	Otimização da extração.....	85
4.2.3	Afinação final.....	88
4.3	Recuperação do adsorvente.....	92
4.4	Valorização energética de óleos.....	109
<b>Capítulo 5 - Conclusões</b>	.....	<b>113</b>
<b>Referências</b>	.....	<b>116</b>
<b>ANEXOS</b>	.....	<b>119</b>
ANEXO A	Organigrama da CIE Plasfil.....	119
ANEXO B	LAYOUT da unidade fabril da CIE Plasfil.....	120
ANEXO C	Principais produtos da CIE Plasfil.....	121
ANEXO D	Ficha de segurança do óleo mais utilizado.....	122
ANEXO E	Valores críticos para o teste de Grubbs ( $\alpha=0.05$ ) [ISO 17025, ASTM E-178].....	123
ANEXO F	Valores críticos para o teste de Cochran ( $\alpha = 0.05$ ).....	124

# Capítulo 1 - Introdução

## **1.1 A indústria automóvel em Portugal**

A indústria automóvel em Portugal constitui um pilar importante da economia portuguesa pois segundo a Agência para o Investimento e Comércio Externo de Portugal (AICEP), continua a gerar emprego nos dias de hoje. O sucesso internacional de componentes fabricados em território nacional revela que existe um investimento estrangeiro a apostar no setor, assim como crescentes competências técnicas instaladas e uma cooperação cada vez maior entre as empresas, universidades e centros de engenharia, bem como a certificação em todas as áreas produtivas[1].

### **1.1.1 A Indústria Automóvel segundo a AFIA**

Segundo a AFIA - *Associação de Fabricantes para a Indústria Automóvel*, o setor de componentes para automóveis é o mais significativo incorporando na atualidade cerca de 200 empresas, o que representa no ano de 2015, 42.000 postos de trabalho. Nesse mesmo ano, o setor de produção de componentes exportou 84% da sua produção, sendo que entre 2007 e 2015 as exportações aumentaram 20%. Os principais mercados de exportação deste setor são Reino Unido, França, Alemanha e Espanha, o que evidencia a importância do mercado europeu para o setor. É notório que as empresas deste setor fornecem componentes para a maior parte dos modelos automóveis produzidos na Europa. Sendo um dos setores com maior peso nas exportações, a indústria de componentes para automóveis averbou, no ano de 2015, 6.700 milhões de euros em exportações, com um crescimento de 7%. A maior parte das empresas deste setor manufatura componentes e acessórios para veículos automóveis, mais especificamente 48,5%. De seguida, surgem as empresas, cerca de 14,5%, que produzem artigos de matérias plásticas, e cerca de 6% das empresas origina artigos de borracha.

Das empresas instaladas em Portugal, cerca de 51% têm capital maioritariamente estrangeiro, ao passo que as restantes 49% apresentam capital maioritariamente nacional. O investimento promovido no setor da produção dos componentes delibera na inovação ao nível da engenharia de processos e de produtos, contribuindo assim para a produtividade nacional, a criação de emprego e o aumento das exportações [1].

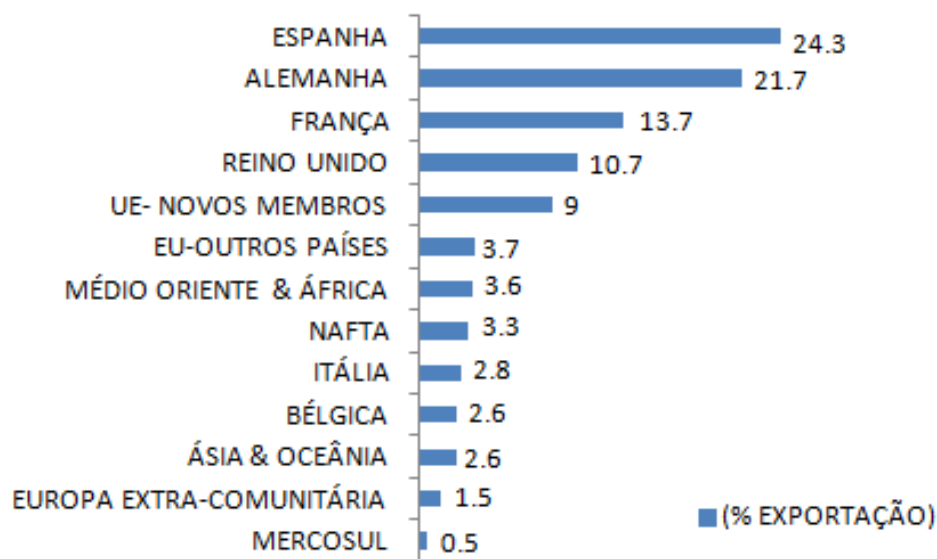


Figura 1.1- Representação do destino das exportações relativo ao ano de 2015 (adaptado de [1])

## 1.2 História da indústria automobilística nacional

A indústria automóvel nacional remonta a 1959 e tem a sua génese no forte desequilíbrio da balança comercial do país e na cooperação da importação de automóveis para o agravamento do défice externo, bem como na tomada de consciência por parte do governo em diversas funções. Com efeito, as importações de veículos já representavam 7% de todas as compras externas e 18% do desequilíbrio da balança, verificando-se simultaneamente um rápido crescimento destes indicadores. A industrialização automóvel foi uma mais-valia para o país pois trouxe consigo a inovação no domínio dos processos e dos produtos, a transferência de tecnologia de outros países mais evoluídos e por conseguinte o aumento do investimento em investigação e desenvolvimento [2].

Ao longo dos últimos anos a indústria automóvel nacional, incluindo o subsector dos componentes, soube resistir à concorrência internacional, apresentando pontos fortes que superem os fracos e oportunidades que se façam coagir às ameaças, tal como se pode observar na seguinte tabela que representa uma análise SWOT [1]:

Tabela 1.1– Informação dos pontos fortes e fracos, bem como as diferentes oportunidades e ameaças em análise SWOT [1].

Pontos fortes	Pontos fracos	Oportunidades	Ameaças
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sector consolidado e com peso na economia;</li> <li>- Demonstrada competitividade dos OEM nacionais nos grandes grupos;</li> <li>- Infraestruturas e equipamentos de fabrico avançados (ex. unidades de montagem flexíveis);</li> <li>- Capacidade de estabelecer cadeias de fornecimento maioritariamente nacionais;</li> <li>- País com localização geoestratégica para atração de investimento estrangeiro.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sector fracionado, índice de cooperação fraco, dispersão de competências e falta de escala;</li> <li>- Empresas com necessidades de capital e dificuldade no financiamento de novos projetos;</li> <li>- Desempenho na qualidade, gestão, investigação e desenvolvimento aquém da referência da indústria;</li> <li>- Custos elevados em alguns fatores de produção (ex. eletricidade e portagens).</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possibilidade de reforço do posicionamento da indústria junto dos principais clientes e mercados;</li> <li>- Constituição de redes de cooperação para obtenção de sinergias na indústria de componentes, visando a exportação;</li> <li>- Reestruturação industrial global, com aposta na especialização tecnológica e em novos conceitos;</li> <li>- Desenvolvimento de novas estratégias de operação logística.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Forte concorrência das fábricas nos países da Europa do Leste, Norte de África e Ásia;</li> <li>- Contração da procura no mercado automóvel europeu;</li> <li>- Volatilidade do sistema fiscal e política penalizadora da solução de transporte automóvel;</li> <li>- Perda de espaço nas cadeias de fornecimento das grandes fábricas.</li> </ul>

### 1.3 O grupo CIE Automotive

A CIE<sup>1</sup> Automotive é um grupo económico industrial espanhol cuja atividade se centraliza no fornecimento de componentes e subconjuntos para o mercado global automóvel, através de tecnologias de produção em alumínio, metal, plástico e aço, com os respectivos processos associados: maquinagem, soldadura e montagem. Em 2009 foi classificado como o septuagésimo sexto maior fornecedor do ramo automóvel a nível mundial.

A CIE Automotive foi estabelecida em 2002 como resultado da fusão entre o Egaña Group e a Aforasa. Nesse mesmo ano o grupo expande o seu leque de filiais, com diversas entidades como a CIE Plasfil, a CIE Lagazpia e a CIE Mecasur. Em 2003 dá-se a integração no Grupo de novas

<sup>1</sup> Corporação Industrial de Espanha

empresas tais como: CIE Gameko, em Álava, Espanha, dedicada ao fabrico de componentes maquinados, e a CIE Autometal Taubaté (Promauto), no Brasil, especialista em maquinagem e injeção de plásticos. Desde os primórdios da sua criação, as aquisições e os empreendimentos conjuntos não cessaram. Este grupo delibera em cinco pilares estratégicos: multitecnologia; crescimento; numa estrutura “lean”; em aptidões de engenharia e globalização.

Como podemos observar pela figura 1.2 o grupo CIE Automotive, engloba diversos países em continentes diferentes:



Figura 1.2 - Globalização do grupo CIE Automotive.

### 1.3.1 Missão e Visão

A CIE Automotive tem como incumbência o crescimento progressivo, sustentável e rentável para se posicionar como um parceiro de referência, dirigindo-se ao encontro das necessidades dos clientes com soluções inovadoras e competitivas de alto valor acrescentado. A investigação da excelência de operações dá-se adotando os seguintes compromissos:

- Melhoria contínua dos processos, gerindo-os de forma eficaz;
- Respeito pelo meio ambiente;
- Transparência e honestidade em todos os empreendimentos;

- Progresso pessoal e profissional, satisfação dos clientes, acionistas e da sociedade em geral.

A CIE Automotive deseja ser considerada uma marca de referência no mundo, especialista na gestão de processos de alto valor acrescentado, aspirando a:

- Ser notável na gestão;
- Tornar-se um exemplo em qualidade, tecnologia, inovação, *design* e serviço;
- Ser estimada como o paradigma da empresa sustentável, à qual os clientes recorrem quando analisam soluções baseadas nas sinergias e vantagens de multitecnologia.

### 1.3.2 Clientes

Na figura 1.3 encontra-se representada a respetiva relevância de quota de mercado, realçando os principais clientes do grupo CIE Automotive, sendo maioritariamente OEM e fornecedores tier<sup>2</sup>.

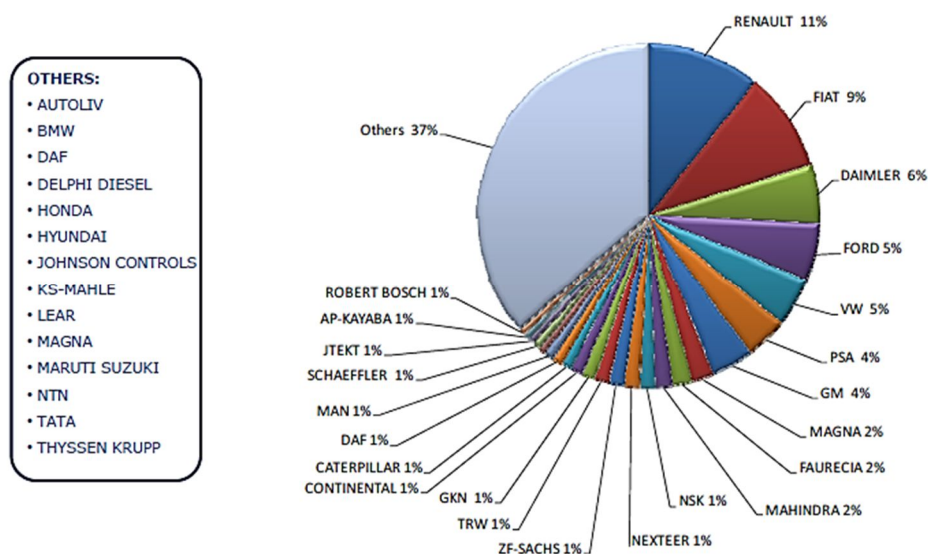


Figura 1.3 – Principais clientes da CIE Automotive com a respetiva contribuição em termos percentuais, e outros como a BMW e a Lear.

<sup>2</sup> Os Original Equipment Manufacturer (OEM) são os produtores dos veículos, sendo os únicos elementos da cadeia de abastecimento automóvel com visibilidade para o cliente final. Os fornecedores de primeira linha, com uma distinção própria neste sector – tier 1 – encontram-se na cadeia imediatamente a montante dos OEM, sendo notadamente responsáveis pela produção de subconjuntos e pela montagem de componentes. O número de níveis na cadeia para fornecimento aos tier 1 é variável.



### 1.3.3 A CIE Plasfil

A Plasfil - Plásticos da Figueira, S.A. é uma empresa industrial transformadora de plásticos por injeção, cuja principal atividade consiste na injeção e moldagem de peças de termoplásticos para o sector automóvel, particularmente sistemas funcionais em plástico do habitáculo para passageiros.

Relativamente à sua história, esta empresa foi fundada em 24 de março de 1956. Em 1963, e ainda em instalações não definitivas, começou a produzir em série equipamento de proteção para a construção civil. No ano de 1964 construiu a sua primeira fábrica, situada na Quinta da Penha – Figueira da Foz, continuando a afirmar-se na mesma linha de produtos. No ano seguinte, decidiu ampliar o seu âmbito de negócio e começou a criar peças técnicas para o sector das telecomunicações, bem como grades para o transporte de garrafas. Mais tarde, resolveu entrar na produção de componentes plásticos para eletrodomésticos e de contentores para transporte e acondicionamento de alimentos, nomeadamente legumes, peixe e fruta.

Em 1982, surgiu uma grande oportunidade para o aumento do volume de negócios na área das peças técnicas, quando se tornou fornecedora da Portugal Telecom – Telecomunicações, SI/TI e Inovação. A entrada na indústria automóvel ocorreu em 1992, assumindo a empresa na altura o papel de subcontratada. No ano seguinte transformou-se num fornecedor direto da AutoEuropa. Com a introdução nesta área de negócio e com o aumento progressivo do volume de produção, a Plasfil sentiu a necessidade de desenvolver a sua capacidade produtiva, quer através de ampliação de instalações, quer através de aquisição de tecnologia de topo, de modo a poder rejubilar clientes cada vez mais rigorosos.

Assim, em 1994 construiu a segunda fábrica, situada na Zona Industrial da Gala (Figueira da Foz), onde hoje se localiza. Desta forma, a empresa pôde, com a segunda unidade fabril, evidenciar-se nos componentes e submontagens para automóveis, enquanto na já existente continuou a produção de grades, contentores e peças técnicas. Foi neste contexto que resolveu certificar-se, implementando sistemas de gestão nas áreas da qualidade e ambiente de acordo com as normas internacionais ISO 9002, QS9000, ISO 14001, ISO/TS 16949 e VDA 6.1. Atualmente as normas modificam-se um pouco, sendo utilizadas as denominações ISO TS 16949:2009 e a EFQM<sup>3</sup> para a Gestão da Qualidade; e ISO 14001:2004 para a Gestão Ambiental e a OHSAS 18001:2007 para a Higiene e Segurança. Em 2002 o grupo CIE Automotive adquiriu a Plasfil, aquando de um aumento de capital social da empresa, passando a deter 70% da mesma.

---

<sup>3</sup> European Foundation for Quality Management, do inglês traduzido: Fundação Europeia para a Gestão da Qualidade.

Posteriormente, o Grupo desfez-se da unidade fabril mais antiga, já que a área de negócio desta fábrica era incompatível com os mercados nos quais a CIE Automotive se movimentava. Foi nesta altura que a denominação da Plasfil se enquadrava com a denominação do Grupo, ou seja, CIE Plasfil – Plásticos da Figueira, S.A. Em 2003 a CIE Automotive decidiu adquirir os restantes 30% do capital social da organização, passando a ser o exclusivo detentor da mesma.

No fim do passado ano de 2015, a CIE Plasfil detentora da maioria das quotas desde maio de 2011 da empresa Apolo Blue - Tratamento, LDA, em Barcelos, chegou a acordo com os restantes sócios passando a ser a única sócia da mesma. Neste processo de integração no universo do Grupo CIE Automotive, evidenciou-se também relevante adotar uma designação societária que pudesse conter uma conotação comercial mais óbvia das suas operações industriais realizadas para com o mercado. Assim, a partir de meados de fevereiro do ano 2016 passou a ter a designação oficial de CIE Stratis – Tratamentos, LDA. Na realidade, receber peças dos clientes, maioritariamente fabricadas à base de polímeros, e transcender o seu desempenho estético e funcional através da aplicação e sobreposição de camadas, é a principal vocação da empresa, sendo *Stratis*, uma palavra que tem origem no latim para significar estratos ou camadas sobrepostas. A principal operação desta empresa é a pintura em fase líquida, em mono ou múltipla camada e recorre a técnicas como Tampografia, Estampagem a Quente ou Marcação/ Decapagem a Laser para os seus acabamentos superficiais.

Resumidamente, nos dias de hoje, a CIE Plasfil tem cerca de 11000 m<sup>2</sup> de área coberta, e em média consegue 30-40M € em vendas anuais. Um dos principais lemas é a procura contínua da Excelência nas diferentes operações industriais, esperando ser considerada como uma organização excelente no âmbito industrial.



Figura 1.4 - Fotografias aéreas e da entrada da CIE Plasfil.

O objetivo estratégico é aumentar a sua participação no desenvolvimento e “know-how”<sup>4</sup>, abrangendo domínios como: o controlo do processo, a utilização de materiais de elevado desempenho, desenho e engenharia assistido por computador (CAD e CAE), desenhos técnicos de moldes, entre outros.

O organigrama e o layout<sup>5</sup> pormenorizado da estrutura fabril da CIE Plasfil podem ser consultados em anexo (ver anexos A e B).

O Departamento da Qualidade, no qual se desenvolveu o presente projeto, é responsável pela execução de testes físicos e mecânicos aos diversos materiais, quer sejam do plano de controlo, ou aprovação de novas peças/material. Todos os testes executados são ao abrigo de normas específicas e de acordo com os requisitos específicos de cada cliente.

No departamento da Qualidade também se faz a inspeção de receção de materiais, trata-se da devolução de peças a fornecedores; e ainda se presta serviços relacionados com o ambiente, e sistema de gestão. Será abordado nesta dissertação um pouco do que foi o trabalho relativo ao controlo de qualidade no laboratório no dia-a-dia, mas o foco principal vai para o ambiente da fábrica, nomeadamente a análise das águas oleosas.

No que diz respeito aos seus clientes, esta empresa possui um vasto leque, uma vez que se compromete a melhorar continuamente os processos gerindo-os de forma eficiente; promove a participação, a responsabilização e o trabalho em equipa das pessoas num meio agradável e seguro; respeita o meio ambiente e ainda consegue ser uma empresa transparente e íntegra em todas as suas atuações. Tem como missão conseguir o desenvolvimento pessoal e profissional, nomeadamente da satisfação dos seus clientes, acionistas e da sociedade em geral e ambiciona ser a primeira fornecedora global de componentes, subconjuntos e serviços integrados.

Podemos observar na figura 1.5, os principais clientes da CIE Plasfil, como a Faurecia, a Lear, a Visteon, a Yazaki, entre outros.

---

<sup>4</sup> Know-how é um termo em inglês que significa um conjunto de conhecimentos práticos adquiridos por uma empresa ou profissional de tal modo que confere vantagens competitivas ao meio envolvente.

<sup>5</sup> Layout é uma expressão inglesa um esboço de um determinado projeto, ou um rascunho inicial, um esquema.



Figura 1.5 – Leque de clientes da CIE Plasfil representados sobre a forma de OEM's e de tier 1.

Entre os principais produtos fabricados e comercializados destacam-se as peças para os interiores das viaturas e conjuntos elétricos, como as caixas de junção, as tampas e alojamentos; peças de segurança como os airbags, entre outras (ver anexo C).

Existem na organização 43 máquinas de injeção, identificadas na empresa pela pressão de injeção em toneladas de força de fecho (de 40 a 1375), existindo equipamentos com semelhante pressão de injeção, sendo nesses casos atribuídas letras no final (por exemplo, 650A, 650B). Em cada máquina operam vários moldes, sendo que alguns moldes trabalham em diversas máquinas. A CIE Plasfil dispõe também de quatro máquinas de soldadura (duas por ultrassons e duas por placas quentes), duas máquinas de gravação a *laser*, duas máquinas de tampografia, uma máquina com tecnologia de *Hot Stamping*<sup>6</sup>, dois equipamentos de *In-mold Decoration*<sup>7</sup> e duas linhas de montagem.

Ainda, como recursos produtivos, a CIE Plasfil recorre a acabamentos superficiais como a pintura pela parte da CIE Stratis e com os cromados subcontratados.

A política e estratégia da CIE Plasfil assume-se por um plano de excelência operacional, a par de um plano denominado por Plano Avanza. Este plano pretende que a empresa consiga obter a melhor produtividade e ao mesmo tempo uma boa diferenciação. Uma melhor produtividade com ajuda de técnicas de produção “Lean”, e no que diz respeito à diferenciação deseja alcançar cada vez mais, novos produtos e novas tecnologias de produção.

<sup>6</sup> Método de estampagem a quente

<sup>7</sup> Injeção com película decorativa

De uma forma resumida, a figura 1.6 transmite-nos esta ideia, do que é a política e estratégia desta empresa.

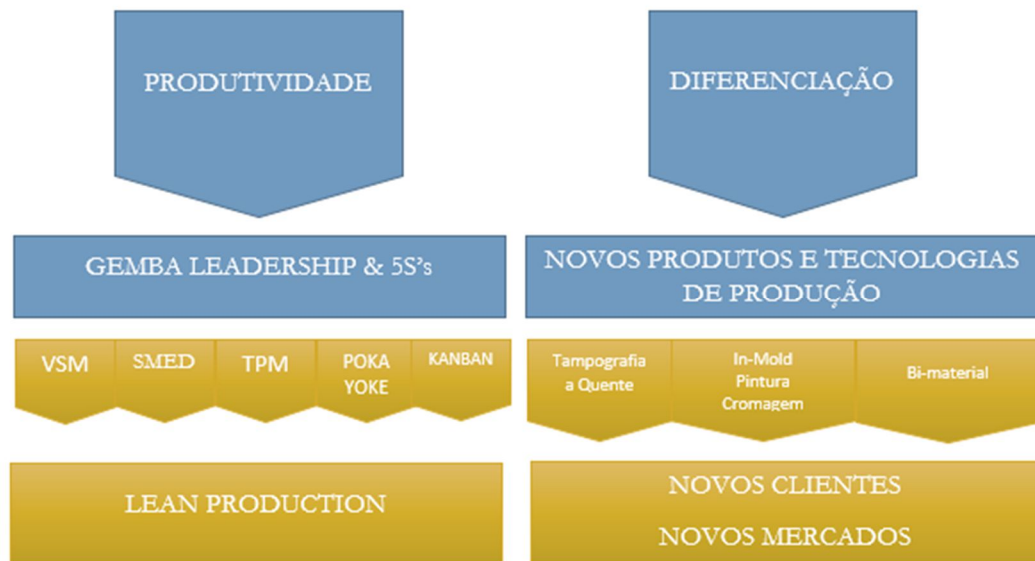


Figura 1.6 – Resumo da política e estratégia da CIE Plasfil – o seu plano Avanza.

Uma organização como a CIE Plasfil deve também partilhar responsabilidades dentro de algumas preocupações como a atenção da saúde dos seus trabalhadores e do impacto das suas atividades no meio social, bem como o ambiental envolvente. Nesse sentido, esta empresa, ao longo dos últimos anos tem vindo a dispor uma nova forma de enquadrar a sua atividade, procurando o bem-estar e a segurança dos seus colaboradores, reduzindo qualquer impacto ambiental que exista em qualquer das suas atividades.

Por isso, o seu trabalho diário prende-se com o objetivo de eliminar os acidentes de trabalho e de qualquer contaminação que possa ocorrer, sabendo a dificuldade que cada um deles, de forma isolada, e mais a sua conjugação, significam num domínio industrial e num ritmo e volume de operação a que o mercado onde está inserida, o obriga.

Numa empresa como a CIE Plasfil, a atividade industrial que a caracteriza produz resíduos desde os mais triviais até aqueles que se considera como perigosos. A consciência ambiental de cada um, leva a que se saiba monitorizar a eficiência da atividade da Plasfil tendo em conta o nível de atividade, reduzindo o volume e a perigosidade dos resíduos.

Relativamente à reutilização, os esforços focam-se no reforço da utilização sucessiva de produtos e equipamentos normalmente tidos como descartáveis, substituindo-os, se necessário por alternativas cuja reutilização pode ser mais extensa.

Na reciclagem cumpre à Plasfil, analisar todos aqueles materiais que, e numa primeira análise, poderiam ser incorporados como resíduos, mesmo que triviais, e saber quais deles, e com que extensão, podem ser reincorporados, obviando a utilização de materiais novos. Assim sendo, os esforços da Plasfil, devem dividir-se entre as ações que se podem, e se devem desenvolver nas suas instalações bem como do reencaminhamento de resíduos para a reciclagem externa por empresas especializadas, e acreditadas pelas entidades competentes para o efeito.

Neste sentido, uma vez estando inserida no trabalho quotidiano da empresa no sector da qualidade e ambiente, surgiu a necessidade de avaliar a rentabilidade em termos operacionais e funcionais de um sistema de recuperação e reutilização das águas oleosas, minimizando assim os custos e obtendo uma melhoria na qualidade de vida ambiental desta indústria.

## **Capítulo 2 – Fundamentação**

A palavra polímeros surge do grego *polumeres*, que significa “ter muitas partes”. Os polímeros são moléculas muito grandes formadas pela repetição de pequenas e simples unidades químicas, designadas por monómeros (do grego “mono” – um).

Os polímeros podem dividir-se em diversas categorias como sendo: termoplásticos, termorrígidos e elastómeros (borrachas) [3].

## 2.1 Termoplásticos

Os termoplásticos são estimados, hoje em dia, a classe mais importante de plásticos comercialmente disponíveis.

A sua definição está incluída na própria terminologia, isto é, estes materiais a partir de uma certa temperatura são capazes de fluir, consequência do facto das macromoléculas deslizarem entre si por terem alcançado a energia suficiente para ultrapassar a energia intermolecular.

Carecem de calor para serem enformados e, após arrefecimento, mantêm a sua forma. Estes materiais conseguem ser várias vezes reaquecidos em novas formas, sem que ocorram alterações significativas das suas propriedades [4].

### 2.1.1 Aspetos químicos e físico-químicos

Relativamente a algumas propriedades destes materiais, considera-se que são constituídos por cadeias lineares ou ligeiramente ramificadas. São polímeros que quando é elevada a sua temperatura, a sua maleabilidade aumenta, assemelhando-se a materiais fundidos. As suas cadeias macromoleculares encontram-se coesas por forças de Van der Waals ou por Pontes de Hidrogénio que se quebram por ação do calor [5].

São materiais recicláveis e os de maior utilização industrial (70% do total de materiais plásticos).

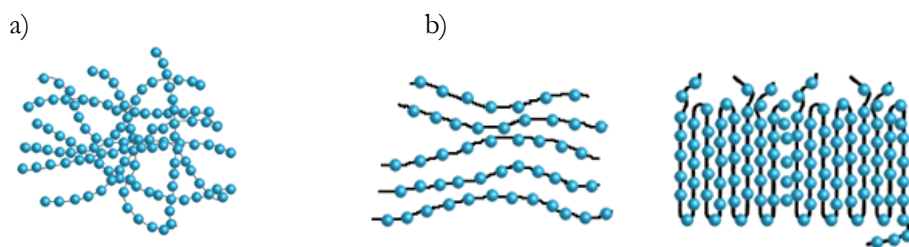


Figura 2.1 – Diferentes estruturas dos termoplásticos: a) Estrutura com característica amorfa, b) estruturas cristalinas (micelares e lamelares)



Os termoplásticos podem ser classificados em amorfos e cristalinos dependendo da morfologia e conformação das cadeias poliméricas (tabela 2.1).

Tabela 2.1- Diferentes características de polímeros amorfos e cristalinos, como a reação ao calor e microestrutura[4].

<b>Polímeros amorfos</b>	<b>Polímeros cristalinos</b>
<b>Materiais comuns</b>	
Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) Acrílicos (ex: PAN, PMMA) Policarbonato (PC) Poliestireno (PS) Policloreto de vinilo (PVC) Estireno acrilonitrilo (SAN)	Acetais Poliamidas (Nylon) Polietileno (PE) Polipropileno (PP) Poliésteres termoplásticos (ex: PBT, PET)
<b>Microestrutura</b>	
Orientação molecular aleatória, quer na fase sólida, quer na fase líquida.	Orientação molecular aleatória na fase líquida. Na fase sólida surgem cristalitos densamente compactados.
<b>Reação ao calor</b>	
Amolece ao longo de uma gama de temperaturas (sem temperatura de fusão aparente).	Temperatura de fusão distinta.
<b>Propriedades gerais</b>	
Transparentes Baixa resistência química Baixa contração volumétrica Possuem genericamente baixa resistência mecânica	Translúcidos ou opacos Excelente resistência química Elevada contração volumétrica Possuem geralmente elevada resistência mecânica

## 2.2 O processo de moldação

Os principais processos de moldação para plásticos consistem na moldação por injeção (para termoplásticos, obtenção de geometrias complexas), extrusão (adquirindo materiais como tubos e cablagens para automóveis, sendo termoplásticos e termoendurecíveis), moldação por compressão (utilizado apenas nos materiais termoendurecíveis), moldação por vácuo (não é aplicável a materiais termoendurecíveis), moldação por sopro (adequável a termoplásticos como os polietilenos) e a termoformação (somente para os materiais termoplásticos) [6].

Nesta organização o processo de injeção de termoplásticos, ocupa a quase totalidade dos recursos produtivos. O início do processo advém da preparação da produção em que a matéria-prima granulada é aquecida em silos, de modo a elevar a sua temperatura à pretendida.

A orientação destes materiais poliméricos para as máquinas de injeção é concretizada por um sistema de aspiração central automático. Caso se encontre na máquina de injeção requerida montado um molde que não o necessário para a produção subsequente, é efetuada a troca dos moldes, pela equipa técnica. Ao mesmo tempo, é disposta a montagem do molde para a produção a realizar, a fim de minimizar perdas de tempo. Este processo denomina-se por *changeover*. Uma vez ultimada toda a preparação a montante, inicia-se o processo de arranque de produção, que corresponde à verificação da evolução da conformidade das peças (que depende de fatores como a diferença de temperatura do molde em relação à matéria-prima, do encaixe do molde na máquina de injeção, entre outros). Este processo está a cargo dos optimizadores e, por vezes, do responsável da Qualidade do projeto. As peças sofrem um processo de refrigeração em cada injeção feita do molde, até adquirirem a rigidez necessária para a sua libertação. Este procedimento ocorre de modo sequencial até ao fim da ordem de produção.

## 2.2.1 Injeção em molde

A moldação por injeção é um dos métodos de processamento mais importante, empregue para dar forma aos materiais termoplásticos.

O processo é simples de automatizar e reveste-se de uma enorme importância económica. Relativamente a outros processos adquire como vantagem o facto de ser capaz de produzir peças com diferentes tamanhos e de complexidade variável.

Através da figura 2.2 visualiza-se o equipamento onde se processa a injeção em molde. Este é constituído por dois componentes principais: a unidade de injeção onde se processa a primeira etapa, que funciona como uma extrusora, e a unidade de fixação que abre e fecha o molde em cada ciclo de injeção [7].

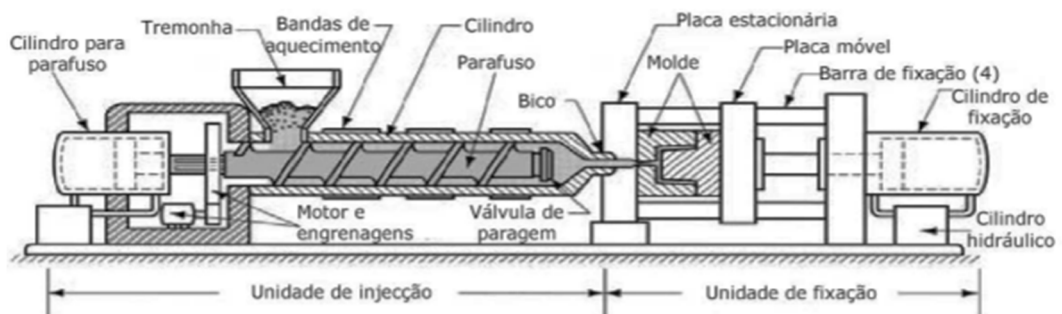


Figura 2.2 – Equipamento utilizado no processo de moldação, tendo em conta a mistura, pré-acondicionamento, a injeção, a consolidação e a desenformagem.

A máquina de injeção é constituída fundamentalmente por quatro sistemas funcionais: *sistema de plasticização* que promove o aquecimento, fusão e transporte do material da tremonha para o molde; *molde* que é constituído por duas partes, como sendo a injeção e extração, preservadas fechadas durante a injeção do material fundido e que abrem para a extração da peça plástica; *sistema de fecho* que garante o encerramento do molde durante a fase de injeção e que movimenta a parte móvel durante o ciclo; e *sistema de potência* que é composto por um sistema hidráulico para acionamento do sistema de fecho e sistema de injeção [8].

### 2.2.2 Verificação de especificações

A obtenção de boa qualidade de peças moldadas pode ser dificultada pelo número de variáveis envolvidas no processo, uma vez que a interpretação correta destas é uma tarefa bastante complexa. Como variáveis associadas à máquina pode realçar-se o perfil de temperaturas, a velocidade de injeção, a pressão de injeção, a temperatura do molde, o tempo de pressurização e o tempo de arrefecimento. O peso molecular, o índice de fluidez e a viscosidade são variáveis que estão dependentes de cada material. Por último as variáveis associadas à peça obedecem à sua geometria e do tipo de entrada no molde [9].

O controlo da Qualidade é um conjunto de técnicas e atividades operacionais utilizadas para garantir que as exigências/requisitos dos clientes da CIE Plasfil são cumpridas. Nesse sentido, o controlo é assegurado principalmente pelos operadores, durante o processo de produção de peças em autocontrolo e pelos auditores da Qualidade aquando da expedição do produto para o cliente. É notório que o controlo de qualidade é uma forma de prevenir que seja entregue aos diversos clientes peças com defeito. As atividades necessárias ao correto controlo e à correta realização de todas as tarefas associadas ao fabrico das peças produzidas na organização encontram-se definidas nas várias instruções de trabalho específicas de cada uma das peças que cumprem com as especificações exigidas pelos clientes. É estipulado que cada operador antes de iniciar o seu trabalho numa determinada máquina/molde tem de obrigatoriamente consultar estas instruções a fim de alcançar uma boa produtividade no acabamento das peças.

No laboratório também é solicitado para a maioria das peças que se realize testes na medida em que se verifique se as especificações do material fundido correspondem ao indicado pelo cliente.

## 2.3 Aspetos económico-ambientais

As preocupações ambientais da atividade da CIE Plasfil compreendem toda a cadeia produtiva, abrangendo a fase de desenvolvimento do produto em que são consideradas questões como a incorporação de materiais recicláveis, em fornecedores com práticas ambientais desenvolvidas, e processos de menor impacto ambiental. Ao longo do processo produtivo é sempre considerada a política dos 3R's, sendo aplicadas várias técnicas de **Redução** dos resíduos produzidos. No entanto, e dado que existem sempre resíduos inerentes às atividades, a prioridade perante os mesmos é a sua **Reutilização**, caso esta não seja de todo possível, procede-se ao respetivo encaminhamento para processos de **Reciclagem**, por entidades licenciadas para o efeito, tendo sempre como objetivo a diminuição do impacto ambiental [10].

Este projeto consistiu na implementação de várias medidas que irão permitir a redução de impactos ambientais da Plasfil, S.A, ou seja, encontrar uma solução de recuperar as águas oleosas ligeiramente contaminadas com hidrocarbonetos, através de soluções rentáveis para o bom funcionamento da empresa, e ao mesmo tempo, benéfico para o meio ambiente.

### 2.3.1 Consumo de água

A água consumida é proveniente da rede pública e de uma captação subterrânea sendo as respetivas utilizações o consumo doméstico, e consumo industrial, rega e combate a incêndios. O controlo do consumo de água da rede é efetuado com base nas faturas do fornecedor e no caso da captação subterrânea através de dois caudalímetros (sujeitos a calibração periódica) que possibilitam o controlo dos consumos por utilização (industrial mais rega e combate a incêndio). A rede de abastecimento de água do furo para utilização no processo industrial é em toda a sua extensão aérea, suportada em esteiras, facilitando não só a acessibilidade para manutenção, como também a identificação da rutura. A rede de abastecimento encontra-se identificada por utilização/circuito (água para arrefecimento da máquina, e água para arrefecimento dos moldes) por forma a simplificar a manutenção e acesso rápido e eficaz, conforme se pode observar na figura 2.3.

Os circuitos de máquinas e de moldes são circuitos fechados em recirculação, sendo o único consumo relativo à reposição por fugas e/ou evaporação.

O arrefecimento do circuito de águas de máquinas é feito por torres de arrefecimento evaporativo da água do furo, em cascata fechada, com um custo de produção de frio via energia

elétrica muito mais baixo que os equipamentos de produção de frio industrial, e apenas com transição de fase da água captada no furo para a fase evaporativa.



Figura 2.3 - Sinalização da tubagem na rede de abastecimento de água para consumo industrial.

As redes de abastecimento são sujeitas a manutenção preventiva, com periodicidade estabelecida no “Plano de Manutenção”, tendo por objetivo avaliar o estado de conservação das redes prevenindo assim a ocorrência de ruturas que consequentemente originam perdas de água/uso deficiente.

Mensalmente é efetuado o seguimento dos consumos de água/utilização, sendo estes analisados sob a forma de indicador ( $m^3$  água consumida/Kg de matéria prima processada). Caso sejam identificadas situações não conformes de disparo de consumos, não associados a um aumento da produção, os elementos diretamente responsáveis reúnem-se para instituir ações de contenção imediata e ações corretivas e preventivas, que ataquem a causa raiz. Posteriormente procede-se à avaliação da eficácia das ações tomadas[10].

Os efluentes líquidos gerados são do tipo urbano e o seu destino final são os coletores públicos, garantindo assim o adequado tratamento em Estações de Tratamento de Águas.

O efluente líquido resultante das atividades da CIE Plasfil, é monitorizado periodicamente através da subcontratação de uma entidade externa (laboratório acreditado), por forma a assegurar o cumprimento dos requisitos legais aplicáveis.

Anualmente é efetuada uma manutenção preventiva das redes de drenagem e equipamentos da estação elevatória (EE) prevenindo assim eventuais entupimentos nas canalizações e a ocorrência de avarias nos equipamentos.

### 2.3.2 Utilização de lubrificantes

Tal como em relação ao ar, a dependência do Homem em relação à água é direta e inevitável. E daí resultam consequências, umas favoráveis, outras desfavoráveis, mas todas elas inevitáveis [11].

A manutenção do equilíbrio do ciclo hidrológico é essencial à subsistência do equilíbrio da biosfera. Neste ciclo, a circulação da água entre os diversos subsistemas com localização e características próprias, tais como geográficas e ecológicas concede origem aos diferentes tipos de água [12].

Frente às exigências cada vez mais rigorosas dos órgãos reguladores ambientais, o enquadramento da água oleosa gerada em diversas entidades industriais constitui atualmente um dos maiores desafios à perfeita adequação ambiental de indústrias e prestadoras de serviços que atuam nos mais variados ramos de atividade [13].

Outras impurezas podem estar contidas numa água oleosa para além do óleo. Para que sejam respeitados os padrões ambientais de descarte e/ou as características necessárias para o reuso da água, o tratamento dum água oleosa pode resultar numa operação complexa, dependente de processos altamente eficientes [14].

O código do resíduo Águas Oleosas, de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (LER), é 13 05 07\*<sup>8</sup> - Água com óleo proveniente dos Separadores Óleo/Água.

Água oleosa é um termo genérico utilizado para caracterizar todas as águas que apresentam quantidades variáveis de óleos, além de uma variedade de outros materiais em suspensão, que pode incluir argila, areia, entre outros, e uma vasta gama de substâncias dissolvidas e coloidais, tais como metais pesados, sais, detergentes, entre outros [15].

Os óleos podem estar presentes na água sobre duas formas distintas, sendo livres ou emulsionados. Na CIE Plasfil, os óleos nas águas oleosas apresentam-se sobre a sua forma emulsionada. As emulsões são microscópicas e devem estar sempre presentes como parte do equilíbrio das duas fases imiscíveis (óleo e água).

Além de serem produzidos a partir de petróleo, os óleos contêm uma variedade de aditivos, tais como: inibidores da corrosão, detergentes, antioxidantes, entre outros. Por outro lado, os óleos

---

<sup>8</sup> Resíduo considerado perigoso

usados, além de carregarem essa carga original de perigo, recebem um reforço extra na sua toxicidade porque os seus componentes, ao sofrerem degradação, geram compostos mais perigosos para a saúde e o ambiente, tais como ácidos orgânicos, *hidrocarbonetos*, cetonas. Além disso, os óleos contêm diversos elementos tóxicos (por exemplo, arsénio e chumbo), oriundos da fórmula original e absorvidos dos equipamentos onde são utilizados. Esses contaminantes, no geral, são na sua maioria bio acumulativos (permanecem no organismo) e causam diversos problemas graves no ambiente e na saúde [16].

É muito importante salientar as estimativas, que nos indicam, que um litro de óleo usado derramado na água, pode poluir 1.000 m<sup>2</sup> de superfície aquosa [15].

A dispersão mecânica da mistura óleo-água pode ocorrer de diversas formas como, por exemplo, pelo atrito da mistura junto a peças mecânicas, pela presença de agitadores mecânicos, pela turbulência causada pela passagem da água oleosa através de bombas, tubulações, pelo borbulhamento de ar, entre outros.

O óleo livre, por se encontrar integralmente estratificado da água, pode ser removido com alguma facilidade, utilizando para isso um decantador, hidrociclone, centrífuga ou flutador, que seja eficaz em facultar as condições necessárias para que as menores gotículas de óleo em suspensão na água oleosa sejam separadas por diferença de densidade e formem uma fase contínua e independente [15].

Os óleos utilizados na Plasfil para as lavagens das máquinas são: óleo lubrificante para circuitos hidráulicos (chamado REPSOL TELEX E-46), cuja densidade é 0.879 g/cm<sup>3</sup>; óleo lubrificante para guias de máquinas de ferramentas (mais conhecido por REPSOL ZEUS GUIA 68), cuja densidade é 0.8820 g/cm<sup>3</sup>, e por fim outro óleo lubrificante para circuitos hidráulicos, denominado por REPSOL TELEX HVLP-68. (ver em anexo D a ficha e segurança do óleo mais utilizado- Repsol Zeus Guia 68).

A certificação dos sistemas de gestão da qualidade e ambiente segundo as normas NP EN ISO 9001 e NP EN ISO 14001 realizou-se de um esforço da Sogilub na sistematização da gestão de todos os processos e atividades no âmbito da prestação de serviços de gestão integrada de óleos lubrificantes usados, englobando a organização da recolha, transporte, armazenagem, tratamento e valorização; a execução de estudos, campanhas, promoções e ações de comunicação; e o progresso e manutenção informática de base de dados [17].

Segundo o Decreto-Lei nº 153/2003, de 11 de junho, alterado pelos Decretos-Lei nº178/2006, de 5 de Setembro e Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de Junho, que estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de óleos usados, instituem princípios fundamentais de gestão de óleos usados a prevenção da produção, em quantidade e nocividade, destes resíduos e a admissão das melhores técnicas disponíveis nas operações de recolha/transporte, armazenamento, tratamento e valorização, com o propósito de reduzir os riscos para a saúde pública e para o ambiente [18].

### 2.3.3 Outros resíduos

Tendo por objetivo a valorização dos materiais recicláveis e o tratamento adequado dos resíduos não recicláveis, a CIE Plasfil implementou em julho de 2007 um sistema de recolha seletiva. Para tal foram distribuídos pelas instalações vários contentores, claramente identificados para ceder a correta separação.

Podemos identificar as diferenças entre resíduos Não Perigosos e Perigosos na seguinte Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Separação seletiva de resíduos.

Resíduos Não Perigosos	Resíduos Perigosos
Industriais Banais/Urbanos Gerais	Materiais Contaminados
Embalagens de Vidro	Latas de Spray
Embalagens de Plástico e Metal	Filtros Contaminados
Industriais Banais – Papel/Cartão/Plástico	Embalagens Vazias Contaminadas
Resíduos de Equipamento Eléctrico e Electrónico	Óleos Usados
	Águas Oleosas
	Resíduos de Equipamento Eléctrico e Electrónico
	Pilhas
	Lâmpada Fluorescente

Um dos resíduos produzidos na CIE Plasfil são os resíduos de plástico (purgas) resultantes da limpeza da câmara de injeção das máquinas aquando da troca ou de matéria-prima ou de cor. Estes resíduos, apesar de não serem produzidos em grandes quantidades, constituem uma quantidade significativa do peso dos resíduos enviados para aterro e por consequência, dos custos de deposição de resíduos em aterro.



Tendo por prioridade a redução do impacto ambiental resultante da produção deste tipo de resíduos e dos custos que lhe estão associados, procedeu-se à implementação de um processo de separação por tipo de polímero que tolera o aproveitamento dos mesmos nas indústrias em que as exigências na qualidade do produto final sejam inferiores às da indústria automóvel. Para tal, foi realizado um levantamento/estimativa das quantidades produzidas por tipo de polímeros, tendo-se findado que a separação ideal deveria ser efetuada em Polipropileno (PP), Poliamidas (PA), Copolímero de Acrilonitrilo, butadieno e estireno (ABS), e Outros (restantes polímeros produzidos em quantidades pouco significativas e várias misturas de polímeros).

Para facilitar a separação dos resíduos e evitar potenciais erros no processo de separação, foi atribuída uma cor a cada tipo de polímero, ou seja, PP – castanho, ABS – verde, PA – amarelo, Outros – Cinzento. Esta cor encontra-se não só presente nos recipientes de armazenamento no interior das naves como também, identicamente reproduzida no parque exterior de resíduos, como pode ser observado na figura 2.4.



Figura 2.4 – Armazenamento dos resíduos de plásticos no interior das instalações e no parque de resíduos.

Cumprindo a sua tipologia os resíduos recolhidos no interior das instalações são armazenados nos vários contentores existentes no parque de resíduos que, para assegurar as necessárias condições de armazenamento e por motivos de segurança, se encontra na zona exterior à fábrica.

Em 2008 procedeu-se à melhoria das condições de armazenamento dos resíduos no exterior.

*As melhorias consistiram no seguinte:*

- Armazenamento dos resíduos perigosos num armazém fechado, não exposto a inundações e localizado a uma distância superior a 10 metros de cursos de água e das outras edificações, em local de fácil acesso possibilitando cargas e descargas seguras. Na construção do armazém foram contemplados os seguintes aspetos de segurança: material de construção não combustível, paredes exteriores, interiores e porta com resistência física ao fogo, sistema de ventilação forçada, pavimento impermeável de fácil limpeza, tinas de retenção sobre as quais estão dispostos os produtos químicos para se conseguir reter derrames e águas de combate a incêndios.
- Classificações macro dos locais de armazenamento dos resíduos com definição de três zonas distintas:
  - a) Zona de Ecopontos (Verde e Amarelo) – armazenamento de embalagens de plástico e de vidro
  - b) Zona dos Contentores – contentor de resíduos industriais banais e compactador (papel/cartão e filme plástico)
  - c) Zona de Sucata Metálica (S1 - Reutilização interna e S2 - Encaminhamento para gestor autorizado)

Redefinir os materiais e quantidades passíveis de incorporação, tendo em conta as exigências dos clientes, seguindo semanalmente a quantidade (de material plástico moído resultante dos rejeitados) introduzida nos vários processos/produtos.

Internamente a CIE Plasfil desempenha também a reutilização de caixas de cartão a utilizar em circuitos internos.

### **2.3.4 Redução do impacto ambiental**

A redução do volume de resíduos é uma resolução para os materiais que pelas suas características ocupam espaço adicional - são exemplos o papel e cartão, e os plásticos de embalagem - facilitando assim a sua armazenagem temporária e otimizando os transportes (custos e consequentes impactes ambientais) [19].

A CIE Plasfil produz elevadas quantidades de resíduos de papel e cartão que são encaminhados para valorização efetuada por gestor de resíduos licenciado.

O respetivo armazenamento é formalizado num contentor com funcionalidades de compactador, permitindo assim reduzir o espaço ocupado por estes resíduos facilitando o devido acondicionamento.

#### **2.3.4.1 Recuperação**

Os solventes utilizados são considerados resíduos perigosos que conseguem ser submetidos a operações de reciclagem por recuperação ou regeneração dos seus constituintes. Os resíduos de solventes são esse motivo separados de outros resíduos e recolhidos em recipientes corretamente identificados e preparados para contenção de derrame, sendo posteriormente encaminhados para recuperação de uma empresa devidamente licenciada para o efeito.

Relativamente às substâncias perigosas que sejam utilizadas e necessitem de permanecer nas instalações é exigida a sua colocação no interior de uma tina de retenção, para que em caso de derrame acidental, a tina seja capaz de conter o produto químico.

Em caso de derrame acidental, é necessário comunicar ao Responsável de Turno/Produção, o qual tratará de informar o Técnico Ambiental (TA), para disponibilizar os “Kits de Emergência”, que se encontram no contentor de produtos químicos. Nestas situações deve-se seguir as seguintes instruções:

- Utilizar o equipamento de proteção individual apropriado;
- Usar os absorventes dos Kits de emergência para isolar o derrame;
- Salvar o solo e a rede de águas pluviais que se localizem perto da zona de ocorrência utilizando os absorventes dos Kits de Emergência.
- Proceder à limpeza do derrame.
- Comunicar sempre a ocorrência ao Responsável de Turno/Produção

Antes de iniciar os trabalhos deverá ter em estima se estes darão origem a águas residuais e proceder a uma avaliação do tipo de água residual produzida. Deverá ser comunicado ao Responsável de Turno/Produção, o qual reportará pelas vias normais ao TA, que indicará os pontos para onde poderá encaminhar a água residual produzida. Relativamente às descargas de águas residuais em valas interiores e/ou exteriores, estas são expressamente proibidas.

Quanto às situações de trabalho que originem poeira, bem como gases ou outros vapores, é necessário a instalação de meios de contenção que isolem a área ou utilizar processos de modo a

minimizar o impacto ambiental e o incómodo nos colaboradores na zona. Assim, sempre que possível os trabalhos devem ser realizados quando não existir atividade produtiva na organização.

Na execução dos trabalhos que originem ruído acima do definido na legislação, a empresa deve evitar a mesma com processos de trabalho mais eficazes, ou caso não seja possível, proceder a esses quando não existir atividade produtiva.

Sempre que os materiais utilizados na execução das obras e/ou os resíduos resultantes, forem classificados como perigosos para o ambiente, serão da inteira responsabilidade da empresa contratada e, como tal, deverão ser levados para fora das instalações, não dispensando, no entanto, à empresa contratada, a prova do destino final do resíduo.

A CIE Plasfil declina qualquer responsabilidade pelo encaminhamento incorreto dos resíduos perigosos para o ambiente, resultante dos trabalhos efetuados nas instalações. É da inteira responsabilidade da empresa contratada o encaminhamento correto dos resíduos perigosos gerados na execução das obras.

Nos vários setores industriais, onde são utilizados os óleos hidráulicos minerais, deve-se utilizar diversas técnicas de prevenção e de redução do resíduo.

Algumas técnicas resultam no prolongamento do tempo de vida dos óleos, utilizando filtros que permitam minimizar a sua contaminação e efetuar a limpeza e recuperação dos óleos; utilizar bacias de retenção para contenção de derrames; adquirir kit de contenção de derrames e usar sempre que necessário, encaminhando os materiais adsorventes contaminados para o contentor adequado para o efeito; fazer uma impermeabilização do solo e instalação de caixas separadores de água e óleo disponíveis no mercado ou construídas sob medida no próprio local, considerando às necessidades específicas.

O aumento significativo de resíduos perigosos encaminhados para eliminação, reconhecida a partir do ano 2013 na fábrica, deve-se a um aumento da produção de Águas Oleosas resultantes dos derrames de água e óleo nas máquinas de injeção.

Como forma de combater este impacto ambiental significativo foi implementado um sistema de seguimento de derrames durante as reuniões de produção, assim como a sensibilização para os respectivos custos (tratamento de resíduos e consumo de óleos para atestos) através da divulgação dos valores mensais.

Face à análise feita aos derrames e óleos e seus respectivos custos, de acordo com a figura 2.5 da análise até maio de 2015, foi urgente tomar novas medidas. Relativamente ao ano 2015, a CIE Plasfil produziu de águas oleosas cerca de 66405 Kg, sendo que a sua grande maioria é água.

O custo que se paga por águas oleosas é de 62€ por m<sup>3</sup> + IVA, e, portanto, por ano, relativamente ao de 2015, o consumo foi de 5064.05€. Daí, ser necessário optar por melhores medidas para o reaproveitamento da água e valorização energética de resíduos.

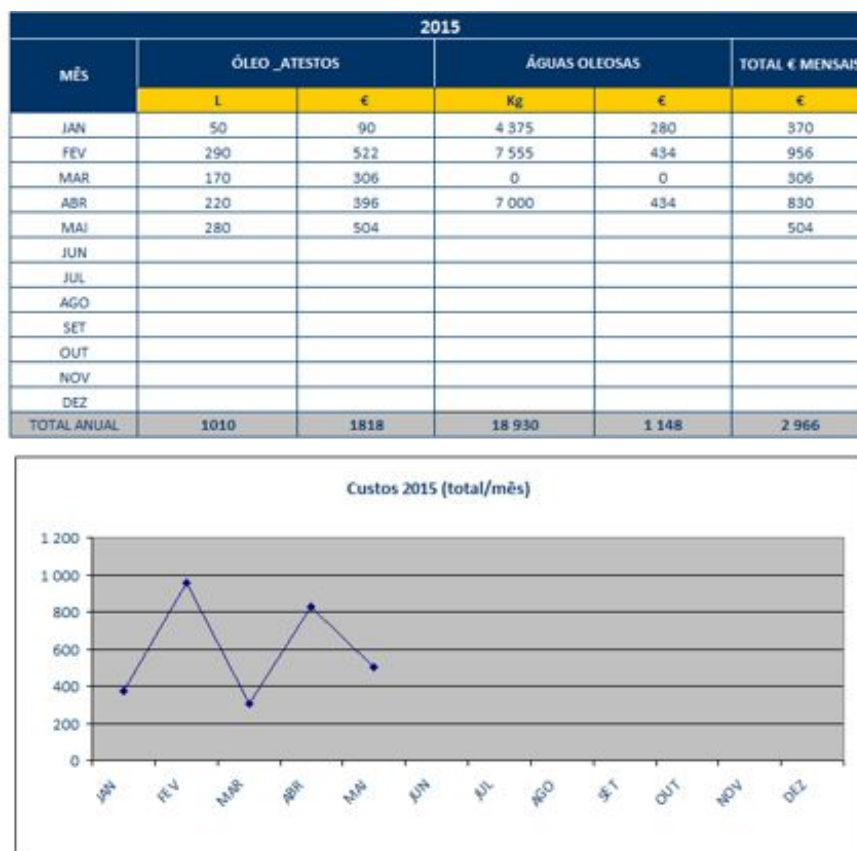


Figura 2.5 – Análise relativa ao ano de 2015 dos custos (total/mês) dos óleos em atestos e das águas oleosas produzidas na organização.

### 2.3.4.2 Valorização

Nos últimos anos, as legislações ambientais vêm-se tornando cada vez mais rigorosas. Para o seu cumprimento não basta simplesmente retirar o óleo que está presente na forma livre, sendo necessária igualmente a remoção da quase totalidade do óleo que está presente na forma emulsionada.

O funcionamento dos separadores de água/óleo fundamentam-se na separação de matérias com densidade diferente da água. As matérias mais pesadas (lamas, areias, entre outras) sedimentam no compartimento de decantação ficando aí retidas [20].

Para a zona de flotação atravessam apenas a água e as substâncias mais leves do que a água, nomeadamente os hidrocarbonetos que se pretendem separar. De modo a aprimorar este processo,

os separadores são dotados de um filtro coalescente, que retêm as partículas demasiado pequenas de óleo, propiciando a sua agregação em partículas com dimensão e como resultado força ascensional suficiente para se libertarem em direção à superfície. Neste compartimento, os hidrocarbonetos vão-se acumulando à superfície, enquanto que a água limpa, sai pelo fundo do equipamento. O separador de hidrocarbonetos é guarnecido de uma válvula obturadora de segurança, que impede a saída de hidrocarbonetos uma vez culminada a capacidade máxima de hidrocarbonetos no equipamento [21]. Este resíduo deve ser conduzido para um operador licenciado para o efeito.

Hoje em dia, na Plasfil, em vez de um separador de hidrocarbonetos, é utilizado um recipiente de contentor plástico estanque, uma vez que possui praticidade, resistência e durabilidade. Como se trata de um resíduo perigoso, o acondicionamento é dotado de uma bacia de retenção. O armazenamento das águas oleosas é realizado ao abrigo da exposição de sol, calor ou chuva. As águas oleosas estão armazenadas longe das fontes de ignição, em recipientes e locais de armazenamento devidamente identificados e rotulados com a designação de resíduos e respetivo código da Lista Europeia de Resíduos (Portaria nº209/2004, de 3 de março) [22].

### **Adição de ácido**

O princípio básico para tratar efluentes com óleos solúveis, é desestabilizar o complexo emulsivo para que o óleo se separe da água pela diferença de densidades (água=1,0 g/cm<sup>3</sup> e o óleo normalmente entre 0,7 e 0,8 g/cm<sup>3</sup>)[23].

Desta forma podemos representar graficamente o processo de separação em três fases como se segue na figura 2.6.

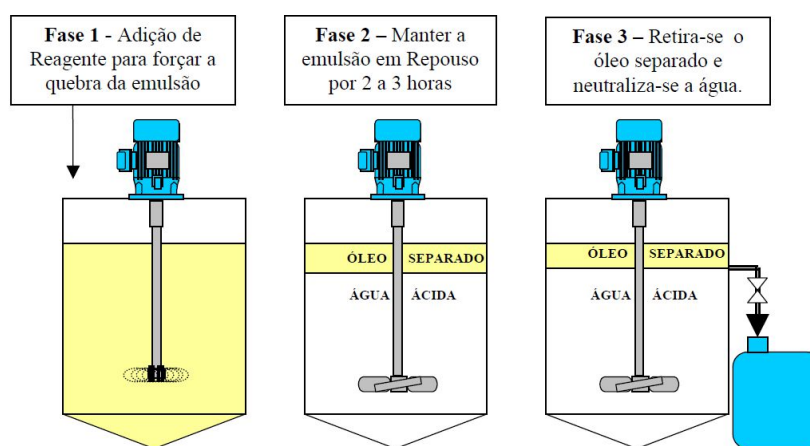


Figura 2.6 – Tratamento de água oleosa com ácido adicionado.

Para desestabilizar o complexo emulsivo<sup>9</sup>, é necessário acidificar o meio até pH's em torno de 1,5 a 2,0 dependendo do tipo do óleo. Normalmente utiliza-se como reagente ácido o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico).

A adição de ácido às águas oleosas deve ser utilizada em processos menos rigorosos em termos de qualidade final da água ou do efluente a ser tratado. Consiste na adição controlada de um ácido, relacionada a uma agitação e um tempo de residência para que esse ácido consiga realizar o rompimento da emulsão.

Para processos contínuos, é recomendado encaminhar a emulsão após a sua quebra para um separador contínuo de óleos tipo coalescente, uma vez que esse separador de óleos acelera a separação das gotas de óleo já livres da emulsão através do módulo coalescente de lamelas [23].

### **Peneiros moleculares**

Peneiros moleculares são uma classe de minerais estáveis e compostos inorgânicos cristalinos sintéticos, caracterizados pela presença de uma estrutura tridimensional do óxido aberto. Esta disposição aberta conduz a uma rede regular de poros uniformes de dimensões moleculares específicas. A estrutura porosa permite que esses minerais possam admitir seletivamente algumas moléculas enquanto excluem aquelas que são demasiadamente grandes para penetrar nesses poros [24]. Em materiais comerciais, essa estrutura é geralmente um alumino silicato onde os átomos de alumínio e de silício são dispostos e coordenados tetraedricamente através dos átomos de oxigênio numa disposição contínua, como pode ser observado na figura 2.7.

Em contraste com outros adsorventes, os poros destes peneiros moleculares são justamente uniformes no seu tamanho. Dependendo do tamanho dos poros, diferentes tipos de moléculas podem ser impedidos de passar.

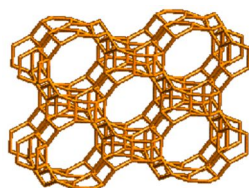


Figura 2.7 – Ilustração de um peneiro molecular.

---

<sup>9</sup> Um complexo emulsivo significa que as gotas do óleo estão reduzidas a um tamanho onde a repulsão elétrica da molécula do óleo na água é superada devido ao diminuto tamanho desta molécula, portanto essas gotas de óleo não se desprenderão do meio aquoso naturalmente, necessitando assim de agentes externos para promover essa separação.

## Flotação

Uma vez que as fases óleo e água estejam estratificadas, resta apenas a separação de uma fase da outra. No caso do óleo livre, a separação pode ser executada através de processos de decantação, hidrociclonação, centrifugação ou flotação, os quais se fundamentam na diferença entre as densidades das fases. Os processos de centrifugação e hidrociclonação são de alto investimento, por isso alcançam aplicação restrita no tratamento de efluentes industriais contendo água oleosa.

A separação do óleo por flotação é dos primeiros passos mais fundamentais para que a operação decorra de forma eficaz e garantido o cumprimento das exigências ambientais, permitindo muitas vezes o reuso da água [25].

Flotação é um processo de separação de sólidos distintos, em meio aquoso, baseado na aderência preferencial de um deles sobre a superfície de bolhas de um gás que permeia a suspensão como se pode observar na figura 2.8. Como as fases de gás e óleo são menos densas do que a água, ambas tenderão a ascender naturalmente. Uma vez que a velocidade de separação é diretamente proporcional à diferença entre as densidades das fases, o sistema estabelecido pelo conjunto óleo-ar tende a deslocar-se para a superfície do líquido com uma maior eficiência, podendo ser facilmente removido [26].

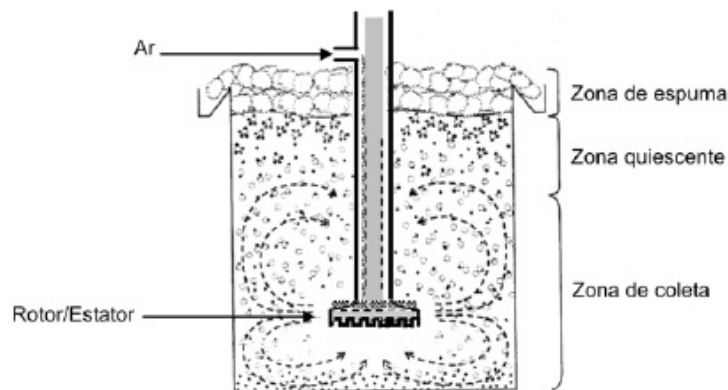


Figura 2.8 – Padrões de fluxo numa célula de flotação.

É importante salientar que uma boa etapa de arejamento é um fator fundamental para um processo de flotação eficiente e otimizado. O arejamento deve ser compatível com as características do efluente que está a ser tratado, tanto em termos da quantidade de ar ou relativo à dimensão das bolhas. Nesse contexto, o arejamento através de ejetores de mistura é a tecnologia mais avançada e que apresenta os melhores resultados, pois é capaz de combinar os tipos de arejamentos por ar dissolvido e por ar disperso, fornecendo ao meio líquido a quantidade de ar adequada na forma de



microbolhas (que são perfeitas para os processos de flotação), e com baixo custo energético, pois opera a baixa pressão.

### **Decantação e filtração**

As partículas sólidas misturadas nas águas oleosas podem ser removidas da água através de processos simples como a decantação e a filtração.

A decantação é um processo de separação de partículas em suspensão na água, ou seja, em que as partículas mais pesadas que a água, depositarão no fundo do decantador. Como estas partículas são mais pesadas do que a água, depositar-se-ão no fundo. A decantação permite apenas uma separação grosseira, já que não separa as partículas em suspensão [27].

A filtração é um processo de separação sólido-líquido, que visa a remoção das impurezas da água através da sua passagem por um meio poroso, o filtro. Esta técnica pode tornar-se bastante demorada, sobretudo se o filtro ficar saturado, ou seja, se ficar entupido pelas partículas sólidas [28].

Neste trabalho, foi realizado a pequena escala uma demonstração de flotação de microbolhas, de decantação e de filtração em laboratório, que no capítulo 3 e 4 será melhor explicado.

### **Tratamento com carvão ativado e dióxido de titânio**

Relativamente aos processos de tratamento utilizados estes consistiram na utilização de dióxido de titânio e carvão ativado.

O carvão ativado tem como função a adsorção de substâncias produzidas pelos processos metabólicos e de decomposição de alguns microrganismos e de gases, por vezes responsáveis pelo odor e cheiro presentes na água como é o caso do sulfureto de hidrogénio ( $H_2S$ ). Contudo, a água não fica totalmente purificada, mas perde aproximadamente 80% dos agentes estranhos que eventualmente poderá conter [29].

Nos últimos tempos, vários catalisadores pertencentes à classe dos semicondutores (óxidos e sulfuretos) têm sido utilizados na degradação fotocatalítica de poluentes orgânicos, nomeadamente o  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $ZnS$ , entre outros. Contudo o dióxido de titânio é considerado um dos melhores fotocatalisadores para a degradação de poluentes orgânicos em águas residuais devido à sua elevada estabilidade química, ao seu alto poder oxidante e muito importante, ser de baixo custo [30].

A nível comercial, o dióxido de titânio encontra-se disponível sob três formas cristalinas (ver figura 2.9), tais como a broquite, a anatase e o rutile. O motivo pelo qual existem três formas cristalinas diferentes é devido ao arranjo geométrico na respetiva rede cristalina que gera assim diferentes densidades. A broquite apresenta uma densidade entre 4.1 a 4.2 g/cm<sup>3</sup>, a anatase, uma densidade de 3.9 g/cm<sup>3</sup> e a rutile de 4.2 g/cm<sup>3</sup>.

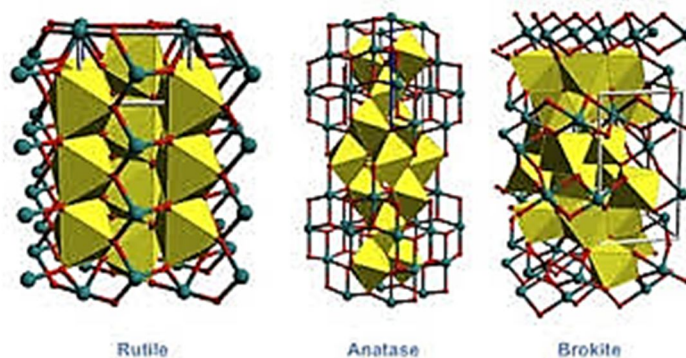


Figura 2.9 – As três formas cristalinas do TiO<sub>2</sub>.

O dióxido de titânio pode ser utilizado em suspensão em reatores batch, reatores contínuos de leito fluidizado, ou alternativamente, pode ser imobilizado em suportes como esferas de vidro, teflon, fibras de vidro ou em suporte de papel [30].

Relativamente ao carvão ativado, este é um material poroso que apresenta uma forma microcristalina (ver figura 2.10), não gráfica, e que sofre um processamento para ampliar as suas áreas superficiais e capacidades de adsorção [31].

Devido ao facto de possuir estas características, estes proporcionam uma ampla gama de aplicações, como por exemplo: tratamento de água potável, purificação do ar; remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes industriais gasosos e líquidos, uso como catalisados, entre outras aplicações.

A composição química da superfície, além da morfologia dos poros, também influencia decisivamente na capacidade de adsorção de um carvão ativado, principalmente em solução. O carvão ativado é considerado um trocador iónico natural, tendo na sua superfície tanto cargas positivas (catiónicas) como cargas negativas (aniónicas) para atrair iões livres em solução ou suspensão [32].



Figura 2.10 – Comparação entre o carvão comum e o carvão ativado, sendo que neste último é feita a distinção dos seus diferentes poros.

Os trabalhos realizados em laboratório com as águas oleosas, recorreram a técnicas como a espectroscopia de absorção no UV/vis e a determinação da perda por calcinação, tendo em vista a regeneração do  $\text{TIO}_2$  como forma eficaz de o poder reutilizar, e ainda a valorização energética dos óleos utilizados nas lavagens das máquinas de injeção que serão apresentadas de forma sucinta no capítulo 3.

## 2.4 Controlo da qualidade

Nesta secção vamos abordar alguns aspetos fundamentais relacionados com a quantificação de resultados e sua relevância em termos de controlo da qualidade. Para tal teremos de rever alguns aspetos fundamentais relacionados com a metrologia, essencialmente no que diz respeito à estimativa e validação de parâmetros bem como a sua verificação em consonância com restrições impostas nas especificações de fabrico.

### 2.4.1 Metrologia

Na maioria das situações correntes, a qualidade necessita de valores e estimativas que traduzam uma determinada grandeza ou propriedade que se pretende avaliar.

Traduzir por números essa grandeza de interesse que se procura avaliar tem a vantagem de converter a informação qualitativa para algo que pode ser processado por via numérica, muito mais rigorosa.

Contudo, na conversão de qualitativo para quantitativo enfrenta-se uma dificuldade que está no cerne da metrologia – toda a quantificação está sujeita a erros.

Numa base mais fundamental da metrologia e assumindo a ausência de outros tipos de erros grosseiros, o tipo de erros de quantificação pode ser essencialmente de dois tipos – erros sistemáticos e erros aleatórios.

Os erros aleatórios ( $\delta_i$ ) estão relacionados com as limitações da quantificação bem como outras causas não conhecidas; são erros inerentes a qualquer medição que possuem uma componente não constante tanto em amplitude como em desvio relativamente ao valor mais provável.

Os erros sistemáticos ( $\Delta$ ) possuem características mais estáveis originando desvios do valor estimado em relação ao valor real ou considerado como referência ( $\tau$ ).

Perante estas duas contribuições, qualquer medida efetuada ( $x_i$ ) pode ser vista como uma soma de contribuições

$$x_i = \mu + \Delta + \delta_i \quad (2.1)$$

Devido à sua inconstância de amplitude e de sinal, a componente aleatória pode ser reduzida ao repetir a medida já que o seu efeito global tende a ser cancelado

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left( \sum_{i=1}^n \delta_i \right) \rightarrow 0 \quad (2.2)$$

Contudo, se a componente sistemática não for nula a medida obtida terá de ser corrigida através de

$$\hat{\mu} = x_i - \Delta \quad (2.3)$$

Em condições ideais, para que a quantificação esteja correta tem-se que garantir que o erro sistemático é desprezável ( $\Delta \sim 0$ ) e que o número de medidas efetuadas seja adequado por forma a considerar a componente aleatória também desprezável

$$\bar{x} = \mu + \frac{\sum \delta_i}{n} \approx \mu \quad (2.4)$$

A equação (2.4) indica que a média aritmética ( $\bar{x}$ ) é uma boa estimativa central das medidas realizadas ( $x_i$ ) contudo esta também possui um certo erro aleatório associado que pode ser estimado com base no erro padrão ( $\sigma_{\bar{x}}$ )

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (2.5)$$

Se esta distribuição aleatória tiver um perfil similar à distribuição Gaussiana pode-se estabelecer o respetivo intervalo de confiança através de

$$\mu = \bar{x} \pm a = \bar{x} \pm t_{\alpha(n-1)}^b \cdot \sigma_{\bar{x}} \quad (2.6)$$

em que  $t_{\alpha(n-1)}^b$  representa o valor crítico da distribuição *t-student* bilateral estimado ao nível de confiança de 100 (1- $\alpha$ ) % e referente a (n-1) graus de liberdade.

O teorema do limite central é um dos pressupostos básicos da metrologia e diz-nos que, não importa o tipo de distribuição aleatória em causa, na ausência de erros sistemáticos, a estimativa central converge para o valor correto ( $\mu$ ) enquanto que a respetiva estimativa da incerteza converge para zero.

Também, a equação (2.6) indica que a amplitude do intervalo de confiança ( $[-a, +a]$ ) depende do número de graus de liberdade, reduzindo-se com o aumento destes.

Assim sendo, existe uma vantagem reforçada em efetuar sempre que possíveis ensaios em replicado – a estimativa converge para o valor correto e sua incerteza será tanto menor quanto maior for a dimensão (graus de liberdade) dessa amostra.

### 2.4.1.1 Validação de estimativas

Como foi visto anteriormente, na metrologia geralmente efetuam-se réplicas no sentido de minimizar a componente aleatória e aumentar o rigor da estimativa central.

Contudo existem algumas eventuais dificuldades que podem afetar este processo e como tal devem ser verificadas através de adequados testes estatísticos.

Os testes estatísticos são uma forma de suportar conclusões com base na estimativa de probabilidade de ocorrência – testam-se em simultâneo duas hipóteses, a nula ( $H_0$ ) e a alternativa ( $H_1$ ) assumindo inicialmente a  $H_0$  como verdadeira. A hipótese nula deve ser concebida com o pressuposto de que tudo está em conformidade e a alternativa como o respetivo complemento de forma a contemplar todas as situações possíveis.

O procedimento padrão de testes estatísticos passa pela avaliação da expressão do valor do teste (TV) e sua confrontação com valores críticos respetivos – se o TV for inferior ao valor crítico estimado para 95% de confiança ( $\alpha=0.05$ ) a hipótese nula é aceite; caso exceda o valor limite estimado a 99% ( $\alpha=0.01$ ) a hipótese nula ( $H_0$ ) é rejeitada em detrimento da hipótese alternativa ( $H_1$ ).

Em alternativa pode-se calcular diretamente a probabilidade de aceitação da hipótese nula, estimativa conhecida por valor de prova. No caso deste valor ser superior a um limite razoável (convencionado em 0.05) a hipótese nula é aceite; no caso desta probabilidade ser muito baixa (inferior a 0.01) esta terá de ser rejeitada.

#### a) teste de normalidade

No caso de o conjunto de valores obtidos apresentar uma distribuição com perfil não simétrico ou não Gaussiano, os intervalos de confiança, eq. (2.6) surgirão mal estimados.

Por isso, havendo réplicas, convém garantir que essa distribuição se enquadra no tipo de distribuição Gaussiana efetuando um teste simultâneo de simetria ( $\alpha_3$ ) e curtose ( $\alpha_4$ ) através do teste de Jarque-Bera. O valor do teste obtém-se através do cálculo TV(JB):

$$TV(JB) = \frac{n}{6} \left( \alpha_3^2 + \frac{(\alpha_4 - 3)^2}{4} \right) \approx \chi_{\alpha(2)}^2 \quad (2.7)$$

onde n é o número de valores da distribuição a testar.

Neste teste assume-se em  $H_0$  que a distribuição é normal ( $\alpha_3 \approx 0 \wedge \alpha_4 \approx 3$ ) e os valores previstos por TV(JB) devem ser coerentes com os previstos para a distribuição qui-quadrado com 2 graus de liberdade.

Neste caso, valores críticos da distribuição qui-quadrado e estimativa direta do valor de prova podem ser obtidos através de funções existentes em folhas de cálculo ou em linguagens de programação como o Octave.

No caso de a hipótese nula não ser verificada a distribuição em causa não pode ser considerada normal e como tal espera-se que possa haver erros de estimativa na posição e na dispersão, afetando de modo idêntico a amplitude do respetivo intervalo de confiança.

#### b) deteção de valores discrepantes

Sempre que se procura estimar um parâmetro com base numa série de valores experimentais há a possibilidade de estarmos perante valores anómalos – valores extremos demasiado diferentes da estimativa central. Regra geral estes valores desequilibram a estimativa central em relação ao valor correto produzindo um certo desvio sistemático inviabilizando a aproximação na eq. (2.4).

Contudo, o maior efeito de valores extremos anómalos é ainda mais drástico ao nível da estimativa da incerteza associada ao parâmetro estimado, o erro padrão, indicado na eq. (2.5).

Existem vários procedimentos para detetar a presença destes valores discrepantes sendo o teste de Grubbs aquele que deve ser utilizado na área da Qualidade já que é recomendado pelas normas ISO 17025 e ASTM E178 [33].

O teste de Grubbs tem como pressuposto que a distribuição em causa tem características de normalidade, razão pela qual o anterior teste deve ser realizado previamente. A hipótese nula ( $H_0$ ) é definida assumindo que o valor em causa ( $x_i$ ) não é discrepante em relação aos demais. Assim a variável de teste ( $TV(G)$ ) é dada por

$$TV(G) = \frac{|x_i - \bar{x}|}{s_x} \quad (2.8)$$

onde  $s_x$  é o desvio padrão da amostra de valores de  $x$ .

No anexo E encontra-se tabelas de valores críticos para 95% ( $\alpha=0.05$ ) e 99% ( $\alpha=0.01$ ) de confiança.

No caso de a hipótese nula não ser verificada o valor em causa é removido do conjunto inicial de dados e tudo é reprocessado como se tratasse de uma nova amostra.

### c) deteção de extremos de variabilidade

Por vezes é necessário verificar de modo simples e eficaz se um conjunto de amostras possuem variabilidades estatisticamente equiparáveis.

O teste de Cochran surgiu da necessidade de verificação rápida de extremos de variância quando estão em confronto simultâneo mais de duas amostras com réplicas.

Para verificar se o valor máximo de variância ( $\sigma_{max}^2$ ) é um valor discrepante em relação a qualquer das outras ( $\sigma_i^2$ ) calcula-se o valor de teste

$$TV(C) = \frac{\sigma_{max}^2}{\sum \sigma_i^2} \quad (2.9)$$

No anexo F encontra-se tabelas de valores críticos para 95% ( $\alpha=0.05$ ) e 99% ( $\alpha=0.01$ ) de confiança.

No caso de a hipótese nula não ser verificada o valor em causa é removido do conjunto inicial de dados e tudo é reprocessado como se tratasse de uma nova amostra.

No caso destas verificações estarem aceites, as amostras encontram-se validadas e o processamento subsequente terá mais significado estatístico.

### 2.4.1.2 Regressão linear

A análise de regressão consiste na realização de um estudo estatístico com o objetivo de corroborar a existência de uma relação funcional entre uma variável dependente com uma ou mais variáveis independentes [34].

A fim de se conseguir estabelecer uma equação que representa o fenómeno em estudo pode-se fazer um gráfico, chamado de diagrama de dispersão ou curva de calibração, para verificar como se comportam os valores da variável dependente (Y) em função da variável independente (X).

Os gráficos de dispersão (Figura 2.11) permitem visualizar a interdependência entre duas determinadas grandezas. Esta interdependência pode ser de diversas formas como [35]:

- Inexistir, não sendo exequível identificar qualquer tipo de comportamento no gráfico;
- Linear, em que os pontos se repartirão ao longo de uma reta;
- Não linear, em que os dados se distribuem ao longo de uma curva ou de várias curvas similares que se repetem periodicamente.

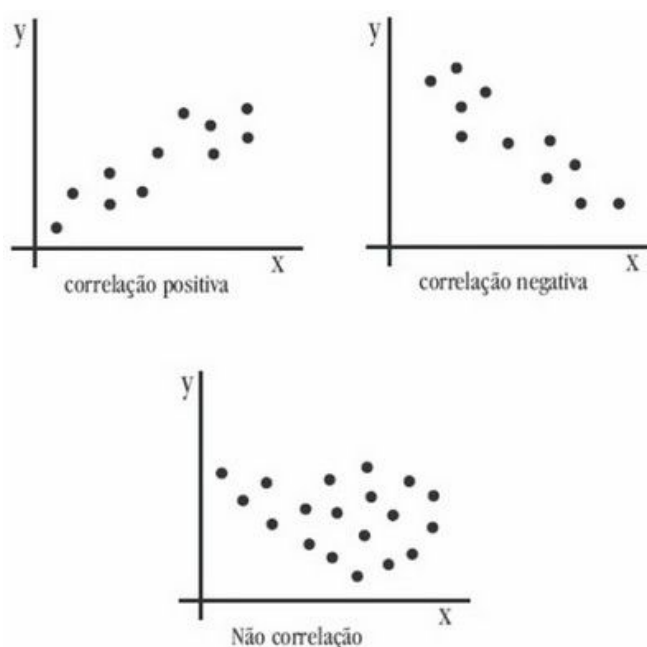


Figura 2.11 – Exemplo de três gráficos de dispersão, com tipos de correlações diferentes.



De acordo com o documento orientativo do INMETRO de validação de métodos, os mecanismos são mais sensíveis quando pequenas variações de concentração resultam numa variação na resposta superior. Em geral, são necessários vários níveis (no mínimo cinco) para construir a curva de calibração e o número de réplicas em cada nível de concentração necessita de ser o mais próximo possível daquele empregue na rotina do laboratório [36].

A decisão da faixa de trabalho é iniciada pela seleção de uma faixa preliminar, no qual a faixa de trabalho deve satisfazer a faixa de aplicação em que o ensaio vai ser usado.

A orientação segundo o INMETRO é que a concentração prevista da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho. No limite inferior da faixa de concentração, o fator limitante é o valor do limite de quantificação, enquanto que no limite superior, os fatores limitantes baseiam-se no sistema de resposta do equipamento de medição. A maioria das aplicações da curva de calibração é que na prática, existe algum interesse em predizer o valor de (X) dado uma observação (Y).

## **2.4.2 Verificação da conformidade**

Na verificação da conformidade das peças e dos testes realizados em laboratório deve-se ter em conta o tratamento estatístico de dados.

A estatística é uma ferramenta fundamental na análise qualitativa e quantitativa de um analito numa certa matriz. As medidas são intrinsecamente variadas, ou seja, os dados analíticos obtidos apresentam variações em torno de um valor central, regra geral, mais frequente [37].

Quando o objetivo é estudar o comportamento probabilístico de um dado valor, aplica-se um teste de hipóteses. Ao proceder desta forma, é possível decidir se um dado estatístico é ou não sustentado pela informação fornecida pelos dados de uma amostra.

### **Nível de confiança e nível de significância**

Mesmo que a estimativa central esteja em concordância com o valor considerado correto, existe sempre uma certa margem de possibilidade de se cometer um erro na avaliação, originado pela componente aleatória intrinsecamente abrangida na quantificação. Um teste estatístico é designado por um evento binomial, uma vez que existe uma hipótese nula ( $H_0$ ) e uma hipótese alternativa ( $H_1$ ) que lhe é complementar (equação 2.10).

$$p[H_0] + p[H_1]=1 \quad (2.10)$$

A hipótese nula é gerada no sentido da igualdade e é aceite por defeito, sempre que não for evidenciada a sua falsidade. Deste modo, podem ocorrer três situações diferentes no que respeita a decisão estatística sobre a validade das hipóteses em estudo: (1) a deliberação tomada está correta; (2) é feita uma rejeição abusiva; (3) é realizada uma aceitação abusiva. Estas duas últimas disposições representam os erros estatísticos que conseguem ser cometidos.

O erro poderá ser por excesso, referindo-se a uma falsa rejeição. A este erro dá-se o nome de erro do tipo I ( $\alpha$ ) – a hipótese nula estaria correta e foi abusivamente rejeitada por ter sido considerada falsa.

Por outro lado, também pode ocorrer um erro por defeito, que corresponde a uma falsa aceitação. Este erro nomeia-se por erro do tipo II ( $\beta$ ) – a hipótese nula estaria errada e foi abusivamente aceite como verdadeira.

Na figura 2.12 estão representados esquematicamente estes dois tipos de erros.

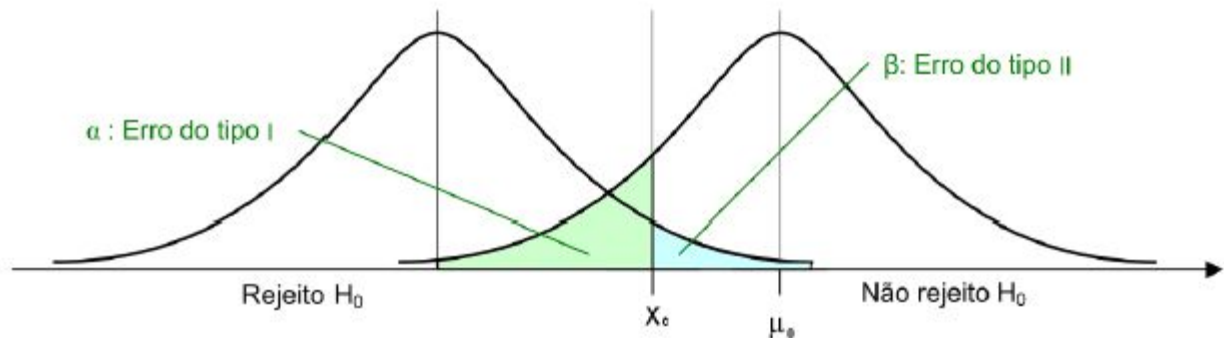


Figura 2.12 – Representação gráfica relativa aos erros estatísticos do tipo I e do tipo II.

Por uma questão de fidedignidade estatística, é preferível cometer um erro por rejeição abusiva (erro do tipo I) do que um erro devido a uma aceitação abusiva (erro do tipo II).

A probabilidade máxima com que se deseja proceder à rejeição abusiva é designada de nível de significância do teste e é designada de  $\alpha$ . A probabilidade de aceitação da hipótese correta designa-se por nível de confiança e corresponde à probabilidade de  $(1-\alpha)$ . À probabilidade de aceitação da hipótese nula dá-se o nome de valor de prova,  $p[H_0]$ .

No enunciação de hipóteses estatísticas, a hipótese nula ( $H_0$ ) deve ser formulada no sentido de não haver diferença significativa, isto é, de pertencer ao grosso da distribuição  $(1-\alpha)$ . A hipótese

alternativa ( $H_1$ ) encontra-se direcionada para a diferença significativa ( $\alpha$ ), o complemento da hipótese nula.

Os testes estatísticos devem ser efetuados com base num suporte de procedimento padrão, que se rege pelas seguintes etapas:

#### 1. Formulação do problema

É necessário fazer uma análise do evento de forma a racionalizar a questão e a poder testar.

#### 2. Escolha do teste

O teste é selecionado de acordo com o objetivo ambicionado, ou seja, com base na distribuição estatística que melhor se adequa<sup>10</sup>.

#### 3. Hipóteses de trabalho ( $H_0$ e $H_1$ )

As hipóteses devem ser complementares e de forma a incluir todo o espaço amostral. A hipótese nula ( $H_0$ ) deve ser formulada no sentido de não existir diferença significativa (está tudo correto). A hipótese alternativa ( $H_1$ ) coincide sobre a diferença significativa (procura apresentar a não conformidade).

#### 4. Simetria do teste

A simetria obedece ao modo como as hipóteses foram formuladas. Se o que se solicita é um teste de desigualdade (superior ou inferior a um definido valor), apenas se está interessado em considerar um extremo da distribuição como referência e, por isso, o teste estatístico detém uma simetria unilateral. Por outro lado, se o que se deseja é um teste de igualdade (igual ou diferente de determinado valor), deve-se equiparar a parte central da distribuição com determinada estimativa, através de um teste bilateral.

---

<sup>10</sup> As distribuições estatísticas mais comuns são a normal (Gaussiana), de t-student, de F-Fisher, e a Qui-quadrado.

## 5. Nível de confiança

Previamente a se proceder a qualquer cálculo, deve ser instituído o nível de significância com que se deseja retirar conclusões. De uma forma geral, o nível de significância refere-se a  $\alpha=0.05$ , podendo também ser reduzido para  $\alpha=0.01$ .

## 6. Cálculo do valor do teste (TV)

Determina-se com base na expressão da distribuição estatística idêntica.

## 7. Comparação com o valor crítico

Os valores críticos encontram-se tabelados em concordância com o nível de significância e com o número de graus de liberdade. Estes valores permitem definir as áreas de aceitação e de rejeição das hipóteses formuladas.

## 8. Conclusão

No caso de o valor experimental exceder os limites tabelados diz-se que, a um determinado nível de confiança há diferença significativa e a hipótese nula necessita de ser rejeitada em detrimento da hipótese alternativa. Por outro lado, se o valor do teste for inferior ao valor tabelado, a hipótese nula é admitida, uma vez que não existe evidência estatística de que esta possa ser rejeitada.

### **2.4.3 Acompanhamento da produção**

No que diz respeito ao acompanhamento da produção foram realizados ao longo de todo o estágio diversos testes executados ao abrigo de normas específicas de cada cliente.

Testes como de flamabilidade; de calcinação, de Impacto/Charpy<sup>11</sup>; de MFI<sup>12</sup>; de Tracção/Compressão foram realizados mediante um plano pré-elaborado cujo o seu procedimento e materiais está expresso no capítulo 3.

---

<sup>11</sup> Ensaio Charpy, é um método padronizado para medida de resistência e deformação de um material onde se mede a taxa de destruição e o quanto esse material foi resiliente.

<sup>12</sup> MFI, designado por Melt Flow Index, significa a determinação do índice de fluidez de cada material.

Ao longo do tempo ensaios no Espectrofotómetro, no Brillómetro; no Durómetro; no Dinamómetro; e ensaios Climáticos também foram efetuados uma vez que a indústria em que estive inserida assim o exigia.

No laboratório de controlo de qualidade da Plasfil também são realizadas inspeção de receção às diversas peças plásticas e reclamações a fornecedores caso o supervisionamento dos diversos materiais assim carece. Para além das reclamações a fornecedores também são efetuados Planos de Inspeção (PIR) em materiais em série antigos quer sejam a componentes ou acessórios.

São classificados como componentes os materiais produzidos internamente (ao contrário dos acessórios, que são comprados), tendo, contudo, pelo menos mais uma etapa antes da sua transformação se encontrar completa e prontos para comercialização. Estas etapas vão desde a montagem, soldadura, tampografia, gravação a *laser*, pintura, cromagem, e montagem de componentes eléctricos. A todas as existências que dão entrada na CIE Plasfil é atribuído um número unívoco de identificação, designado por referência SAP (ou apenas referência). A referência é, para os elementos da organização, o modo de identificação das peças, seja componente, produto terminado, ou de outro tipo.

Atualmente pretende-se que haja qualidade total em todos os processos industriais e outros, tornando-se desta forma, indispensável conhecer perfeitamente cada fase de um processo produtivo. Neste caso, a validação de um método analítico é uma ferramenta adequada que verifica a garantia de qualidade operacional e o desempenho analítico. Através deste processo é possível demonstrar que o método analítico em causa é adequado para a análise de um determinado analito numa certa matriz a um certo nível de concentração, levando a resultados fiáveis, com boa exatidão e precisão, pois o objetivo da validação é demonstrar que o método é adequado para determinado fim pretendido [38].

A validação embora possa ser uma atividade algo complexa e exigente é necessária, pois as consequências de um método não validado traduzem-se num desperdício de dinheiro, tempo e recursos, uma vez que os resultados obtidos não apresentam fiabilidade. Iniciando a validação com o desenvolvimento ou a otimização do método, o desempenho do procedimento analítico deve ser combinado com exigências num processo iterativo.

Para satisfazer as necessidades de uma dada aplicação, a validação deve ser tão exaustiva quanto necessário. O laboratório deve registar os resultados obtidos, o procedimento utilizado para a validação e uma declaração de quanto é a adequação do método para o uso pretendido. As normas internacionais, nacionais e sistemas da qualidade destacam a importância da validação de métodos

analíticos e a documentação do trabalho de validação, para a obtenção de resultados confiáveis e adequados ao uso ambicionado [39].

### 2.4.3.1 Cartas de controle

Durante o tempo praticado no laboratório também foram realizadas cartas de controle de apoio à produção.

Estas cartas permitem determinar a existência de causas assinaláveis de variação, sempre que o valor da estatística amostral se esteja fora dos limites de controle. Ou seja, é uma ferramenta utilizada a fim de verificar se o processo está sob controle ao longo do tempo. Para colocar um processo sob controle é essencial analisar todos os desvios significativos que ocorram nesse mesmo processo, nomeando claramente as suas causas e soluciona-las sempre que possível.

O processo estará sob controle, quando os problemas forem eliminados, ou apenas ocorram determinadas variações esporádicas [40].

Relativamente ao processo numa indústria, os limites de controle são geralmente inferiores aos limites máximos da especificação do produto, para que se consiga minimizar os erros relativos ao controle do processo antes deste atingir valores não conformes. As cartas de controle conseguem antecipar e eliminar possíveis erros que ocorram. Estas têm como principal vantagem a sua acessibilidade, o que permite a sua utilização por parte de qualquer operador. Assim, durante um processo operativo, qualquer operador consegue saber se deve ou não intervir no processo e melhorá-lo. Para além desta vantagem, a carta de controle é vital no processo de melhoria de qualidade, pois reduz a variabilidade normal, permitindo a utilização de uma linguagem comum, quer entre clientes e fornecedores, como colaboradores, auditores, QA's.

Na figura 2.13 está representada uma carta de controle, com identificação dos limites inferior e superior (LIC e LSC, respetivamente) e da estimativa central (LC).

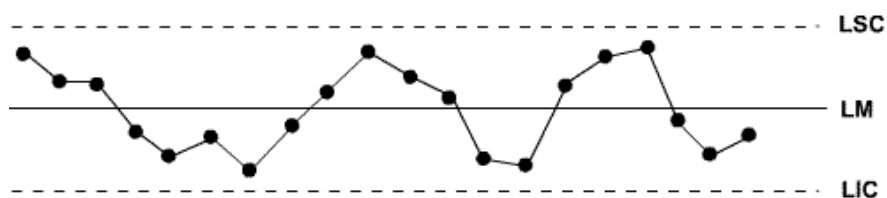


Figura 2.13 - Exemplo de uma carta de controle, onde se mostra o posicionamento dos valores obtidos em relação à linha central (LM) e aos valores limites superior (LSC) e inferior (LIC), que demarcam a respetiva região de controle.

As cartas de controlo mais frequentes para o estudo do processo são as cartas de controlo das médias – X-Chart – e as cartas de controlo das amplitudes – R-Chart. A carta da amplitude (R-Chart) possibilita diagnosticar perturbações ao nível da dispersão (capacidade). Este modelo de registo temporal exprime a amplitude de valores (gama) diária de valores. Esta carta apresenta-se como assimétrica dado que as gamas são grandezas estritamente positivas. De modo análogo com a R-Chart, existem regras para a X-Chart, segundo a norma ISO 8258, para a verificação de anomalias [41]. Essas regras são:

- Um valor fora da linha de ação;
- Dois ou três valores sucessivos fora da mesma linha de aviso;
- Sete valores consecutivos do mesmo lado da linha central;
- Sete valores sucessivos com a mesma tendência;
- Dez ou onze valores do mesmo lado da faixa central.

### 2.4.3.2 Índices $C_p$ e $C_{pk}$

É habitual dizer-se que um determinado processo é “capaz” quando a distribuição normal que lhe está relacionada se situa entre o Limite Inferior e o Limite Superior da Especificação (LIE, LSE).

Quanto mais elevada for a capacidade de um processo menor será a probabilidade da ocorrência de defeitos (incumprimento das especificações), que se pode observar na figura 2.14.

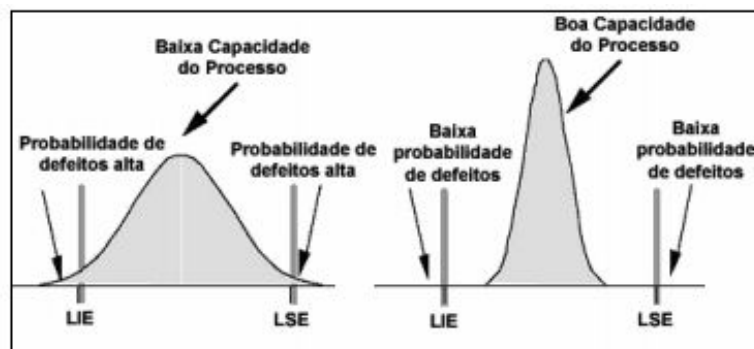


Figura 2.14– Interpretação gráfica da capacidade dos diversos processos.

A forma mais prática para se avaliar a capacidade de um processo é através da utilização dos chamados “Índices de Capacidade do Processo” ( $C_p$  e  $C_{pk}$ ). Estes índices comparam a dispersão da

distribuição normal associada ao processo (definida pela média  $\mu$  e pelo desvio-padrão  $\sigma$  dos resultados dos ensaios) com a tolerância deliberada para esse processo.

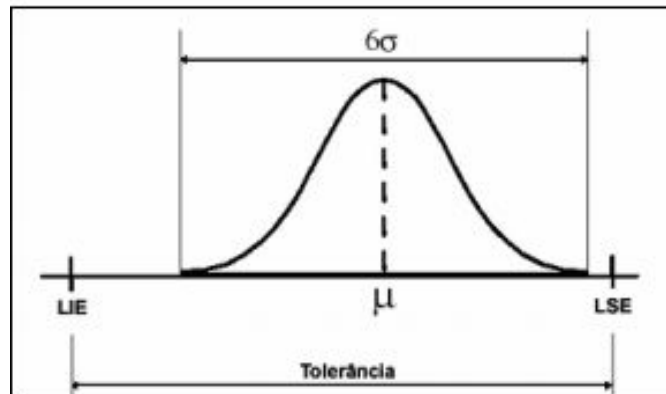


Figura 2.15 – Dispersão do processo.

O primeiro índice a ser calculado é o  $C_p$ , que é definido como o quociente entre o intervalo de tolerância e a dispersão da distribuição normal associada ao processo:

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6\sigma} \quad (2.11)$$

Através da análise da figura 2.15 conjuntamente com a equação 2.11 é possível concluir que se o valor de  $C_p$  é igual ou superior a 1 então o processo é eficaz e cumpre com as especificações. Note-se que um  $C_p=1$  corresponde à situação limite de capacidade (a dispersão tem a mesma amplitude que o intervalo de tolerância). Esta situação deverá ser evitada uma vez que qualquer pequena alteração nas condições do processo poderá ocasionar o aparecimento de não-conformidades. Por razões de segurança é frequente considerar-se um processo capaz se o valor de  $C_p$  for igual ou superior a 1.3.

A evidência do valor de  $C_p$  indicar que o processo é capaz não significa que o processo satisfaça na realidade as especificações impostas. O  $C_p$  apenas compara amplitudes, não fornecendo indicações sobre a localização da distribuição relativamente ao intervalo de especificação. Para este cumprimento terá de ser avaliado outro índice -  $C_{pk}$ . Este índice compara cada um dos limites da distribuição associada ao processo com os limites da tolerância do processo. Assim, deverá ser avaliado o  $C_{pki}$  relativo ao limite inferior da tolerância ( $C_{pki}$ ) e o relativo ao limite superior da tolerância ( $C_{pks}$ ). Estes índices parciais são definidos como:

$$C_{pki} = \frac{\mu - LIE}{3\sigma} \quad (2.12)$$



$$C_{pks} = \frac{LSE - \mu}{3\sigma} \quad (2.13)$$

O valor de  $C_{pk}$  será o menor dos resultados entre a equação (2.12) e (2.13) e deverá ser igual ou superior a 1.3 (tal como o  $C_p$ ).

### 2.4.3.3 Estudo do efeito de fatores

A análise de variância<sup>13</sup> (ANOVA) tem a particularidade de decompor a variabilidade total em diferentes componentes relacionada com a contribuição aleatória (pure error,  $\sigma_{pe}$ ) com a devida ao efeito de diferentes fatores em estudo, permitindo no processo estimar fontes de variabilidade introduzidas pelo efeito de fatores.

Há dois pressupostos básicos para que a ANOVA funcione de forma coerente – a variável em estudo apresenta um erro aleatório aditivo normal e independente e existe homogeneidade da variância.

No sentido de verificar se a ANOVA pode ou não permitir tirar conclusões coerentes é conveniente avaliar se a) os residuais globais possuem uma distribuição normal e b) se as contribuições da variabilidade aleatória de cada nível são similares, ou seja, se existe homogeneidade da variância.

#### a) ANOVA de fator único

No caso de se pretender avaliar o efeito de  $i = \{1, \dots, n\}$  níveis de fator A ( $F_A$ ) com  $j = \{1, \dots, m\}$  réplicas em cada nível, a soma de quadrados global ( $SS_T$ ) pode ser fragmentada em soma de quadrados residual ( $SS_{pe}$ ) e soma de quadrados devida ao efeito do fator A ( $SS_A$ )

$$SS_T = SS_{pe} + SS_A \quad (2.14)$$

Dividindo a eq. (2.14) pelos respetivos graus de liberdade fica-se com

$$\frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{ij} - \bar{X})^2}{(n \cdot m - 1)} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n(m-1)} + \frac{m \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{X})^2}{(n-1)} \quad (2.15)$$

o que equivale à notação simplificada

---

<sup>13</sup> Do Inglês, Analysis Of Variance (ANOVA).

$$\sigma_T^2 = \sigma_{pe}^2 + \sigma_A^2 \quad (2.16)$$

Em termos de avaliação do efeito do fator A ( $F_A$ ), este pode ser avaliado considerando como hipótese nula que o fator não apresenta efeito ( $H_0: \sigma_A^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ) e a expressão do respetivo teste é calculada através de

$$TV(F_A) = \frac{\sigma_A^2}{\sigma_{pe}^2} \quad (2.17)$$

sendo os respetivos valores críticos previstos pela distribuição de Fisher unilateral.

### b) ANOVA de factor duplo com réplicas

No caso de se pretender avaliar o efeito simultâneo de  $i=\{1, \dots, n\}$  níveis de fator A ( $F_A$ ) com  $j=\{1, \dots, m\}$  níveis do fator B ( $F_B$ ) com  $k=\{1, \dots, q\}$  réplicas em cada nível, a soma de quadrados global ( $SS_T$ ) pode ser fragmentada na soma de quadrados residual ( $SS_{pe}$ ), soma de quadrados devida ao efeito do fator A ( $SS_A$ ), soma de quadrados devida ao efeito do fator B ( $SS_B$ ) e respetivo termo de interação AB ( $SS_{AB}$ )

$$SS_T = SS_{pe} + SS_A + SS_B + SS_{AB} \quad (2.18)$$

Dividindo a eq. (2.18) pelos respectivos graus de liberdade fica-se com

$$\begin{aligned} \frac{\sum_i^n \sum_j^m \sum_k^q (x_{ijk} - \bar{X})^2}{(n \cdot m \cdot q - 1)} &= \frac{\sum_i^n \sum_j^m \sum_k^q (x_{ijk} - \bar{x}_{ij})^2}{nm(q-1)} + \frac{qm \sum_i^n (\bar{x}_i - \bar{X})^2}{(n-1)} \\ &+ \frac{qn \sum_j^m (\bar{x}_j - \bar{X})^2}{(m-1)} + \frac{q \sum_i^n \sum_j^m (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i - \bar{x}_j + \bar{X})^2}{(n-1)(m-1)} \end{aligned} \quad (2.19)$$

o que equivale à notação simplificada

$$\sigma_T^2 = \sigma_{pe}^2 + \sigma_A^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{AB}^2 \quad (2.20)$$

Em termos de avaliação dos efeitos do fator A ( $F_A$ ), fator B ( $F_B$ ) e efeito combinado fator AB ( $F_{AB}$ ), estes podem ser avaliados considerando como hipótese nula que o fator não apresenta efeito ( $H_0: \sigma_{(A)}^2 \leq \sigma_{pe}^2$ ) e a expressão do respetivo teste é calculada através de

$$TV(F_A) = \frac{\sigma_{(A)}^2}{\sigma_{pe}^2} \quad (2.21)$$

sendo os respetivos valores críticos previstos pela distribuição de Fisher unilateral.

## 2.5 Manual de Qualidade da CIE Plasfil

Um sistema de Gestão da Qualidade é necessário estar sempre documentado, pelo que existe um documento que é aplicado para demonstrar o mesmo. A esse documento denomina-se por Manual da Qualidade e deve respeitar as diretivas estabelecidas na NP 2732<sup>14</sup>.

Nesse manual devem ser fundamentados: - a Organização da Qualidade, as diversas funções, responsabilidades, competências e procedimentos de acordo com o Sistema de Qualidade da empresa de modo a:

- Servir de documento de suporte para o Sistema de Qualidade
- Oferecer referência para eventuais auditorias do sistema de Qualidade
- Possibilitar, coordenar e motivar os colaboradores da empresa para ações conducentes à obtenção do nível de qualidade desejado

Este manual deve ser subdividido em duas partes:

- 1ª parte – poderá ser distribuída pelos clientes, e inclui a apresentação da empresa bem como a sua organização e outros elementos exigidos pela NP 3000<sup>15</sup>.
- 2ª parte – deve ser conhecida pelos elementos da empresa, e deverá conter a descrição minuciosa do Sistema de Qualidade, tendo em conta aspetos mais relevantes como: a estrutura do sistema; organigramas; diagramas e circuitos de inspeção e controlo; descrição de procedimentos e, a nível humano, competências e responsabilidades; diretivas e instruções de controlo [42].

Este documento que constitui o “Manual de Gestão” corresponde ao Sistema de Gestão da Qualidade, Ambiente e Segurança implementado pela CIE Plasfil no âmbito do desenvolvimento e produção de peças plásticas injetadas e montagens associadas para a indústria automóvel.

O Sistema de Gestão da Qualidade da CIE Plasfil, foi construído tendo como base os requisitos definidos pela norma ISO TS16949:2002; ISO14001:2004 e OHSAS18001.

---

<sup>14</sup> Norma Portuguesa - Garantia de Qualidade - Guia para Elaboração de um Manual da Qualidade

<sup>15</sup> Norma Portuguesa – Gestão da qualidade e garantia de qualidade

Partindo desses requisitos a CIE Plasfil materializa a sua estratégia ao definir internamente 19 processos para desempenhar a sua atividade e concretizar os seus objetivos.

Assim, a CIE Plasfil focaliza a sua atividade nas partes interessadas, e reconhece que estes desempenham um papel significativo na definição dos inputs dos diferentes processos.

O Manual do laboratório tem como referências as normas ISO 9001, ISO TS 16949 e ISO 17025. A gestão dos ensaios é efetuada pelo responsável do laboratório com base nos planos específicos existentes. É da responsabilidade do laboratório, onde estive inserida, a realização de ensaios de receção de matérias-primas, ensaios para aprovação de amostras iniciais e ensaios para controlo da produção.

No que diz respeito às matérias-primas é a responsável da Inspeção de Receção que estabelece de acordo com o definido no procedimento “Inspeção de Receção” e Planos de Controlo dos vários produtos, quais os ensaios a realizar, e elabora o respetivo plano de inspeção.

No caso dos ensaios para aprovação de amostras iniciais o planeamento é executado de acordo com o definido nos desenhos e especificações do cliente, sendo a responsabilidade da entrega de amostras no laboratório para ensaiar, e a avaliação dos resultados pela parte do responsável do Engenheiro do Produto/Quality Assurance.

Anualmente é elaborado um plano de inspeção que inclui, para todos os produtos os ensaios a realizar pelo laboratório para controlo da produção. Este planeamento fundamenta-se no definido nos planos de controlo de cada produto, e a responsabilidade pela recolha das diversas amostras é do técnico de laboratório. Além dos ensaios mencionados, o laboratório desempenha todos os outros ensaios requeridos pelos restantes Departamentos em qualquer uma das fases de desenvolvimento do produto, seja para avaliação do produto, ou para investigação de problemas.

Os trabalhos realizados pelo laboratório constam de um relatório que exiba todo e qualquer resultado relativo aos ensaios, bem como toda a informação considerada relevante, de uma forma precisa, clara e sem qualquer ambiguidade.

É importante também salientar, que o laboratório conserva um sistema de registo adequado às suas necessidades particulares cumprindo as disposições em vigor. O sistema de registo permite manter todas as observações originais, cálculos, e resultados subsequentes, registos de calibrações e verificações e o relatório final de ensaios durante um período apropriado.

## **Capítulo 3– Experimental**

Neste capítulo serão abordados e detalhados os procedimentos experimentais que foram utilizados, bem como os respetivos materiais e equipamentos de produção, certificados por entidades competentes. A maior parte do trabalho experimental foi realizada nas instalações da Plasfil, sendo que parte da análise das águas oleosas foi realizada no laboratório de Química da Universidade de Coimbra.

### **3.1 Materiais e métodos**

Nesta secção são referenciados os métodos, diversos equipamentos e materiais que deram suporte aos testes realizados ao longo deste estágio no âmbito de controlo de qualidade, de um modo geral. Ao longo do *subcapítulo 3.2* é feita referência a materiais específicos que serão utilizados no capítulo 4. No *subcapítulo 3.4* estará expresso quais destes métodos foram utilizados na recuperação de água e quais as condições em que se realizaram.

#### **3.1.1 Ensaios de Flamabilidade**

O objetivo destes ensaios é determinar a flamabilidade dos materiais plásticos no flamabilímetro das instalações (cujo ID interno é o n°37), tendo por base a norma TL1010. Tem-se em consideração a documentação do material, nomeadamente o projeto, quais as normas, denominação, família do polímero e respetiva referência SAP, a fim de reportar no relatório exigido pelo cliente. Os provetes utilizados no teste deverão estar a uma temperatura de  $(23 \pm 2)$  °C e uma humidade relativa de  $(50 \pm 6)$  %. Para cada material deverão ser testados 3 provetes (ou 5 mediante exigência do cliente) de acordo com o molde já existente. Existe uma lista de testes anuais aos diversos materiais de acordo com o plano de controlo do ano vigente e todos os meses foram realizados testes de flamabilidade, registados no documento apropriado para o efeito e submetidos na base de dados para dar acesso a todos os elementos da qualidade e cliente, sempre que necessário.

#### **3.1.2 Ensaios de Calcinação**

Pretende-se com estes testes a determinação da componente mineral dos materiais reforçados que são transformados na CIE Plasfil. Serve de documento de suporte destes testes as normas ISO 3451 e DIN EN 60.

Para a realização deste teste é necessária uma mufla (da *Nabertherm*) para a calcinação dos materiais, um exsiccador com sílica gel, para proceder à desumidificação do material e uma balança analítica (cujo ID interno corresponde ao nº 1198). Nos casos dos testes aos materiais desta organização, a quantidade de material (na forma de grânulos) a ensaiar deverá ser no máximo correspondente a 10 gramas.

O procedimento realizado durante o estágio foi o seguinte:

- Colocar os cadinhos na mufla a uma temperatura de  $600 \pm 25$  °C até à obtenção de uma massa constante.
- Retirar os cadinhos da mufla e colocá-los num exsiccador para arrefecerem à temperatura ambiente, pelo menos durante uma hora.
- Retirar os cadinhos do exsiccador e pesá-los na balança analítica, registar o peso no respetivo impresso.
- Colocar em cada cadinho 10 gramas de material, colocar os cadinhos na mufla à temperatura de  $600 \pm 25$  °C e deixar o material calcinar durante 30 minutos.
- Retirar os cadinhos da mufla, colocá-los no exsiccador e deixar arrefecer à temperatura ambiente durante uma hora.
- Pesarmos por fim, os cadinhos na balança analítica e registar o peso no impresso específico.

Calcinar novamente o material às mesmas condições de ensaio (temperatura e tempo) até à obtenção de uma massa constante, isto é, até à diferença entre duas pesagens sucessivas ser inferior a 0.5 mg.

Relativamente aos cálculos efetuados, a percentagem de reforços e/ou cargas minerais contidas no material é calculada recorrendo à seguinte equação (3.1):

$$P = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (3.1)$$

Em que P é o conteúdo em fibras de vidro (%),  $m_1$  é o peso dos cadinhos vazios (g),  $m_2$  é o peso dos cadinhos com o material (g) (antes da calcinação) e  $m_3$  é o peso dos cadinhos com o material após calcinação (g). No fim de se realizar o ensaio, é necessário proceder ao seu registo no respetivo impresso.

### 3.1.3 Ensaio de Impacto

O pêndulo Charpy, também conhecido como teste de impacto Charpy ou ensaio Charpy, é um método padronizado para a determinação de determinados impactos e deformações de um material, onde é medida a taxa de destruição e o quanto esse material foi resiliente.

Esta energia absorvida é determinada pela resistência de um certo material e atua como uma ferramenta para estudar as propriedades dúctil/frágil. Este teste é amplamente utilizado na indústria, uma vez que é fácil a sua realização e os resultados podem ser obtidos de forma rápida e barata.

As normas utilizadas neste teste na Plasfil são ISO 179-1 e ISO 180. Para o cálculo neste teste, tem-se em conta diversas medições por provete como: a largura (mm); a espessura (mm); a área (mm); a energia (J) dada pelo pêndulo para calcular a resistência ao impacto ( $\text{kJ}/\text{m}^2$ ).

### 3.1.4 Ensaio de MFI

A medição do Índice de Fluidez (MFI) informa sobre a facilidade com que flui um polímero fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante alguns minutos através de uma fiação com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. Trata-se de um método normalizado, e as normas correspondentes são: ASTM D1238 (Americana) e ISO 1133 (Europeia). O aparelho utilizado neste teste é da marca Göttfert (cujo ID interno é o nº 1125), e em que a voltagem/frequência ronda os 230/50 V/Hz.

É necessário para a realização deste teste ter em consideração a documentação de cada material (ou seja, a especificação e certificado de qualidade) e amostra da matéria-prima, fazendo cumprir o plano anual pré-estabelecido.

### 3.1.5 Ensaio com o Espectrofotómetro

O espectrofotómetro (X RITE SP64) utilizado na Plasfil, é um instrumento, capaz de medir e comparar a quantidade de luz (radiação eletromagnética) absorvida, transmitida ou refletida por uma determinada amostra, seja ela um sólido transparente ou sólido opaco.

O resultado da espectrofotometria é dado por um gráfico denominado por espectro e fornece informações de intensidade por comprimento de onda de uma determinada fonte de luz.



Para que os resultados obtidos pelas medidas realizadas no espectrofotômetro sejam precisos, é necessário recorrer à calibração do instrumento utilizando para isso padrões conhecidos.

A absorção de radiação eletromagnética da região do ultravioleta (UV) (200-400 nm) e visível (Vis) (400-800 nm) por parte de moléculas, átomos ou iões está normalmente associada a transições eletrônicas. Estas ocorrem quando, por interação da radiação eletromagnética com o meio absorvente, um elétron é promovido dum estado eletrónico de baixa energia para outro de energia mais elevada. A quantidade de luz absorvida quando um feixe de radiação monocromática transita para o meio absorvente depende da concentração, do coeficiente de absorção molar da espécie absorvente e do percurso ótico da radiação.

O estudo da sua variação com a concentração permite: i) a determinação quantitativa de um grande número de substâncias químicas e biológicas; ii) o estudo cinético de reações lentas em solução; iii) a determinação de curvas de titulação [43].

A intensidade de um feixe de radiação eletromagnética é atenuada ao atravessar um meio que contém uma espécie absorvente (ver figura 3.1), por consequência de sucessivos processos de absorção, reflexões nas paredes da célula e a fenómenos de dispersão.

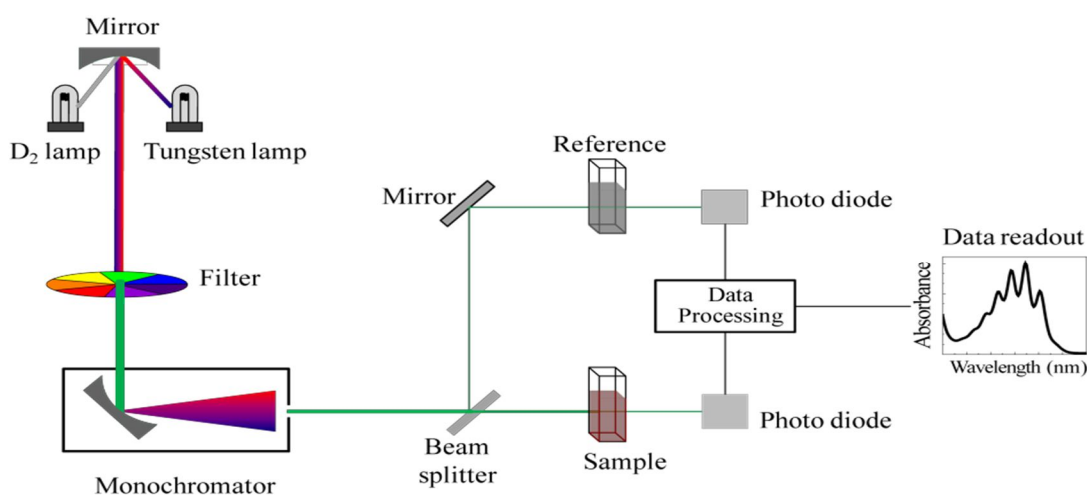


Figura 3.1 – Esquema dos componentes principais do espectrofotômetro de absorvância molecular.

A interpretação mais importante no cálculo quântico é a determinação da quantidade da luz absorvida pela amostra, que é baseada na medida de transmitância (T) ou absorvância (A). Esta medida é descrita pela lei de Beer-Lambert (equação 3.2), que indica a relação entre a intensidade da luz monocromática incidente na solução ( $I_0$ ) e a intensidade da luz monocromática transmitida (I) (ver figura 3.2).

$$A = \epsilon cb = \log 10 \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

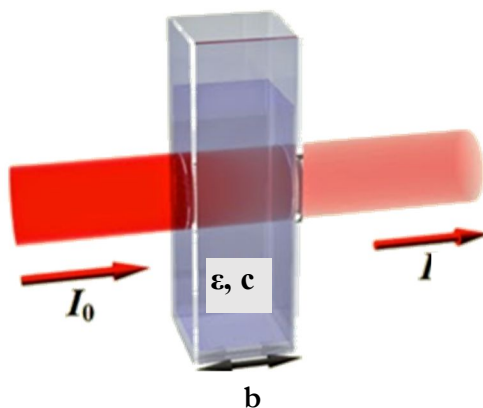


Figura 3.2 – Relação entre a intensidade da luz monocromática incidente na solução ( $I_0$ ) e a intensidade da luz monocromática transmitida ( $I$ ), tendo em conta a concentração do analito ( $c$ ), o percurso ótico ( $b$ ) e o valor da absorvidade molar ( $\epsilon$ ).

Sendo  $c$  a concentração do analito (moles por litro, M),  $b$  o percurso ótico (expresso em centímetros, cm) e  $\epsilon$  o valor da absorvidade molar do analito (expresso em M/cm).

A lei de Beer é frequentemente utilizada para a determinação de concentrações, coeficientes de absorção molar e mesmo de percursos óticos. A obtenção de valores exatos destas grandezas necessita de ter em conta os desvios à linearidade da absorvância com a concentração. Estes desvios ocorrem para concentrações superiores a 0.01 M e resultam da variação do coeficiente de absorção molar, ocasionada pelas interações entre nuvens eletrónicas.

A esta concentração, a distância média entre espécies absorventes é próxima de 70 Å, o que faria supor a carência de interação entre nuvens eletrónicas.

Contudo, devido à existência de uma distribuição de distâncias, os desvios à Lei de Beer resultam de interações entre pares de moléculas a menores distâncias.

Uma outra causa de desvios à lei de Beer é a variação do coeficiente de absorção molar com o índice de refração do meio que, por sua vez, resulta da concentração da espécie absorvente. Os desvios à lei de Beer provocados por esta dependência não são perceptíveis para concentrações inferiores a 0.01 M, sendo geralmente rejeitados. Outros desvios poderão ser provocados por limitações instrumentais [44].

### **3.1.6 Ensaaios com o Brilhómetro**

A determinação do brilho é feita com o Brilhómetro Tri-Glossmaster da marca Sheen-BK, modelo 260 com 3 ângulos de medição 20°/60°/85°.

O objetivo é considerar as necessidades de medição de brilho de um determinado produto, tal como definido no Plano de Controlo e/ou Plano de Ensaaios.

O Brilhómetro tem como função medir a cor e o brilho, que são parâmetros importantes no momento de determinar as características superficiais de materiais ou componentes.

Os brilhómetros convencem pelo seu manuseamento simples, pelo seu desenho compacto e por possuírem um sólido formato. São especialmente idealizados para realizar medições de controlo durante a produção da fábrica pelos auditores de qualidade.

O brilho mede-se através do reflexo do raio de luz que incide numa superfície, e determina-se tendo em vista o comportamento da intensidade da luz refletida do ponto de encontro junto a uma placa interna refletora.

### **3.1.7 Ensaaios de testes de tração/compressão**

Num ensaio de tração, um provete é submetido a um esforço que tende a alongá-lo ou estica-lo levando-o à rutura. O ensaio é realizado no equipamento de marca LLOYD LR 30K (cujo ID interno é o nº 141), em que as formas e dimensões são padronizadas, para que os resultados possam ser comparados, ou, se necessário reproduzidos. Num ensaio de tração, o provete geralmente é fixado no equipamento que aplica esforços, neste caso, crescente na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. Os esforços ou cargas são mensurados na própria máquina, e, normalmente, o ensaio ocorre até à rutura da matéria (ensaio destrutivo). Num ensaio de compressão, ocorre uma redução do volume do material, ou seja, uma redução de uma das duas dimensões, axial com a atuação da força, e um aumento da seção transversal a este mesmo eixo, quando a deformação da peça nesta direção é permitida, pois deve-se declarar que teoricamente, neste caso, o seu volume se mantenha constante.

É também um importante ensaio no sentido de comprovar as características mecânicas de uma peça. É um ensaio destrutivo, uma vez que a peça fica normalmente inutilizada após o ensaio.

Para a realização deste teste de tração/compressão deve-se ter em consideração a documentação do material (denominação, número de molde, lote e de volume, nº do equipamento

e data da recolha) para reportar no sistema SPC<sup>16</sup>. Os ensaios têm de ser realizados a temperatura e humidade ambientes. As normas utilizadas neste teste são ISO 527 e DIN 53504.

### **3.1.8 Ensaios de dureza**

O objetivo dos ensaios de dureza, é determinar o Shore A e o Shore D em materiais plásticos, sejam provetes ou peças acabadas de acordo com o definido nos desenhos e/ou especificações dos clientes.

Quando as medições têm que ser realizadas abaixo ou acima da temperatura ambiente, pode ser utilizada uma câmara climática, construída de tal forma que o provete e base de apoio do equipamento, estejam na câmara climática à temperatura de ensaio. O dispositivo de medição, no entanto, deve encontrar-se fora da câmara climática à temperatura ambiente.

As áreas de ensaio têm que possuir um diâmetro igual ou superior a 35 mm, serem lisas e planas.

O ensaio não deve ser realizado em provetes submetidos previamente a esforços mecânicos, e deve ser mantido a temperatura e humidade constante.

A norma deste ensaio é reportada em DIN 53505, e em cada provete tem que ser executada uma medição no mínimo em três pontos diferentes. A distância entre os pontos de medição deve ser superior ou igual a 5 mm e distanciar 13 mm ou mais dos cantos do provete.

O Durómetro é colocado manualmente sobre o provete, lentamente e de forma que a sua base de apoio fique completamente apoiada sobre o mesmo.

A leitura do valor da dureza é feita 3 segundos após o contacto entre a base de apoio do Durómetro e a superfície do provete. No caso de provetes com características de fluxo visíveis a leitura pode ser feita após decorridos 15 segundos. No relatório de ensaio deve ser indicado o tempo de duração da medição, bem como o tipo e designação do produto testado; a forma de fabrico do provete; a indicação da dureza shore A ou D em números inteiros, número das medições individuais e valor médio obtido; a temperatura de ensaio e a data do ensaio.

---

<sup>16</sup> Controlo Estatístico do Processo

### **3.1.9 Ensaaios Climáticos Estáticos/Dinâmicos**

Os ensaios climáticos têm como objetivo a análise do comportamento termodinâmico de sistemas físicos e elétricos. Através de simulações de diferentes condições climáticas é viável avaliar a performance de um produto, as suas reações perante as condições de operação e armazenamento, e a possível presença de pontos de superaquecimento.

A Plasfil dispõe de duas câmaras climáticas cuja manutenção é a cargo da empresa Paralab e que determinam a resistência a ciclos térmicos e a avaliação do envelhecimento de acordo com a norma DIN 53497.

As temperaturas de funcionamento rondam os -40 °C e os 120 °C, e a humidade pode alcançar até 100 %.

## **3.2 Tratamento de dados**

Nesta secção estarão implícitos quais os materiais específicos a cada teste (serão nomeados apenas alguns exemplos), a comparação com o valor de referência e o cumprimento de especificações que no capítulo 4 será melhor abordado.

### **3.2.1 Validação de estimativas**

Como princípio orientador do tratamento de dados, sempre que estiveram presentes réplicas estas foram previamente validadas em termos de teste de normalidade e verificação de valores discrepantes. Assim, deste modo, possui-se maior confiança no tratamento e conclusão estatística subsequente.

### **3.2.2 Testes de conformidade**

De modo a avaliar a conformidade de determinados materiais foram efetuados testes de resistência ao impacto, de flamabilidade, de determinação do índice de fluidez, de tração/compressão.

A nível laboratorial estes testes procedem-se de forma eficaz e rápida pois necessitam da maior brevidade possível para reportar no cliente.

Nos testes de resistência ao impacto foi escolhido o material Terluran HH 106 "Black", cuja família de polímero corresponde a ABS. Para este ensaio, a norma vigorada corresponde a DIN EN ISO 179-1, e o tipo de provete utilizado foi com entalhe.

Nos teste de flamabilidade foi utilizado como exemplo o material Polytron P20B03, cuja família de polímeros corresponde a um PP. Neste ensaio, foram realizadas todas as devidas precauções em conformidade com a norma TL1010.

Para os testes de determinação do índice de fluidez foi utilizado o material Total PPH 7060, em que os parâmetros do teste são dados pela seguinte tabela 3.1:

**Tabela 3.1 – Parâmetros de teste relativos à determinação do índice de fluidez do material Total PPH 7060.**

<b>Parâmetros de teste</b>	
Arquivo MI2	Plan_2.par
Plano usado	230°C
Temperatura	230°C
Peso	3.8kg
Pré-aquecimento	05:00 min
	50mm a
Intervalo de ensaio	20mm

Relativamente aos testes de tração/compressão o exemplo escolhido prende-se com um material cuja família de polímero é TPO, o nome comercial é Mitsubishi e o nome da peça denomina-se por IP PAB CHUTE. Estes testes realizados para esta peça de airbag tanto podem ser do molde 2732 como do molde 2733. Os resultados apresentados no capítulo 4 são de acordo com o molde 2732, cuja data de recolha prende-se com o dia 5 de janeiro, a hora de recolha com as 15.25h, o número de volume com 11904511, e a ordem de produção de 206277.

### **3.2.2.1 Cumprimento de especificações**

No cumprimento de especificações é importante realçar se o teste obtido vai de acordo com o objetivado e estabelecido com o cliente. Caso não se verifique essa conformidade, o teste terá de ser repetido, e serão efetuadas as réplicas necessárias até ao sucesso pretendido. Se mesmo depois de se efetuar uma ou duas réplicas, o teste resultar numa não-conformidade, é necessário ficar em alerta e avisar as entidades competentes. Assim que chegar novo material, ou nova peça a

ser testada, deve-se fazer cumprir as especificações de acordo com o valor da referência indicado, para que o laboratório mantenha a sua boa funcionalidade.

### **3.2.2.2 Representação**

A representação é obtida pela apresentação de um exemplo de carta de controlo e o seu respetivo histograma.

Como já foi referido as ferramentas da qualidade são utilizadas para definir, medir, analisar e detetar anomalias que interferem no bom funcionamento dos processos organizacionais. Consoante a natureza do problema, é feita a escolha da ferramenta mais adequada. Neste sentido, recorreu-se a uma carta de controlo, que basicamente consiste num gráfico com limites superior e inferior, na qual é assinalada a evolução dos valores estatísticos de determinadas medidas para séries de amostras. As cartas de controlo possuem como objetivo comum básico:

- Mostrar evidências se um processo está a ser conduzido num estado de controlo estatístico e identificar a presença de causas especiais de variação, por forma a que as respetivas ações corretivas possam ter lugar;
- Concentrar as ações no sentido da melhoria contínua da capacidade desse processo;
- Manter o estado de controlo estatístico, utilizando para isso os limites de controlo como uma forma de decisão em tempo real do seguimento do processo.

Neste seguimento, foi avaliado o estudo da carta de controlo na forma de X-Chart e o seu histograma, do molde 1252 de uma peça plástica antes de entrar em produção contínua.

## **3.3 Recuperação de água**

Relativamente ao reaproveitamento da água e valorização energética de resíduos, foram necessárias diversas fases.

Numa primeira fase foi importante o conhecimento adquirido ao longo do curso e nomeadamente no mestrado, na disciplina de Tratamento de Efluentes e Resíduos, para perceber face à informação disponível em livros e na internet, qual a melhor opção de separador de hidrocarbonetos.

Em segundo lugar foi importante perceber que tipo de compostos era pretendido eliminar, se eram apolares, polares ou ionizáveis, e que teor médio iria encontrar.

Assim, tendo em conta que estas águas oleosas contêm 3 óleos: óleo lubrificante para circuitos hidráulicos (chamado REPSOL TELEX E-46); óleo lubrificante para guias de máquinas de ferramentas (chamado REPSOL ZEUS GUIA 68); óleo lubrificante para circuitos hidráulicos (chamado REPSOL TELEX HVLP-68) e uma pequena percentagem de matéria prima que pode ser ABS, PP, entre outros (depende do polímero utilizado nas máquinas de injeção), foi fácil perceber que a maioria dos compostos se pretendia eliminar eram apolares.

Relativamente ao teor médio de hidrocarbonetos, por observação da cor, este deverá ser alto, uma vez que a água recolhida apresenta um aspeto acastanhado (figura 3.3). Uma observação importante, é que o teor médio de HC varia consoante as produções existentes e a ausência ou não de derrames nesse dia.



Figura 3.3 – Amostra de águas oleosas da fábrica após laboração.

Antes de se direccionar para o contacto com empresas foi delineado que, uma **proposta inicial** seria:

- a) Fase inicial – contentor quiescente (sem o uso da agitação), onde se verifica a remoção superficial de óleo por decantação (saída flutuante à tona da mistura);
- b) Fase turbulenta – novo contentor cheio com mistura mais aquosa (onde houve pré-remoção de óleos) e se emprega a aplicação de micro-difusão de ar comprimido para induzir a flotação.
- c) Fase quiescente – onde existe um novo período de separação
- d) Fase final – onde se adiciona o carvão ativado para obter uma melhoria significativa na água final.

A fim de conseguir a recuperação dos óleos através de valorização energética e da água para uso industrial.



Após o estudo planejado, foi solicitada ajuda a algumas entidades que contribuíram para este projeto de uma forma positiva.

Algumas notificações importantes dadas por algumas empresas que ajudaram a facilitar a decisão da escolha do separador de hidrocarbonetos, que será mencionado no capítulo 4.

- Para o caudal que a empresa utiliza será mais vantajoso utilizar um separador de hidrocarbonetos Bi-compartimentado, uma vez que tem mais eficiência de separação;
- Em relação ao que se poderá poupar, a água de saída do separador de hidrocarbonetos poderá ser posteriormente encaminhada para uma linha de água pluviais desde que sejam feitos os testes e cumprindo todos os parâmetros necessários ao bom controlo de água potável. O único custo que a fábrica poderá ter será mesmo as manutenções ao separador por entidades certificadas, manutenções, essas, que irão depender da quantidade de hidrocarbonetos presentes na água, mas por norma, uma manutenção a um separador comum tem um intervalo de 2 em 2 anos.
- No que diz respeito à diferença entre um separador PEAD<sup>17</sup> ou PRFV<sup>18</sup>, em termos ambientais, ambos são adequados. O que os diferencia é mesmo o preço, ou seja, o PRFV é mais caro, mas tem mais resistência física que o PEAD, mas caso a obra civil na instalação dos separadores seja bem efetuada, não existe nenhum problema com o PEAD. Por isso, o PEAD na relação qualidade/preço é mais vantajoso.
- Quando os separadores que as empresas comercializam são de classe I, significa que a água após sair do separador, apresenta uma quantidade inferior a 5 mg de óleo por cada litro de água. E, portanto, sendo um separador de hidrocarbonetos, um dispositivo que recebe água com óleo (hidrocarbonetos), tem a função de separar essa matéria e debitá-la para a rede pública, água com um conteúdo mínimo (< 5mg/L), permitido por lei. Este caudal que se debita é denominado por capacidade nominal do separador, e que ao mesmo tempo é o parâmetro de certificação e definidor do separador, e não o volume total do mesmo.

---

<sup>17</sup> PEAD – Polietileno de Alta Densidade

<sup>18</sup> PRFV – Polietileno Revestido a Fibra de Vidro

A maioria das sugestões das diferentes empresas passa por um modelo de separador de hidrocarbonetos com as seguintes características:

- ✓ Marcação CE (conceção obedecendo a normas específicas)
- ✓ Classe I (maior rendimento de separação/retenção)
- ✓ Com Desarenador (para reter eventuais sólidos ou lamas)
- ✓ Com Filtro Coalescente (efluente à saída  $\leq 5\text{mg/l}$  em teor de hidrocarbonetos)
- ✓ Com Sistema de Obturação automática (impede a saída de hidrocarbonetos na situação limite do Separador cheio de óleos)
- ✓ Eventual compartimento de acumulação de água tratada
- ✓ Quadro de alarme e sondas de nível, para que a empresa tenha uma melhor comodidade de trabalho, não necessitando de visitas periódicas para a inspeção da camada de óleos, bem como para facilitar rotinas de manutenção.

Quanto ao encaminhamento do efluente para o separador carecerá, se possível, ser gravitatório e não bombado, de modo a impossibilitar a emulsão dos óleos com a água, facilitando assim a separação natural dos óleos por flutuação e acumulação dos mesmos na zona superior do separador. Para tal o separador deverá ser instalado enterrado.

Como sessões de laboratório foram testadas diversas formas capazes de purificar a água obtida através das máquinas de injeção por processos de decantação, flotação e afinação com filtros de carvão ativado e dióxido de titânio a fim de se obter a melhor valorização possível das águas e conseqüente aproveitamento energético e a recuperação final do adsorvente.

### **3.3.1 Processo de decantação e flotação**

Antes de se proceder à decantação e flotação da solução utilizou-se um difusor cujo objetivo era criar microbolhas que se deslocassem para a superfície e permitissem recolher a maior quantidade possível de hidrocarbonetos da solução em estudo.

Assim, o processo inicial passou sempre por colocar cerca de 3L de águas oleosas num garrafão de 5L, e após homogeneização manual, proceder a uma boa difusão com o difusor disponível durante três horas e respeitando duas horas de período de quiescência.

Depois de se promover uma boa difusão de gás e de se cumprir com os períodos de quiescência, foi necessário proceder à decantação e flotação das águas oleosas para se realizarem mais testes com o propósito de avaliar o reaproveitamento das águas em estudo.

Foram diversos os ensaios de separação utilizados para avaliar a capacidade de remoção do óleo das águas em escala laboratorial.

A primeira tentativa consistiu em preparar uma curva de calibração onde se juntou 20 ml de cada óleo, num erlenmeyer de 100 ml. Na preparação foi necessário 10 erlenmeyers, cada um com os respectivos mililitros da junção dos 3 óleos. As frações utilizadas foram de 1 ml, 2 ml, 3 ml, 4ml, 5ml, 6ml, 7ml, 8ml, 9ml, 10ml e na realização do processo de decantação fez-se o volume até ao traço.

Pesaram-se as massas das diferentes soluções, sendo a que massa correspondente a 1 ml obtida foi de 0,91 g, de 2 ml de 1,62 g, de 3 ml foi de 2,38 g, a de 4ml de 3,03 g e a de 5ml foi de 3.93 g.

A segunda tentativa consistiu em utilizar a técnica de extração líquido-líquido, também conhecida como extração por solvente ou partição em que o objetivo é separar um componente ou componentes específicos de uma mistura heterogénea de líquidos baseados nas suas diferentes solubilidades em dois líquidos imiscíveis distintos, normalmente água e um solvente orgânico. É um processo de separação que objetiva a extração de uma substância de uma fase líquida noutra fase líquida. Num primeiro procedimento utilizou-se 20 ml de óleo puro e 100 ml de água num erlenmeyer. No segundo procedimento utilizou-se 200 ml de óleo puro e 100 ml de água também num erlenmeyer. Os resultados são apresentados no capítulo seguinte.

Numa fase seguinte, foi realizada uma verificação da quantidade de massa oleosa retida com os óleos das máquinas através da técnica de extração líquido-líquido. Para isso, foram utilizadas as seguintes quantidades: 0.1 ml, 1 ml, 3 ml, 7 ml e 10 ml.

Numa quarta fase do estudo, procedeu-se a uma nova remoção do óleo das águas oleosas, mas agora de uma forma mais eficaz. Para isso foi feito o teste que continha as águas oleosas da Plasfil, e posteriormente realizadas nove simulações com o óleo mais utilizado na empresa. Pretendia-se promover uma boa difusão de gás, cumprir as duas horas de período de quiescência e proceder à sua decantação. No fim era importante fazer uma medição bem-feita do volume de gordura decantado e por último armazenar parte da água decantada (removida da gordura) para estudar o efeito com o  $\text{TiO}_2$  e carvão ativado (e com isso avalia-se a capacidade de eliminação do residual de gordura).

Numa quinta fase foi sugerido que se procedesse à caracterização e avaliação do processo de separação através da remoção do óleo com a adição do ácido sulfúrico (MM= 98.07 g/mol e densidade superior a 97%). É importante acidificar a água para remover mais facilmente o óleo.

#### ✓ **Cálculos da quantidade de ácido a utilizar**

Através da densidade do ácido (1.81 g/cm<sup>3</sup>) e da massa molecular (98.08 g/mol) calculou-se o número de moles, respetivamente de 18.45 mol. Com a fórmula  $C1V1=C2V2$  foi possível obter o volume (V1) de ácido necessário para utilizar nas diversas diluições.

Assim, para se avaliar a taxa de recuperação do óleo com diferentes níveis de concentração (teores), os pontos escolhidos foram 100, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000.

#### ✓ **Cálculos da verificação de remoção de óleo das águas oleosas**

Nestes cálculos, uma primeira verificação de decantação da amostra foi sem a presença de ácido, e posteriormente com a adição de ácido.

Na decantação sem ácido consideraram-se os seguintes pontos: 100, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 800 e 1000, pois a remoção inicial de óleo obtida foi de 500 ml.

No processo realizado com a adição de ácido às águas oleosas, conseguiu-se decantar 600 ml. Os pontos foram os mesmos utilizados na decantação sem ácido. As percentagens de óleo mais ácido recuperadas das águas oleosas bem como as percentagens de óleo sem ácido podem ser observados no capítulo 4.

### **3.3.2 Processo de afinação**

Para melhorar o aspeto e se proceder à afinação das águas oleosas foi importante o seu estudo através da espectroscopia de absorção molecular no UV/vis, de um método idêntico ao utilizado nas ETAR's a nível laboratorial e também de ensaios de calcinação.

Assim, a nível laboratorial para o estudo da recuperação de água o espectrofotómetro utilizado (Spectrometer Lambda 25 da PerkinElmer) permitiu determinar qual a melhor opção para remover os diferentes óleos das águas oleosas. Nesta técnica utilizaram-se células de quartzo para colocar as amostras, e como tem duplo feixe, utilizou-se no lugar da referência água não contaminada com óleo.

Foram realizadas diversas tentativas:

- Óleo Telex HVLP-68 concentrado
- Óleo Telex HVLP-68 com 10% de água
- Óleo Telex HVLP-68 com 10% de etanol

Posteriormente foram analisadas as águas oleosas filtradas, as águas oleosas tratadas com carvão ativado e filtradas posteriormente, e por último as águas oleosas tratadas com dióxido de titânio e filtradas posteriormente. O procedimento decorreu com 200 ml de águas oleosas que foram colocadas em contacto com 200 mg de  $\text{TiO}_2$  ou Carvão ativado, agitou-se vigorosamente e deixou-se repousar, posteriormente retirou-se um pouco desta mistura e filtrou-se com um filtro 0.20  $\mu\text{m}$ . Retirou-se 1 ml do filtrado e diluiu-se num balão de 10 ml com etanol ou água milli Q.

Uma terceira fase consistiu em diluir os óleos nomeadamente o Telex HVLP 68 e Zeus Guia 68 em tolueno, e testar de novo em espectroscopia de absorção molecular no UV/vis para tentar perceber se o tolueno seria melhor solvente que o etanol nas mesmas condições que a segunda fase.

Como os óleos e as águas oleosas continuavam concentrados, foram realizadas tentativas de decantação e filtração mais sofisticadas. Foram realizadas diversas hipóteses, com e sem ácido que de seguida são apresentadas, e analisando sempre em simultâneo os espectros de UV/vis.

Também foram realizados ensaios de regeneração do  $\text{TiO}_2$ , e mais tarde analisados os espectros no UV/vis.

Na última sessão da análise dos espectros de UV/vis a preparação das amostras tanto acidificadas como não, sofreram o mesmo procedimento. Foram sempre armazenados cerca de 25 ml para fazer o espectro UV/vis no final. É apresentado de seguida, de forma sucinta, todos os procedimentos utilizados nos últimos ensaios que se determinam no capítulo seguinte.

- Na amostra de águas oleosas deste 1º ensaio, a massa do filtro foi de 1,75 g. Colocou-se 150 ml de águas oleosas no respetivo filtro. A filtração demorou cerca de seis horas.
- Na amostra de águas oleosas deste 2º ensaio, utilizaram-se três filtros juntos, cujas massas obtidas foram de 1.80 g, 1.76 g e 1.80 g. Repetiu-se o mesmo processo que o 1º ensaio, e neste caso a filtração demorou cerca de três horas. O tempo foi inferior uma vez que a quantidade de águas oleosas também foi inferior, pois foram utilizadas as águas oleosas que restaram do 1º ensaio.

- Na amostra de águas oleosas acidificadas, o 1º ensaio, foi realizado com 150 ml de águas oleosas sobre um filtro de massa 1.77 g. Esta filtração demorou cerca de 5 horas para estar completa.
- Na amostra de águas oleosas mais dióxido de titânio (1º ensaio), colocou-se 150 ml de águas oleosas com 5.03 g de dióxido de titânio num erlenmeyer. Homogeneizou-se a solução e posteriormente fez-se a filtração da solução com o filtro de massa 1.77 g. Demorou cerca de 1 hora a filtrar.
- Na amostra de águas oleosas mais dióxido de titânio (2º ensaio) colocou-se 100 ml de águas oleosas (o que sobrou do 1º ensaio) com 5.03 g de dióxido de titânio também num erlenmeyer. A filtração foi realizada com um filtro de massa 1.74 g depois da solução ser homogeneizada. Demorou cerca de meia hora a filtrar.
- Na amostra de águas oleosas juntamente com dióxido de titânio (3º ensaio) colocou-se 50 ml do filtrado (o que restou do 2º ensaio) com 2.55 g de dióxido de titânio num erlenmeyer. A filtração foi feita com um filtro de 1.80 g e a filtração decorreu em 15 minutos apenas.
- Na amostra de águas oleosas acidificadas com dióxido de titânio (1º ensaio), utilizou-se 150 ml de águas oleosas acidificadas com 5.04 g de dióxido de titânio num erlenmeyer. Homogeneizou-se a solução e posteriormente fez-se a filtração da solução com o filtro de massa 1.78 g, demorando cerca de 1 hora a filtrar.
- Na amostra de águas oleosas acidificadas com dióxido de titânio (2º ensaio), já se utilizou apenas 100 ml de águas oleosas acidificadas (as que restaram do 1º ensaio) com 5.05 g de dióxido de titânio. Após a sua homogeneização realizou-se a filtração com um filtro de massa 1.76 g originando um tempo de filtração sensivelmente de meia hora.
- Na amostra de águas oleosas com carvão ativado (1º ensaio) a massa do filtro correspondeu a 1.80 g. Colocou-se 150 ml de águas oleosas com 5.09 g de carvão ativado num erlenmeyer. Este ensaio decorreu sensivelmente numa hora.
- Na amostra de águas oleosas com carvão ativado (2º ensaio), colocou-se 100 ml de águas oleosas (o que restou do 1º ensaio) com 5.02 g de dióxido de titânio num erlenmeyer. Homogeneizou-se a solução e posteriormente fez-se a filtração com o filtro de massa 1.72 g, demorando cerca de meia hora.
- Na amostra de águas oleosas com carvão ativado (3º ensaio), colocou-se 50 ml do filtrado de carvão ativado que restou do 2º ensaio com 2.53 g de carvão ativado num erlenmeyer. No fim de homogeneizar a solução fez-se a filtração com o filtro de massa 1.76 g. Demorou cerca de 10 minutos a filtrar.
- Na amostra de águas oleosas acidificadas com carvão ativado (1º ensaio) colocou-se 150 ml de águas oleosas acidificadas com 5.07 g de carvão ativado num erlenmeyer. Homogeneizou-se a solução e posteriormente fez-se a filtração da solução com o filtro de massa 1.81 g. A filtração demorou cerca de 1 hora.

- Na amostra de águas oleosas acidificadas com carvão ativado (2º ensaio) colocou-se 100 ml de águas oleosas acidificadas (o que restou do 1º ensaio) com 5.01 g de carvão ativado num erlenmeyer. Homogeneizou-se a solução e posteriormente fez-se a filtração da solução com o filtro de massa 1.74 g. Demorou cerca de meia hora a filtrar.



Figura 3.4 – Ilustração de duas das filtrações efetuadas para análise UV/vis.

Foram realizadas diversas tentativas no processo de decantação e flotação, para posterior filtração. As soluções passaram de muito concentradas, a serem possíveis de visualizar o seu respetivo espetro no UV/vis.

Nestes processos de tratamento e de filtração foi sempre utilizado um filtro millipore de 0.20  $\mu\text{m}$  numa seringa.

Também foi realizado a nível laboratorial, um procedimento idêntico ao que se utiliza nas ETAR's como tentativa de clarificar a água. Nesta experiência utilizou-se hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio disponíveis no laboratório. Procedeu-se do seguinte modo: colocou-se cerca de 100 ml de águas oleosas num erlenmeyer juntamente com 1 ml de solução de sulfato de alumínio e homogeneizou-se a solução com a ajuda de uma vareta. Em seguida, adicionou-se à solução 10 ml de hidróxido de cálcio, agitou-se lentamente com uma vareta e deixou-se a repousar cerca de uma hora. Por último realizou-se a filtração da solução.

Também foi importante neste processo de afinação os resultados obtidos da realização dos ensaios de calcinação. Neste estudo, as temperaturas testadas foram 150 °C, 300 °C, 500 °C, 800 °C e 1000 °C.

A disposição na mufla era sempre conforme a figura 3.5:

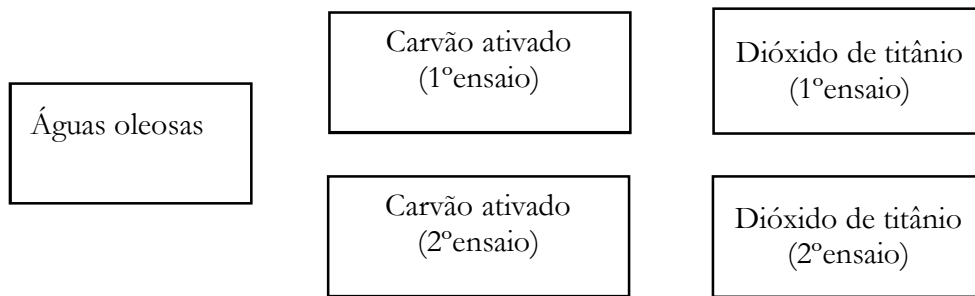


Figura 3.5 – Disposição efetuada na mufla dos cadinhos com as respectivas amostras, ao longo dos diferentes testes.

Os cinco cadinhos foram sempre testados nas mesmas condições de temperatura e humidade, ou seja, assim que se atingia a temperatura pretendida, retiravam-se da mufla e colocavam-se no exsiccador cerca de duas horas. De seguida testava-se outra temperatura e o procedimento seguia-se sempre da mesma forma, até atingir a temperatura de 1000 °C.

Foi importante observar a cor dos filtros e das amostras a cada patamar de temperatura e perceber qual a percentagem que se conseguia remover de óleo diferindo de tratamento, de temperatura, se na sua constituição existia ácido ou não.

Também foi alvo de estudo, perceber se era possível regenerar ou não o dióxido de titânio, conseguindo assim minimizar os custos da compra deste para as instalações fabris no decorrer do tratamento às águas após o trabalho físico do separador de hidrocarbonetos. Todos esses resultados são apresentados no capítulo 4 de forma pormenorizada.

### 3.4 Valorização energética

O objetivo principal deste estudo caracteriza-se pelo reaproveitamento de água, mas também pela valorização energética de resíduos. Para isso, foram realizados dois ensaios diferentes da queima dos óleos.

Numa primeira fase, utilizou-se uma pequena percentagem de cada tipo de óleo, sem qualquer contaminação, em cadinhos diferentes, onde se fez incidir lume com um isqueiro e com o auxílio de uma vareta.



Depois, numa outra sessão procedeu-se à queima dos óleos provenientes das máquinas depois de um dia de operação. Para isso foi realizada a recolha dos óleos das máquinas para um recipiente hermeticamente fechado e procedeu-se à sua queima, conforme demonstração no capítulo 4.

Era importante testar se a valorização energética dos óleos antes de serem utilizados nas máquinas teriam o mesmo resultado do que os óleos oriundos das máquinas de injeção.

## **Capítulo 4 - Resultados e discussão**



## 4.1 Controlo da qualidade

Nesta secção será apresentado, a título de exemplo, alguns casos de situações comuns no controlo da qualidade ao nível do laboratório de controlo da qualidade e linha de produção da empresa onde decorreu este projeto.

### 4.1.1 Intervalos de especificação

Na tabela 4.1 encontra-se os resultados obtidos no estudo de caracterização de uma medida por três operadores diferentes a uma amostra de dez peças fabricadas na linha de produção.

**Tabela 4.1 – Estimativa de uma medida obtida por avaliação de dez peças (a01 a a10) avaliadas por três operadores distintos (Op1-Op3) através do uso de um paquímetro digital.**

( cm )	a01	a02	a03	a04	a05	a06	a07	a08	a09	a10
Op1	20.99	21.02	21.03	21.00	21.02	21.01	21.04	21.02	21.03	21.00
	20.99	21.01	21.04	21.00	21.02	21.02	21.03	21.02	21.03	21.00
	20.99	21.02	21.04	20.99	21.02	21.01	21.04	21.02	21.03	21.00
Op2	21.00	21.02	21.03	21.00	21.02	21.01	21.03	21.01	21.03	21.01
	21.00	21.03	21.03	21.00	21.01	21.01	21.03	21.02	21.02	21.00
	20.99	21.02	21.03	20.99	21.02	21.01	21.03	21.02	21.03	21.01
Op3	21.00	21.02	21.03	21.01	21.02	21.02	21.03	21.02	21.03	21.00
	20.99	21.02	21.03	21.00	21.02	21.02	21.04	21.02	21.03	21.00
	20.99	21.01	21.03	21.01	21.02	21.02	21.03	21.02	21.02	21.01

Esta análise é multivariada em terceiro grau – existem 10 amostras ( $n=10$ ) que foram medidas em triplicado ( $m=3$ ) por três operadores diferentes ( $k=3$ ).

Vamos abordar esta questão em graus de dificuldade distintos tendo por base que não se conhece o valor pretendido.

Numa fase inicial vamos ver como está o produto quando avaliado por cada um dos operadores (Op1-Op3).

Considerando o primeiro operador (Op1), os valores obtidos são coerentes com uma distribuição normal ( $TV(JB)=1.47$ ;  $p[H0]=0.478$ ) e em termos de dispersão global o valor do teste de Cochran dá  $TV(C) = 0.200$  que é inferior ao valor crítico previsto por Cochran para o nível de

confiança de 95% (0.455); como tal as peças e medições apresentam uma variabilidade global coerente.

Efetuada a análise ANOVA para o caso de fator único com réplicas atinge-se um valor teste muito elevado ( $TV(FA) = 47.91$ ) que corresponde ao valor de prova nulo ( $p[H_0] = 0.000$ ) logo as amostras avaliadas por este operador diferem na posição.

Assumindo que todas as medidas realizadas são representativas das amostras produzidas obteve-se as estimativas populacionais (média e desvio padrão) globais 21.0160 (0.0041) cm.

Olhando mais em detalhe ao conjunto de estimativas obtidas, efetuando a remoção sucessiva de amostras, da mais desviada do computo geral (média global) para a menos desviada, a ANOVA vai evidenciando desvios sistemáticos nas amostras com a remoção de a01, a04, a10, a03, a06 e a07 sendo o conjunto a02, a05, a08 e a09 considerado coerente. Este conjunto apresenta as estimativas 21.0189 (0.0033) cm.

Neste caso o conjunto de medidas mais coerentes situam-se acima da média global.

Observando agora os valores obtidos pelo segundo operador (Op2), verifica-se que os valores também têm características de uma distribuição normal ( $TV(JB)=1.85$ ;  $p[H_0]=0.397$ ) e que ele também se encontra a trabalhar em condições de homogeneidade da variância ( $TV(C)=0.143$ ). Contudo também se detetam anomalias no que diz respeito à diferença na avaliação de amostras ( $TV(FA)=20.38$ ;  $p[H_0] = 0.000$ ) e as estimativas globais são 21.0153 (0.0048).

Efetuada o rastreio de valores discrepantes com o teste ANOVA, é necessário remover as amostras a01, a04, a10, a06, a05 e a08 chegando-se à coerência nas medidas com as amostras a02, a03, a07 e a09 obtendo-se a concordância de valores ( $TV(FA)=1.83$ ;  $p[H_0]=0.219$ ) sendo as estimativas amostrais 21.0275 (0.0041) cm.

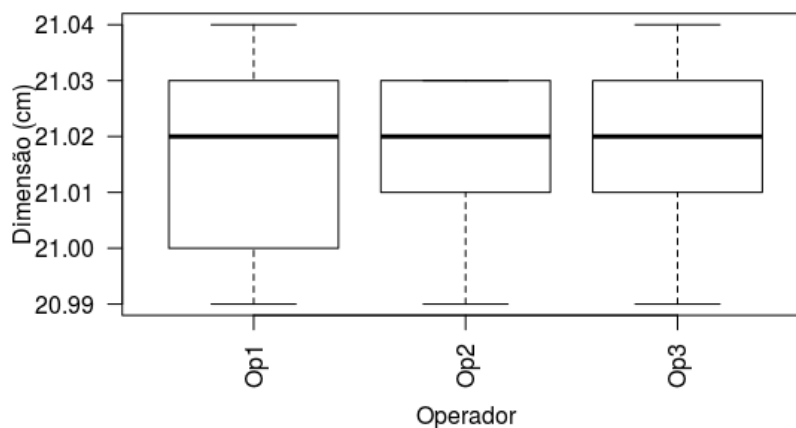
Observa-se também que o conjunto de medidas mais coerentes se situam na parte superior da distribuição global.

Passando ao terceiro caso (Op3), os valores obtidos revelam a normalidade da distribuição ( $TV(JB)=1.82$ ;  $p[H_0]=0.402$ ) bem como a homogeneidade da variância ( $TV(C)=0.167 < 0.445$ ). Em termos globais a ANOVA evidencia diferenças significativas nas medições das amostras ( $TV(FA)=23.50$ ;  $p[H_0] = 0.000$ ) sendo as estimativas globais 21.0170 (0.0045). Efetuando a eliminação regressiva dos valores obtidos com amostras mais diferentes do conjunto mais coeso, é necessário eliminar as amostras a01, a10, a04, a07 e a03 para se obter um conjunto coerente de

medidas ( $TV(FA)=3.00$ ;  $p[H_0]=0.072$ ) contendo as amostras a02, a05, a06, a08 e a09 com estimativa amostral de 21.0207 (0.0037).

Novamente se verifica que as estimativas mais coerentes obtidas pelo operador se situam na metade superior da amostra global.

Na figura 4.1 encontra-se representados os resultados obtidos por cada operador através da representação em caixa (box-plot).



**Figura 4.1 – Representação dos valores obtidos por cada operador (Op1 a Op3) na avaliação de uma dimensão em triplicado através da análise de 10 peças produzidas na linha de fabrico.**

Da figura 4.1 consegue-se verificar que, em termos de operador, não parece haver diferenças significativas na obtenção de medidas com as amostras em causa – em termos de estimativa central estas são todas coerentes, mas há uma ligeira indicação de que os operadores Op2 e Op3 estão a trabalhar com uma precisão acrescida em relação ao operador 1 (Op1).

Através da ANOVA de fator único foi possível verificar que não existe de facto diferenças nas medidas obtidas entre operadores ( $TV(FA)=0.11$ ;  $p[H_0]=0.897$ ) como seria de suspeitar pelo que se observa na figura 4.1.

Do que ficou demonstrado, os operadores estão a trabalhar em conformidade, mas parece haver alguma heterogeneidade proveniente da parte da produção que origina as discrepâncias nas medidas obtidas na avaliação da dimensão das peças.

Em termos de heterogeneidade da dimensão, as amostras a01, a04 e a10 foram detetadas, pela análise ANOVA, como diferentes do restante conjunto nas três análises individualizadas aos operadores sendo que estas devem apresentar valores anómalos; já as amostras a03, a06 e a07

apenas foram consideradas anómalas em 2/3 dos casos. Apenas as amostras a02 e a09 não foram nunca detetadas como anómalas.

Considerando agora a perspectiva em termos de análise da conformidade das amostras, o teste ANOVA de fator único indica haver uma enorme discrepância entre as amostras avaliadas ( $TV(FA)=66.40$ ;  $p[H_0] = 0.000$ ). No sentido de verificar quais as amostras mais coerentes, foram progressivamente removidos os valores mais desviados do conjunto central, tendo sido necessário remover sucessivamente as amostras a01, a04, a10, a07, a03 e a09 até se obter conformidade ( $TV(FA)=2.06$ ;  $p[H_0] = 0.125$ ) com o conjunto de amostras composto por a02, a05, a06 e a08.

Confrontando este último resultado de grupo conforme com o obtido anteriormente (apenas as amostras a02 e a09 foram sempre aceites pelos diferentes operadores como mais conformes), permanece a dúvida nas conclusões – provavelmente a dispersão de resultados depende mais das amostras em análise que propriamente dos operadores em causa.

Pensando que pode inclusivamente existir algum efeito de interação entre o resultado obtido pelo operador e a amostra em causa, realizou-se o teste ANOVA de fator duplo com réplicas.

Na tabela 4.2 encontram-se os resultados obtidos nesta análise ANOVA.

Tabela 4.2 – Resultados obtidos na análise ANOVA de fator duplo considerando o efeito conjugado entre operadores (Op1-Op3) e amostras (a01-a10).

<i>Fonte</i>	<i>SS</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>TV(F)</i>	<i>p[H0]</i>
<i>Operadores</i>	0.00004	2	0.000021	1.06	0.354
<i>Amostras</i>	0.01494	9	0.001660	82.99	0.000
<i>Interação</i>	0.00076	18	0.000042	2.10	0.017
<i>Aleatoriedade</i>	0.00120	60	0.000020		
<i>Total</i>	0.01694	89			

Da tabela 4.2 verifica-se que apenas existe efeito da amostra ( $TV(F_B)=82.99$ ;  $p[H_0]=0.000$ ) não sendo significativos os efeitos do operador nem sequer a interação entre operador-amostra.

No sentido de melhor evidenciar este efeito, foram representados na figura 4.2 as estimativas populacionais de cada amostra obtidas pelos operadores.

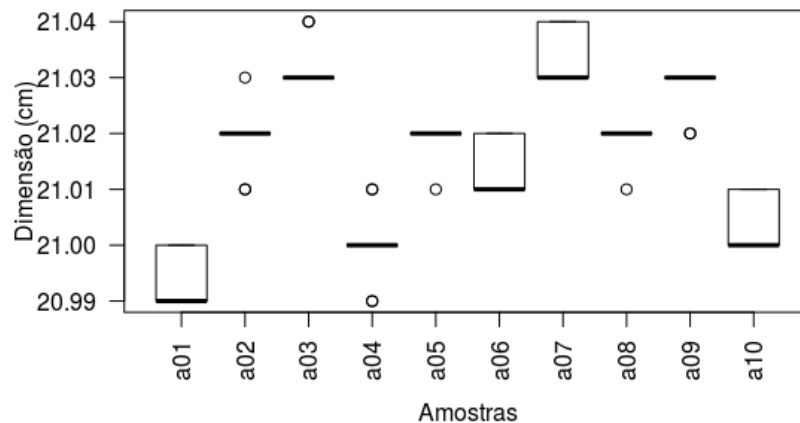


Figura 4.2 – Representação dos valores obtidos em cada amostra (a01 a a10) na avaliação de uma dimensão usando todos resultados obtidos pelos três operadores (Op1-Op3).

Através da figura 4.2 pode-se ainda verificar que as amostras a02, a05, a06 e a08 são as que concentram a sua dispersão de valores na região central situada entre 21.01 e 21.03. Ainda desta mesma figura também se pode verificar que as amostras mais discordantes, a01, a04 e a10, são de facto as que se encontram tendencialmente mais afastadas desta região central.

Assim sendo, na necessidade de caracterizar este lote de produção com base na amostra recolhida, pode-se dizer que, em termos globais, caso a produção fosse de todo coerente, as estimativas globais são 21.016 (0.014) cm – estas estimativas permitem prever que, ao nível de confiança de 95% possam surgir peças com dimensões situadas entre 20.99 e 21.04. Na realidade os extremos obtidos foram 20.99 e 21.04 para os valores de mínimo e máximo, respetivamente. Esta enorme concordância entre valores obtidos e valores previstos não é de estranhar já que ficou patente que a) a população amostral ( $n=10$ ,  $m=3$ ,  $k=3$ ) é normal e b) não existem valores anómalos em termos de extremos de posição nem de dispersão.

#### 4.1.2 Verificação da conformidade

Nesta seção serão apresentados os resultados relativos à conformidade dos diversos processos apresentados em termos de controlo de qualidade laboratorial na empresa.

Relativamente aos testes de resistência ao impacto os resultados obtidos com material Terluran HH 106 “Black” em que o tipo de provete continha entalhe estão apresentados na tabela 4.3:



**Tabela 4.3– Resultados obtidos na análise de resistência ao impacto do material Terluran HH 106 “Black” para controle das respectivas peças onde o material está inserido.**

Provete N°	Largura x ou x <sub>k</sub> (mm)	Espessura (mm)	Área (mm)	Energia (J)	Resistência ao impacto (kJ m <sup>-2</sup> )
1	7.98	4.03	32.15	0.38	11.94
2	8.01	4.03	32.24	0.34	10.66
3	7.96	4.03	32.07	0.37	11.47
4	7.97	4.03	32.11	0.38	11.72
5	7.96	4.03	32.07	0.38	11.72
6	7.95	4.03	32.03	0.38	11.98
7	7.97	4.03	32.11	0.42	13.20
8	7.97	4.03	32.11	0.37	11.46
9	8.02	4.03	32.24	0.38	11.56
10	7.98	4.03	32.15	0.39	12.19

Após análise da tabela 4.3 é possível concluir que os 10 provetes assumiram uma boa reprodutibilidade do método pois os desvios em relação ao valor esperado são pouco significativos. A média da resistência ao impacto é de 11.79 kJ m<sup>-2</sup> e segundo o valor esperado pelo cliente (entre 10.50 kJ m<sup>-2</sup> a 12.50 kJ m<sup>-2</sup>). Assim sendo, admite-se que foram cumpridos os requisitos e este material não apresenta nenhuma não conformidade.

O exemplo utilizado nos testes de flamabilidade foi o material Polytron P20B03. Procedeu-se à preparação dos três provetes para posterior queima, respeitando a temperatura de (23 ± 2) °C e uma humidade relativa de (50 ± 6) %.

Após a queima dos provetes necessários ao teste, executou-se o relatório em que se colocou o projeto (VW364), o molde (2378), a referência interna (521059), a referência de acordo com o último lote entregue do fornecedor até à data de realização do teste (14100521), a norma de referência (IL1010), e a especificação (≤100 mm/min). No local respetivo aos resultados do teste da queima de provetes colocou-se os seguintes valores: provete 1 (B=10.26 mm/min), provete 2 (B=12.56 mm/min), provete 3 (B=11.26 mm/min). A média obtida foi de 11.36 mm/min e classificou-se o material como pertencente à categoria B. Após realização do teste colocou-se a data respetiva e procedeu-se à sua validação para seguir para o cliente.

Relativamente ao modo como se classifica os diferentes materiais nas diversas categorias é expresso na tabela 4.4:

Tabela 4.4– Classificação dos diferentes materiais em categorias, de acordo com a forma como se processa a sua queima.

<b>Categoria</b>	<b>Definição</b>	<b>Fundamento</b>
DNI	Não inflama	O material não inflama, não suporta a combustão durante ou após a ignição.
SE	Auto-extinguível	O material inflama, mas não chega a atingir a 1ª marca de medição.
SE/NBR	Auto-extinguível/Sem taxa de combustão	O material deixa de arder antes de decorridos 60 s desde o início da contagem, e não ardeu mais que 50 mm desde o início da contagem.
SE/B	Auto-extinguível/Com uma taxa de combustão máxima de 100 mm/min	O material arde mas deixa de arder antes da chama ter atingido um determinado ponto especificado. A taxa de combustão é calculada segundo a seguinte fórmula: $B=60 \times d/t$ Em que: B – taxa de combustão em mm/min d- distância que a chama percorre em mm t- tempo decorrido em segundos até a chama percorrer a distância d em mm.
B	Taxa de combustão máxima de 100 mm/min	A taxa de combustão é calculada de igual forma à expressa na categoria SE/B.

Relativamente aos testes de determinação do índice de fluidez estes foram realizados conforme a norma ISO 1133.

Através da folha de especificação do material Total PPH 7060 é possível através do MFR estimado (g/10min) determinar qual a massa de amostra sugerida para a sua pesagem (em gramas) da seguinte forma (tabela 4.5):

Tabela 4.5– Quantidade de amostra sugerida para realização do teste tendo em conta o MFR estimado do material.

<b>MFR estimado (g/10min)</b>	<b>Massa de amostra sugerida (g)</b>
<b>0.1 a 0.5</b>	3 a 5
<b>0.5 a 1</b>	4 a 6
<b>1 a 3.5</b>	4 a 6
<b>3.5 a 10</b>	6 a 8
<b>&gt;10</b>	6 a 8

Após estabelecimento da massa necessária para se dar início ao teste, que neste caso foi entre 6 a 8 gramas, mais precisamente 7.32 gramas, realizou-se o ensaio nas condições sugeridas na ficha de especificação do material.

O plano de temperatura foi de 230 °C e o peso utilizado correspondeu a 3.8 kg. Os resultados deste teste, com 36 amostras aceitas foram os seguintes:

Tabela 4.6– Resultados obtidos na determinação do índice de fluidez, tendo em conta a tolerância máxima e mínima de MFR admitida de 15 g/min e 10 g/min, respetivamente.

Resultados	MFR (g/10min)
Média	12.56
Máximo	12.81
Mínimo	12.16
Desvio Padrão	0.1848

Como foram cumpridas as especificações estabelecidas pelo cliente e a Plasfil, o material pôde seguir para a produção sem ser feito nenhum ajuste.

Em relação ao exemplo apresentado dos testes de tração/compressão relativo ao molde 2732 os resultados obtidos para as forças foram de 1388N (figura 4.3) e 1255N.

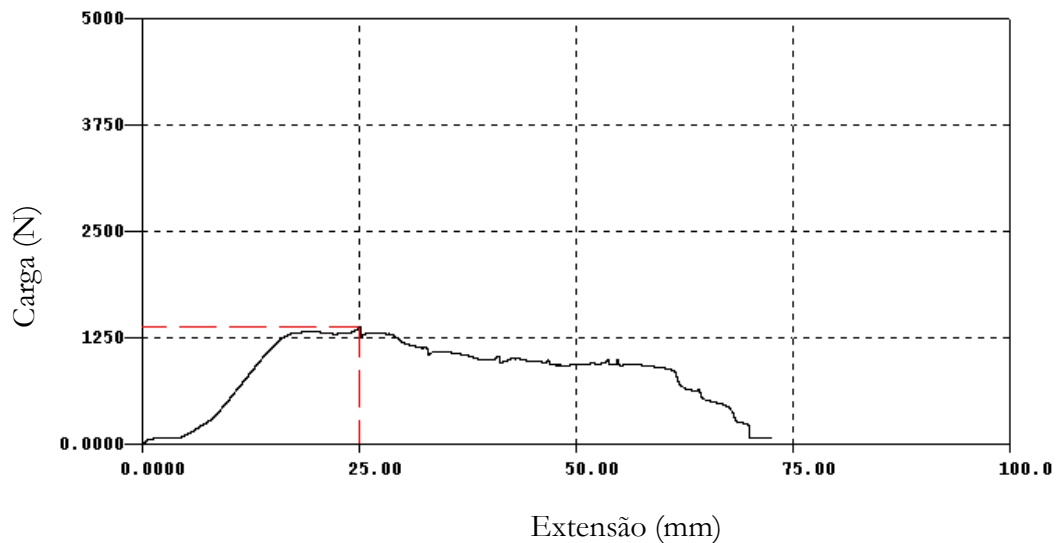


Figura 4.3 – Representação dos valores obtidos relativamente à força (N) e extensão (mm) do teste de tração da peça de airbag.

Neste ensaio de tração, o provete foi submetido a um esforço, neste caso, crescente na sua direção axial, que o levou à rutura obtendo o valor indicado na figura 4.3 superior a 1200N (força necessária de rutura mediante exigência do cliente).

No que diz respeito ao estudo realizado com cartas de controlo, resultaram 20 réplicas da medição, uma média de 392,9 e um  $\sigma$  de 0.037 (figura 4.4). A carta de controlo apresentada cumpre com os requisitos, não se verificando, portanto, nenhuma não-conformidade.

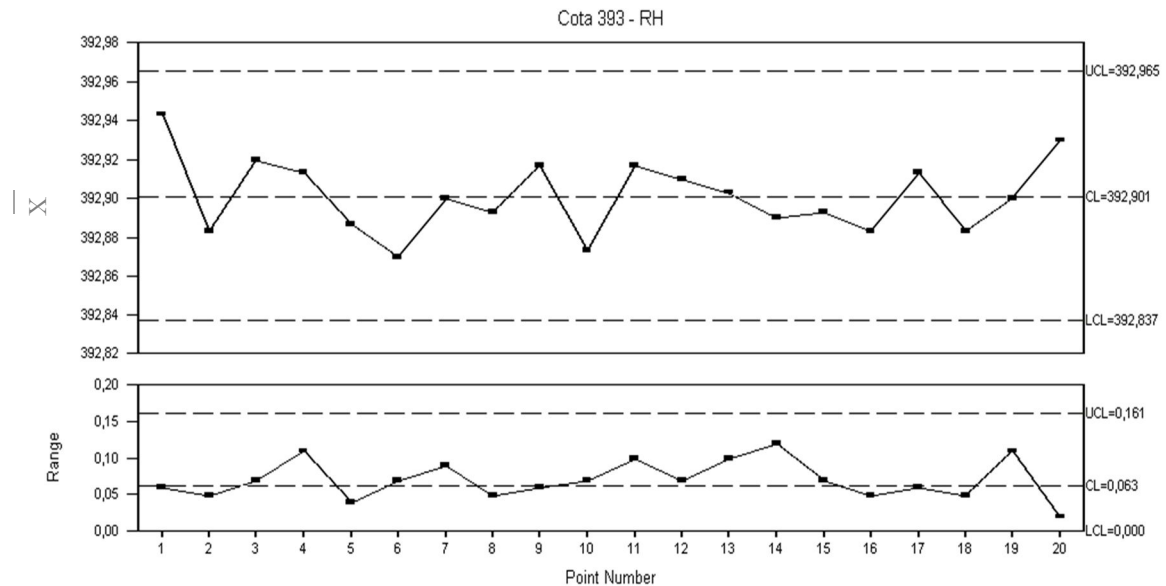


Figura 4.4 – Resultados obtidos nas cartas de controlo do molde 1252, respetivo à cota 393, tanto em termos de médias como de amplitudes.

Também é apresentado o histograma que comprova, uma vez mais, que o processo é coerente e fiável pois encontra-se a laborar dentro dos limites aceitáveis.

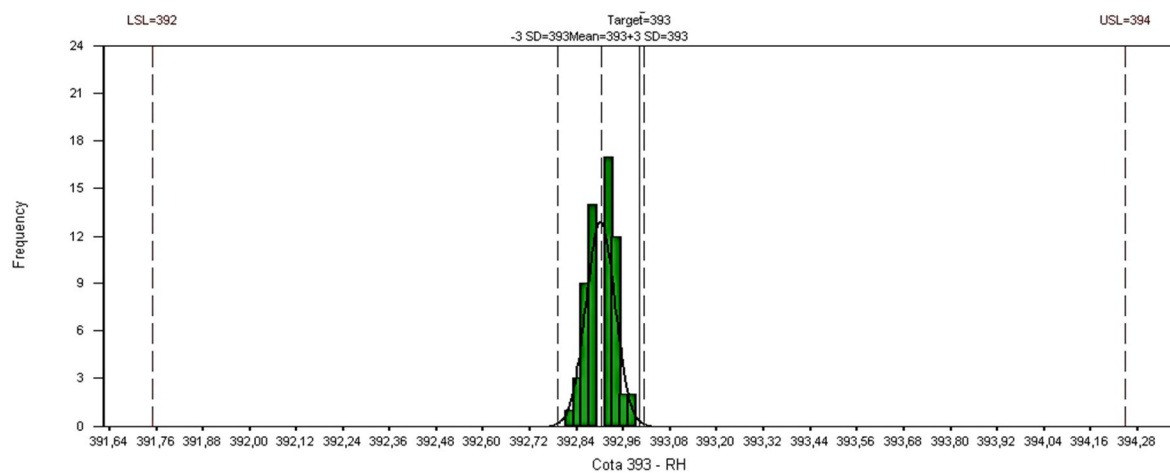


Figura 4.5 – Histograma relativo ao processo em estudo, cuja cota do limite inferior e limite superior é respetivamente 392 e 394.

Foram apresentados alguns dos exemplos obtidos ao longo do controlo de qualidade na organização. Foi um trabalho constante e coerente com o objetivo de obter os resultados espectáveis pelos clientes.

De seguida é apresentado os resultados tendo em conta o objetivo principal deste estudo no que diz respeito à recuperação de água, capacidade de extração, a recuperação do adsorvente e a respetiva valorização energética dos óleos.

## **4.2 Recuperação de água**

Após trabalho de pesquisa junto dos colaboradores, outras empresas e na própria Plasfil, conseguiu-se chegar a um só separador de hidrocarbonetos. O estudo começou com 40 empresas. De 40 resumiu-se a 21 respostas. Dessas 21 respostas, foi possível contar com a participação ativa de 11 empresas. Todas foram cruciais neste planeamento.

De seguida é apresentado o separador de hidrocarbonetos que seguiu na frente deste desafio e todos os resultados obtidos em laboratório para uma melhoria significativa da água após o tratamento feito com o separador de hidrocarbonetos.

### **4.2.1 Capacidade de extração**

Todas as empresas foram cruciais no desenvolvimento deste estudo. No entanto, o desafio pretendia que apenas fosse escolhida uma empresa, de acordo com o que fosse mais rentável.

De 40 empresas, a empresa selecionada foi a ECOALCANCE, sediada em Viseu.

Desde cedo que esta empresa se mostrou colaboradora e acessível aconselhando de diversos pormenores técnicos para além dos diferentes preços.

Ou seja, seria importante comparar a secção de tubagem (os da Ecoalcance são de 160 mm para 6 L/s), os volumes e os caudais propostos (2500L), a qualidade dos materiais (PEAD), o tipo de filtro coalescente (lamelar), ter um filtro facilmente removível e quanto maior o filtro, mais eficiência se teria no processo, e por consequência menos entupimentos.

Após chamadas telefónicas e a receção de documentação por parte da Cláudia Esteves (responsável pelo Ambiente da Plasfil), procedeu-se à fase seguinte que foi a do planeamento da implementação e construção deste separador na Plasfil.

A Ecoalcance dedica-se à comercialização de equipamentos destinados ao tratamento ou armazenamento de águas limpas ou sujas, domésticas ou industriais.

Com grande experiência no ramo, conta com o apoio técnico de quadros especializados, elaborando sempre soluções adequadas à realidade dos clientes. Tendo presente sempre a qualidade e a satisfação do cliente, é notória a sua resposta de forma imediata como forma de garantir um ótimo atendimento personalizado. Os produtos que a Ecoalcance comercializa tem presente a preservação do ambiente, e sempre em conta a legislação vigente. Esta é uma empresa, em que as vantagens são notórias para os clientes e que merece toda a confiança em se apostar na mesma para benefício com a Plasfil.

#### 4.2.2 Otimização da extração

Os separadores de hidrocarbonetos de capacidade 2500L e caudal 6L/s da Ecoalcance ECOIH2500 (figura 4.6), são recipientes estanques, destinados à separação de hidrocarbonetos de águas residuais oleosas.

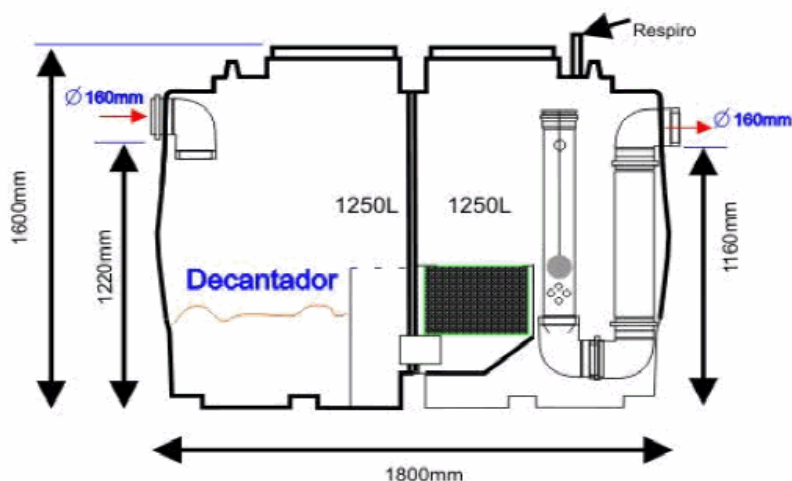


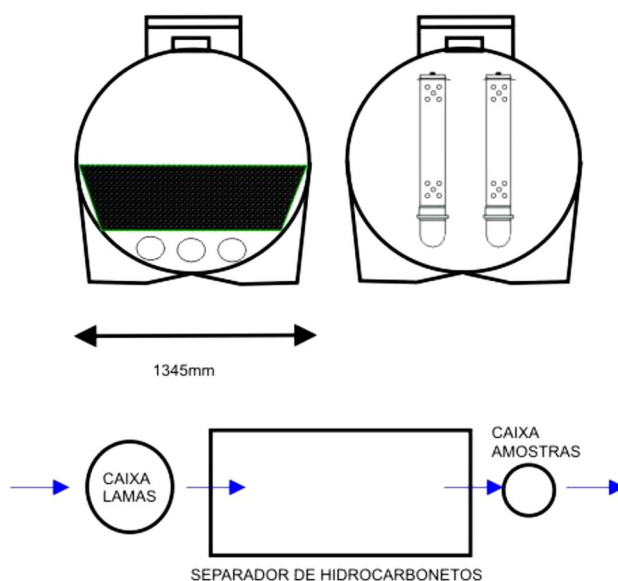
Figura 4.6 – Ilustração do separador de hidrocarbonetos da Ecoalcance (capacidade 2500L), apresentado um duplo filtro coalescente a válvula obturadora automática.

Os equipamentos são construídos em Polietileno Linear reforçado de Alta Densidade, aditivado anti-U.V, o que se traduz numa elevada resistência mecânica e insensibilidade à corrosão, fabricado pelo processo de Roto moldagem, garantindo-se deste modo total estanquicidade.

Os Separadores de Hidrocarbonetos ECOIH2500 pertencem à classe 1 de acordo com as normas DIN1999/EN858, apresentando um duplo filtro coalescente e válvula obturadora automática. Os Separadores de Hidrocarbonetos ECOIH2500, apresentam um rendimento de separação de hidrocarbonetos correspondente a 99,98%, permitindo alcançar um efluente final com concentração de hidrocarbonetos inferior a 5ppm, nas condições de teste das referidas

normas, ocasionando assim um cumprimento às exigências de descarga estabelecidas na legislação vigente, nomeadamente no Decreto – Lei 236/98 de 1 de agosto.

Relativamente às suas características, estes separadores têm uma capacidade de armazenagem de produto separado para montagem enterrada. O seu funcionamento não carece de energia elétrica. Possui tampas com dispositivo de fecho, estanque e à prova de odores e um sifão equipado com dispositivo de vedação automática. Compreende também um filtro coalescente removível; o seu revestimento interior é à prova de líquidos minerais leves. É dotado de uma certa facilidade de limpeza e de resistência à corrosão exterior.



**Figura 4.7 – Características do separador de hidrocarbonetos, evidenciando também a caixa das lamas e a caixa onde ficarão as amostras no fim do processo.**

O gasto que a Plasfil obteve acerca das águas oleosas relativo ao ano de 2015 foi de 5064.05€ (c/IVA<sup>19</sup>). Tendo em conta este resultado relativo ao ano passado tentou-se minimizar da melhor forma procedendo-se a algumas estimativas de melhoria contínua.

De acordo com a Tabela 4.7 pode-se afirmar que o custo do separador incluindo portes e quadro de alarme de nível de hidrocarbonetos ficaria a custar apenas 2312.4€ (c/IVA).

---

<sup>19</sup> O acrónimo IVA significa Imposto sobre o Valor Acrescentado. Trata-se de um imposto sobre o consumo que taxa os produtos, os serviços, as transações comerciais e as importações.

Tabela 4.7 – Custos associados ao separador de hidrocarbonetos tendo em conta a capacidade, o caudal e respetivo material.

Quant.	Descrição	Ref:	Capacidade	Caudal	Material	Preço unitário
1	Separador de hidrocarbonetos	ECOIH2500	2500L	6 L/s	PEHD	1.400€
	<b>Opção</b>					
1	Portes					100€
1	Quadro de alarme de nível de hidrocarbonetos					380€

E, portanto, apenas num ano consegue-se amortizar os custos face ao ano de 2015. Ou seja, supondo que a instalação do separador é 500€ e o transporte de 100€ (face ao estudo efetuado, foi a média obtida) já se totaliza 600€.

A somar a este resultado acrescentamos o separador de hidrocarbonetos, cujo custo será de 1400€, os portes de envio que serão de 100€ e o quadro de alarme de nível de hidrocarbonetos, com um custo de 380€. Totaliza em 3050.4€ (c/IVA).

Tendo em conta o valor pago o ano passado de 5064.05€, a margem de lucro obtida apenas num ano seria de 2014.01€. Em quatro anos será rentabilizado este montante (figura 4.8), uma vez que o único custo que se poderá ter futuramente são as manutenções ao separador por entidades certificadas (empresas de construção civil), manutenções essas que irão depender da quantidade de hidrocarbonetos presentes na água, mas pelo estudo efetuado, pode-se afirmar que a manutenção ao separador, será feita em intervalos de 2 em 2 anos e os custos não excederão os 500€.

### Previsão das margens de lucro

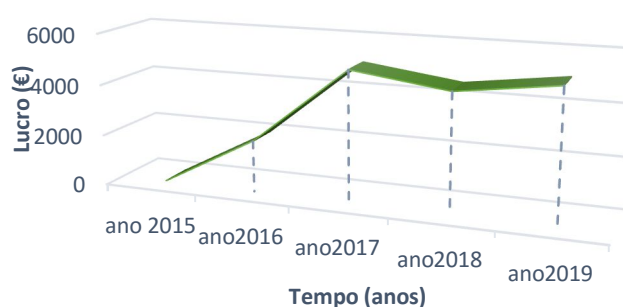


Figura 4.8– Previsão do montante poupado ao investir num separador de hidrocarbonetos para o reaproveitamento da água.



Poupa-se também na água que se obtém à saída do separador de hidrocarbonetos, pois esta após tratamento poderá ser encaminhada para uma linha de águas pluviais ou de novo para a lavagem das máquinas de forma bombeada.

A Ecoalcance também se disponibiliza para que o prazo de entrega do separador de hidrocarbonetos seja feito de forma imediata; com uma garantia de 2 anos contra eventuais defeitos de fabrico, e fornece também fichas e manuais de aplicação dos seus materiais.

Tudo isto tem as suas vantagens, poupa-se na água que se consome pois ela regressa ao seu ciclo de forma cuidada, poupa-se no dinheiro que se paga a uma entidade certificada para recolher as águas oleosas, economiza-se também nos recursos, uma vez que o separador de hidrocarbonetos faz o trabalho de separação sozinho, e ainda se consegue valorizar os óleos de forma útil e agradável para o meio ambiente. Tanto se consegue valorizar os óleos, como também melhorar o tratamento das águas à saída do separador, com técnicas testadas em laboratório.

### **4.2.3 Afinação final**

Nesta seção são apresentados todos os resultados obtidos em laboratório para melhoria constante neste processo da separação do óleo da água e sua constante renovação.

Relativamente à espectroscopia de absorção molecular no UV/vis foram vários os passos até se conseguir chegar ao melhor resultado.

#### **✓ *Análises realizadas no dia 7 de maio***

Com a amostra do Telex HVLP-68 foram realizadas diversas tentativas, sendo apenas concentrado, concentrado e diluído em 10% de água e concentrado diluído em 10% de etanol. Todos estes resultados obtidos através da análise dos respetivos espetros puderam concluir que todas estas tentativas ultrapassavam os limites de deteção.

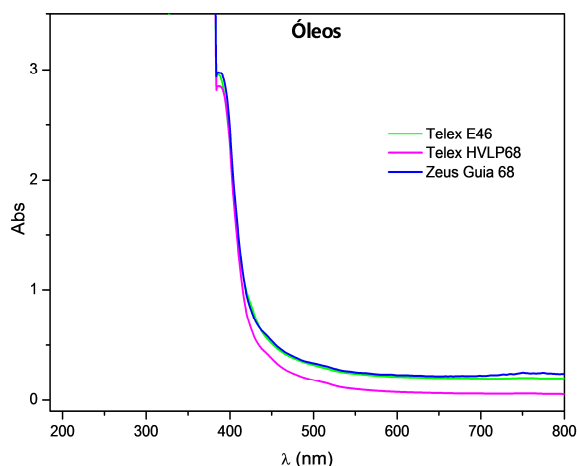


Figura 4.9 –Espetros UV/vis dos óleos das máquinas, expansão.

Da análise dos gráficos pode verificar-se que os óleos se encontram muito concentrados, uma vez que a absorvância ultrapassa o valor de 2, significando que a lei de Beer-Lambert não pode ser aplicada. Todos os espetros apresentam características semelhantes, mas o Telex E46 e o Zeus apresentam valores sem significado instrumental (erro aleatório instrumental).

Posteriormente foram analisadas as águas oleosas filtradas, bem como tratadas com carvão ativado e dióxido de titânio. Destas análises pode-se observar que na amostra em que foi adicionado carvão ativado (sendo a mesma percentagem adicionada também de dióxido de titânio noutra erlenmeyer) as águas oleosas apresentaram um aspeto mais límpido. No entanto, nesta fase as amostras ainda se encontram bastante concentradas, não sendo perceptível a análise no espetro.

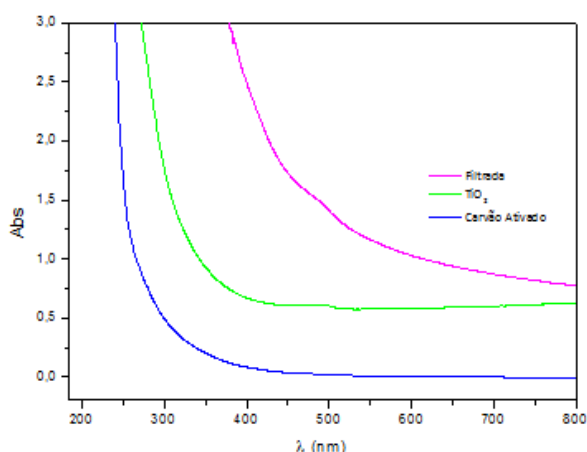


Figura 4.10 –Espetros UV/vis das águas oleosas, de águas oleosas após contacto com  $\text{TiO}_2$  Degussa e com carvão ativado, filtradas com um filtro de seringa  $0.20\mu\text{m}$ .

Através da análise da figura 4.10 verifica-se que os espectros das águas oleosas após o contacto com o carvão ativado apresentam uma menor dispersão que os restantes espectros. Neste composto de águas oleosas com carvão ativado não se verifica a pequena curva próxima dos 500nm que se verifica nos restantes espectros, possivelmente porque o composto ficou retido no carvão ativado. Tendo em conta o espectro inicial das águas oleosas apenas filtradas e os restantes espectros verifica-se que tanto o  $\text{TiO}_2$  como o carvão ativado purificaram a amostra.

✓ **Análises realizadas no dia 20 de maio e 2 de junho**

A fase seguinte consistiu em dissolver dois dos óleos em tolueno a fim de perceber se seria um melhor solvente.

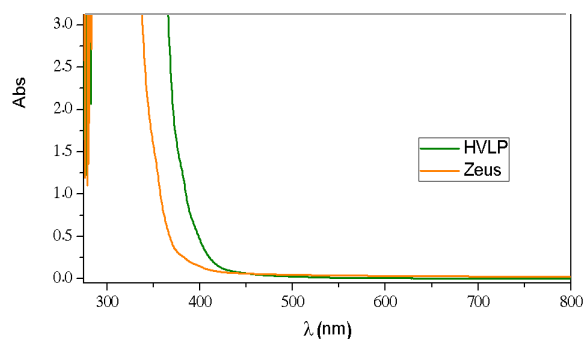


Figura 4.11 – Gráfico correspondente aos espectros dos diferentes óleos, HVLP e Zeus, no solvente tolueno.

Da análise destes gráficos pode-se inferir que mesmo tendo diluído os óleos 10 e 100 vezes e noutro solvente diferente, estas amostras ainda estão muito concentradas, não sendo possível observar nada entre os 190 e os 300nm. Após os 300nm obtém-se o espectro, mas este encontra-se fora da lei de Beer-Lambert.

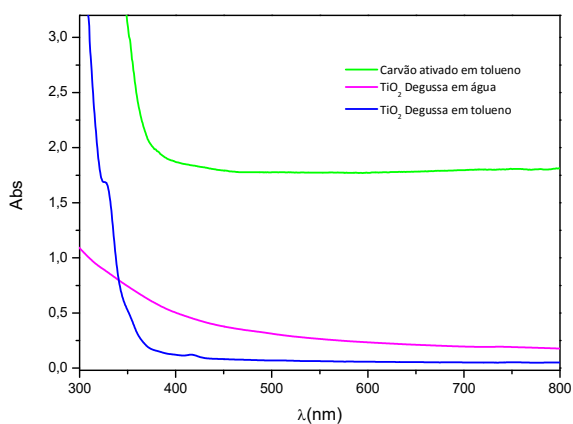


Figura 4.12 - Espectros UV-vis obtidos das águas oleosas tratadas. É representado dois espectros de  $TiO_2$ , tanto no solvente água como em tolueno.

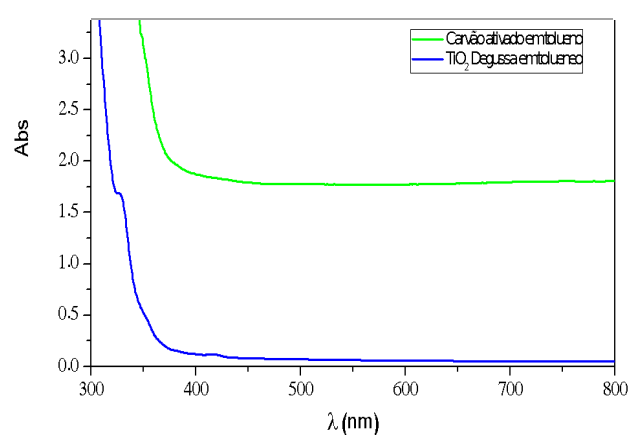


Figura 4.13 - Espectros UV-vis obtidos das águas oleosas tratadas, dissolvidas em tolueno.

Tentou-se diluir as amostras após tratamento com  $TiO_2$  e carvão ativado e posterior filtração em tolueno. Uma vez que os óleos em água são praticamente imiscíveis, verifica-se que a amostra tratada com carvão ativado apresenta uma grande dispersão enquanto a tratada com  $TiO_2$  não. Antes dos 300nm não se consegue ver nada no espectro. A concentração das amostras é muito grande.

Comparando as amostras tratadas com  $TiO_2$  mas uma dissolvida em água e outra em tolueno (figuras 4.12 e 4.13) verifica-se que a que foi dissolvida em água apresenta uma pequena dispersão, mas o seu espectro é visível desde os 230nm até aos 800nm. No espectro dissolvido em tolueno, verifica-se que próximo dos 350nm existe um composto a absorver, o que não se verifica no outro (figura 4.14).

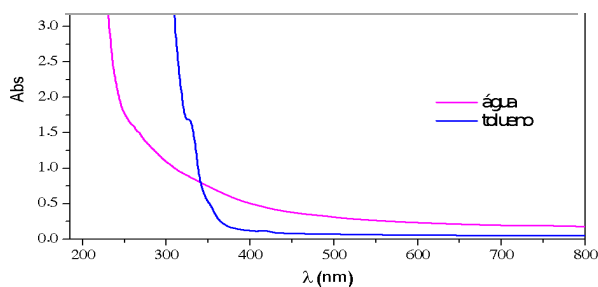


Figura 4.14 - Espectros UV-vis obtidos de águas oleosas tratadas com  $TiO_2$  Degussa, em diferentes solventes.

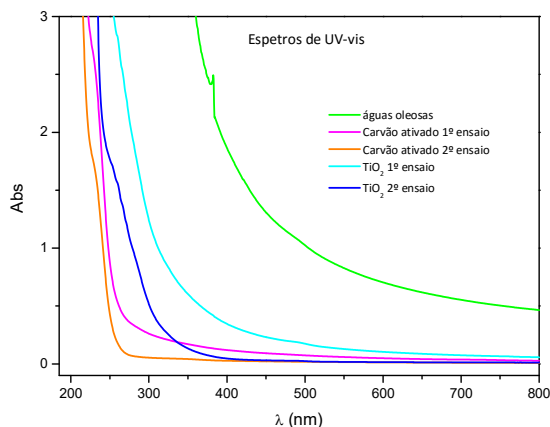


Figura 4.15 - Espectro de UV-vis das diferentes amostras após a remoção do óleo, sem ácido adicionado.

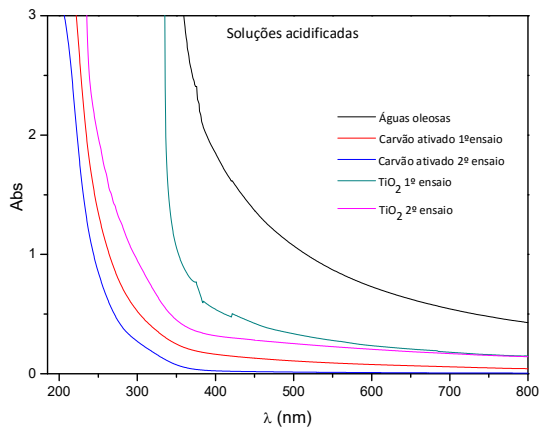


Figura 4.16 - Espectro de UV-vis das diferentes amostras após a remoção do óleo, com ácido adicionado.

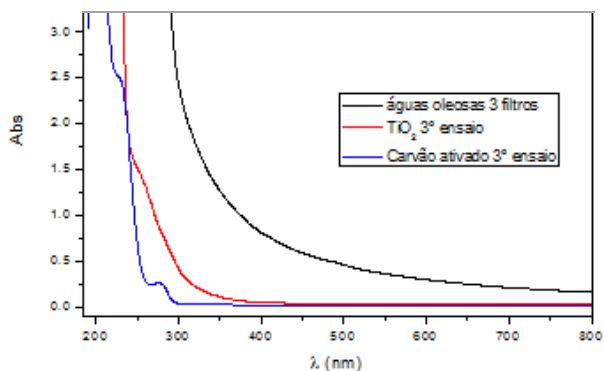


Figura 4.17 - Espectros UV-vis obtidos das águas oleosas filtradas com os 3 filtros, e do 3º ensaio das amostras de dióxido de titânio e carvão ativado com águas oleosas.

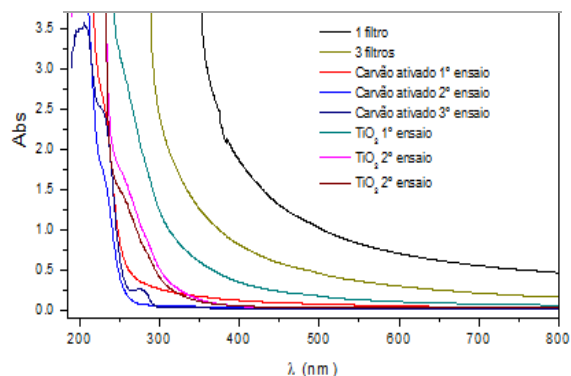


Figura 4.18 - Espectros UV-vis das diferentes análises de águas oleosas, águas oleosas com carvão ativado e com dióxido de titânio, sem ácido adicionado.

Como se pode observar da análise destes espectros, à medida que se vai fazendo mais filtrações as amostras vão ficando cada vez mais límpidas e menos concentradas. De todos os processos realizados o que demonstrou maior eficácia foi o que utilizou carvão ativado. Com a utilização do ácido, também foi possível uma observação mais eficaz dos espectros (figura 4.16).

### 4.3 Recuperação do adsorvente

Como forma de recuperar o adsorvente foram avaliadas diversas formas de verificar a capacidade de remoção do óleo aplicando diferentes processos de separação a escala laboratorial.

A primeira tentativa de verificar a capacidade de remoção do óleo por decantação não resultou, uma vez que não era um processo fácil, tendo uma amostra muito concentrada.

A segunda tentativa consistiu em utilizar a técnica de extração líquido-líquido. No fim de realizar as duas extrações dos diferentes procedimentos apenas com os óleos puros, o resultado final foi que no procedimento de 20 ml de óleo conseguiu-se recuperar 18 ml no funil de separação e apenas 2 ml passaram para a água. Ao passo que no procedimento de 200 ml da mistura de águas oleosas, a recuperação foi de 180 ml de águas oleosas e apenas 20 ml de óleo e partículas passaram para a água (proporção idêntica, uma vez que 2 em 20 = 10 % e 20 em 200 = 10 %).

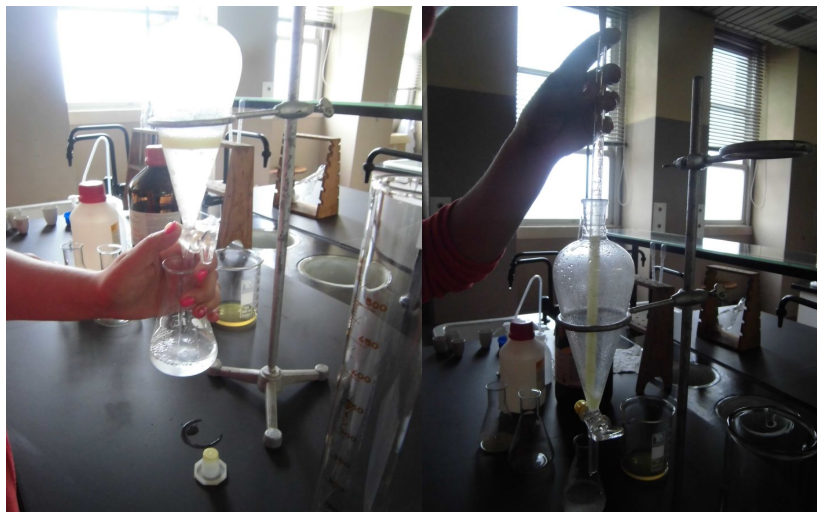


Figura 4.19– Ilustrações dos dois procedimentos realizados com a técnica extração líquido-líquido.

Numa terceira tentativa de extração do óleo da água foi processado mais uma extração líquido-líquido. Desta vez os pontos utilizados para verificar a capacidade de remoção do óleo das águas oleosas foram 0.1ml, 1ml, 3ml, 7ml e 10ml.

Através da análise da figura 4.20 obtida na terceira tentativa de extração líquido-líquido com os óleos das máquinas foi possível verificar uma boa linearidade evidenciada pelo seu coeficiente de determinação ( $R^2$ ) ser próximo de 1.

Assim passou-se à quarta tentativa, em que se procedeu ao enchimento de um garrafão de 5 L com 3 L de águas oleosas, homogeneizou-se, promoveu-se uma boa difusão de gás com o difusor durante três horas e respeitou-se o período de duas horas de quiescência. Depois de repousar decantou-se com uma proveta de 1000ml a quantidade de óleo possível de retirar.

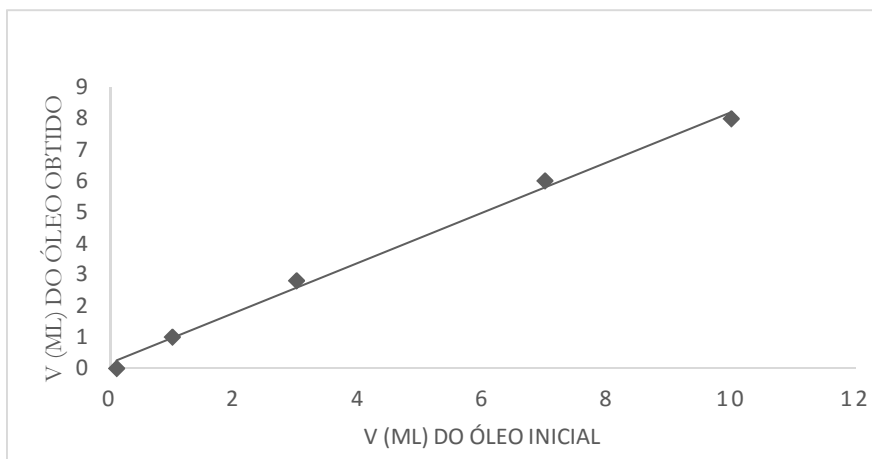


Figura 4.20–Verificação da capacidade de remoção do óleo com um ajuste linear (equação da reta obtida:  $y=0.8044x + 0.1653$  e  $R^2=0.9957$ ).

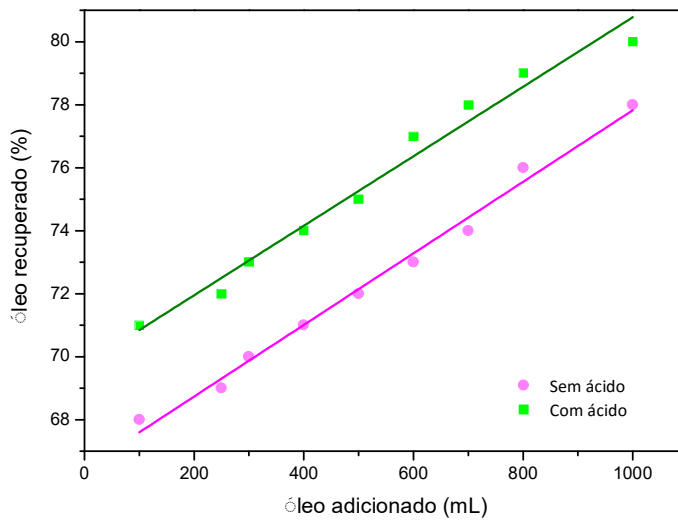
Também foi realizado o mesmo processo de verificar a capacidade de remoção do óleo nas mesmas condições, mas com a adição de 0.01 M de ácido.



Figura 4.21 – Procedimento realizado na extração de águas oleosas evidenciando a criação de bolhas pequenas devido a uma boa difusão efetuada.

Os resultados dos cálculos da quantidade de ácido a utilizar consoante os mililitros de óleo, bem como os cálculos realizados das curvas de calibração e dos mililitros de óleo que se conseguiu decantar foram apresentados no capítulo 3.

A verificação da capacidade de remoção do óleo com e sem ácido adicionado pode ser melhor visualizado na figura 4.22:



**Figura 4.22**–Verificação da capacidade de remoção do óleo com e sem ácido adicionado.

Através da análise da figura 4.22, verifica-se que na decantação sem ácido, em cada patamar de óleo adicionado à água, as porcentagens do mesmo recuperado foram respectivamente de 68 %, 69 %, 70 %, 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 76 %, 78 %. No processo realizado com a adição de ácido às águas as porcentagens de óleo mais ácido recuperadas das águas oleosas foram efetivamente de 71 %, 72 %, 73 %, 74 %, 75 %, 77 %, 78 %, 79 %, 80 %.

Passando agora à apresentação de resultados da tentativa de uma melhoria visível da transparência das águas oleosas.

Numa primeira fase como foi descrito no capítulo 3, utilizando os reagentes hidróxido de cálcio e sulfato de amônio com o propósito de variar o pH do meio e alterar a sua acidez, os resultados são os que de seguida se apresentam:



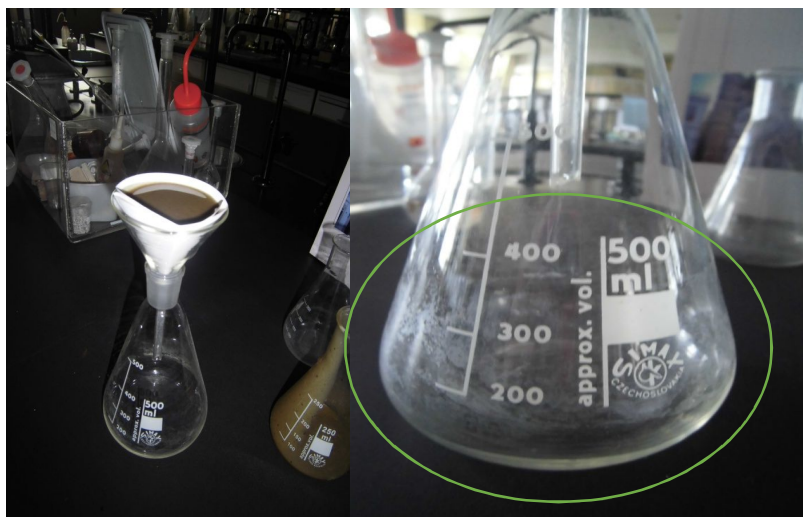


Figura 4.23 - Ilustração da filtração das águas oleosas com hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio. É possível verificar a transparência da solução.

Deste modo, utilizando estes dois reagentes nas águas oleosas, de um modo qualitativo, foi possível observar uma boa transparência das águas oleosas, não se verificando a presença de qualquer tipo de óleo. Poderia ser um procedimento utilizado nas águas oleosas antes de entrar no separador de hidrocarbonetos para que o processo fosse logo à partida mais eficiente.

Um outro estudo realizado prendeu-se com um tratamento das águas oleosas com a presença de carvão ativado. Para isso revestiu-se o fundo do erlenmeyer com carvão ativado e adicionou-se 100 ml de águas oleosas.

Na figura 4.24 também é possível perceber que o tratamento com carvão ativado se torna eficaz na remoção de partículas de óleo das águas, uma vez que após filtração é evidenciada uma solução mais límpida.

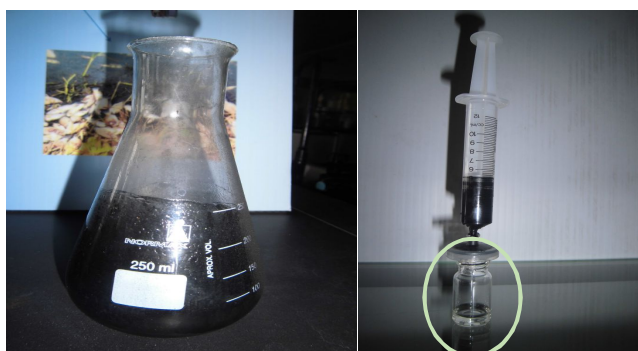


Figura 4.24 - Ilustração da filtração com o tratamento das águas oleosas e carvão ativado utilizando um filtro de 0.20 $\mu$ m. É notória a transparência das águas oleosas.

Por último estudou-se a presença de dióxido de titânio nas águas oleosas e qual o efeito que provoca na remoção de partículas de óleo, que se pode observar na figura 4.25.



Figura 4.25 - Ilustração da filtração com o tratamento das águas oleosas e dióxido de titânio resultando numa limpidez a olho nu das águas oleosas iniciais.

Após o tratamento com dióxido de titânio o resultado foi visivelmente água límpida, mas, no entanto, um pouco mais turva quando comparado com o tratamento de carvão ativado.

No entanto este estudo só se demonstrou capaz e real quando foi realizado o mesmo ensaio, mas desta vez com quantidades de águas oleosas e massas bem pré-estabelecidas. Assim, para isso foram utilizados 200 ml de águas oleosas e aproximadamente 200 mg de cada tipo de reagente (dióxido de titânio e carvão ativado). A demonstração dos resultados é visível na figura 4.26:



Figura 4.26 – Realização de duas formas de tratamento distintas, utilizando o dióxido de titânio (à esquerda) e o carvão ativado (à direita).

Verificou-se através observação da figura 4.26 que no erlenmeyer que continha titânio, com o passar do tempo apenas se observava cerca de 25% de águas oleosas e 75% das águas tratadas.

Portanto, neste caso, com condições de ensaio coerentes, o dióxido de titânio mostrou-se, mais eficiente na remoção de águas oleosas, e foi nesse sentido que o estudo se processou como a seguir é revelado.

Nos testes que se apresentam de seguida relativos aos ensaios de calcinação, o objetivo principal foi de verificar se o dióxido de titânio era passível de ser regenerado. Aproveitou-se o facto de já se ter as amostras filtradas para observação dos espectros UV/vis para se realizar o mesmo estudo de calcinação, mas verificar as respetivas perdas de massa oleosa em cada ensaio.

O aspeto apresentado das amostras mais os filtros a diferentes temperaturas nos diversos cadinhos foi a seguinte:

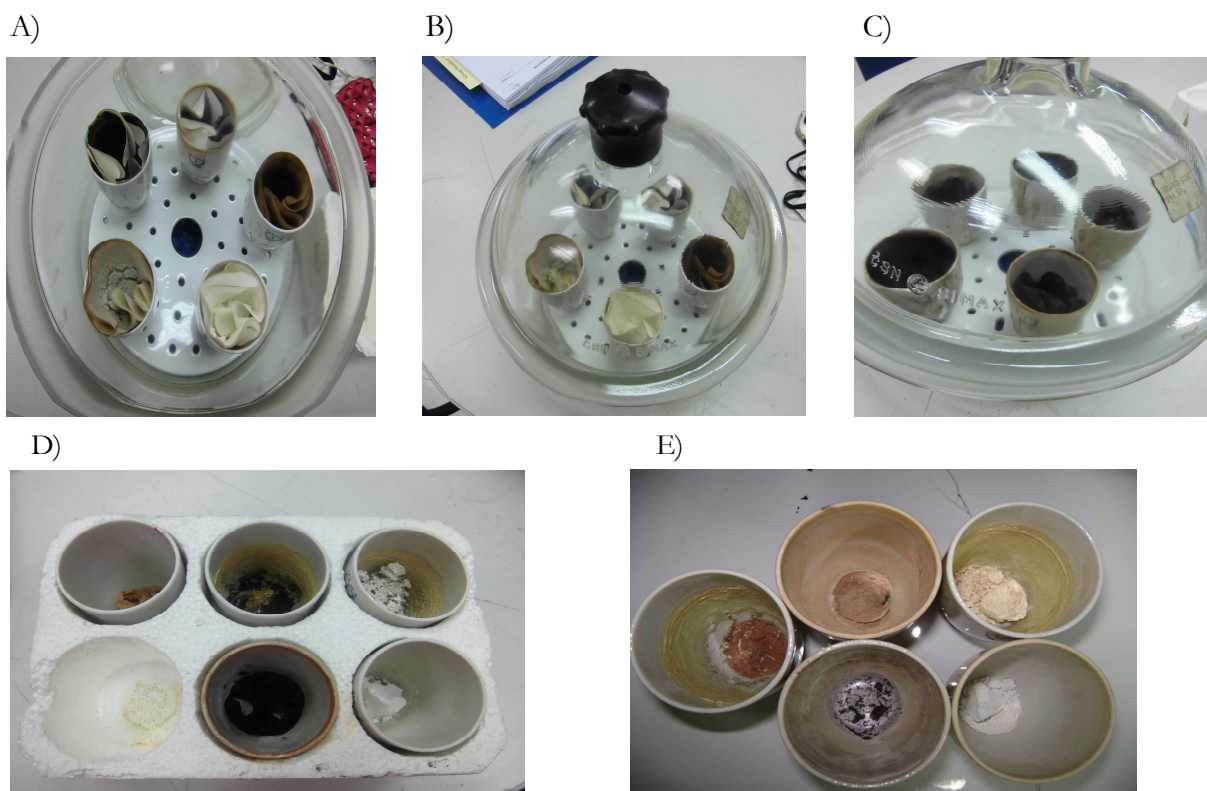


Figura 4.27– Disposição dos cadinhos a diferentes temperaturas: A) 100 °C; B) 300 °C; C) 500 °C; D) 800 °C; E) 1000 °C.

Da análise da figura 4.27 conclui-se que após a calcinação à temperatura de 1000 °C, os cadinhos com a presença de dióxido de titânio (primeiro e segundo ensaios) apresentam a sua coloração semelhante à inicial antes de ser filtrado.

Com esta observação apenas visual é um bom prenúncio para se poder afirmar que o dióxido de titânio é passível de ser regenerado. No entanto, para se ter a certeza, foram realizadas diversas filtrações e calcinações que de seguida se apresentam.

Os resultados da preparação das amostras sem ácido relativos à massa inicial de catalisador (tabela 4.8), massa do cadinho, massa do filtro e massa oleosa retida, obtidos em gramas foram os seguintes:

**Tabela 4.8 – Resultados obtidos de massa oleosa retida nos diferentes ensaios a temperatura ambiente.**

	Massa inicial de catalisador	Massa do cadinho	Massa filtro	Massa total inicial	Massa oleosa retida
<b>Temperatura: 23°C</b>					
Águas oleosas	0.00	41.99	1.75	55.62	<b>11.88</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	5.04	42.93	1.78	62.30	<b>12.55</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	5.05	41.69	1.76	53.40	<b>4.90</b>
Carvão (1ºensaio)	5.07	42.27	1.81	52.75	<b>3.60</b>
Carvão (2ºensaio)	5.01	41.21	1.74	51.76	<b>3.80</b>

Pela observação da tabela 4.8, conclui-se que o primeiro ensaio de dióxido de titânio realizado é o que retêm uma maior quantidade de massa oleosa, cerca de 13 gramas, aproximadamente.

Do primeiro ensaio para o segundo ensaio de dióxido de titânio existe uma diferença, cerca de 39,04% de massa oleosa retida. Ao passo que as diferenças entre o primeiro e segundo ensaios de carvão ativado são significativas, existindo uma diferença de 0.20 gramas apenas.

Relativamente aos resultados respetivos à massa total inicial, massa total após a calcinação e sobre a perda de massa das amostras sem ácido às diferentes temperaturas, podem ser consultados na tabela 4.9.

Pela observação da tabela 4.9 relativa aos diferentes ensaios da determinação de massa oleosa a diferentes temperaturas, com amostras que não contenham ácido é possível concluir que a maior perda de massa ocorre após as diferentes calcinações de dióxido de titânio, sendo que a partir dos 800 °C a perda de massa torna-se constante.

No que diz respeito às diferenças de perda de massa nas amostras com águas oleosas, e as de carvão ativado, estas não são constantes, ocorrendo subidas e descidas ao longo dos diferentes patamares de temperatura.

**Tabela 4.9 – Resultados obtidos de massa oleosa retida nos diferentes ensaios a diferentes temperaturas de amostras que não contém ácido.**

	Massa total inicial	Massa total após calcinação	Perda de massa
<b>Temperatura: 150°C</b>			
Águas oleosas	55.62	53.72	<b>1.90</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	62.30	59.60	<b>2.70</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	53.40	51.50	<b>1.90</b>
Carvão (1ºensaio)	52.75	50.68	<b>2.07</b>
Carvão (2ºensaio)	51.76	49.58	<b>2.18</b>
<b>Temperatura: 300°C</b>			
Águas oleosas	53.72	53.04	<b>0.68</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	59.60	51.77	<b>7.83</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	51.50	47.06	<b>4.44</b>
Carvão (1ºensaio)	50.68	50.51	<b>0.17</b>
Carvão (2ºensaio)	49.58	49.45	<b>0.13</b>
<b>Temperatura: 500°C</b>			
Águas oleosas	53.04	52.07	<b>0.97</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	51.77	49.75	<b>2.02</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	47.06	46.62	<b>0.44</b>
Carvão (1ºensaio)	50.51	49.89	<b>0.62</b>
Carvão (2ºensaio)	49.45	48.86	<b>0.59</b>
<b>Temperatura: 800°C</b>			
Águas oleosas	52.07	50.84	<b>1.23</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	49.75	49.70	<b>0.05</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	46.62	46.60	<b>0.02</b>
Carvão (1ºensaio)	49.89	47.46	<b>2.43</b>
Carvão (2ºensaio)	48.86	46.05	<b>2.81</b>
<b>Temperatura: 1000°C</b>			
Águas oleosas	50.84	50.55	<b>0.29</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	49.70	49.62	<b>0.08</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	46.60	46.59	<b>0.01</b>
Carvão (1ºensaio)	47.46	46.65	<b>0.81</b>
Carvão (2ºensaio)	46.05	45.03	<b>1.02</b>

Através da tabela 4.10 é possível verificar as quantidades calcinadas de acordo com cada ensaio relacionados com os diferentes patamares de temperatura.

Assim, de acordo com as tabelas 4.8, 4.9 e 4.10 observa-se que a diferença entre a massa total perdida e a massa oleosa retida no caso das águas oleosas foi de 6.81 g, no 1º ensaio de TiO<sub>2</sub> foi de -0.13 g, no 2º ensaio de TiO<sub>2</sub> foi de -1.91 g e relativamente aos ensaios de carvão ativado, no 1º ensaio a diferença relata de -2.50 g ao passo que no 2º ensaio consta de -2.93 g.

Onde se obtém valores negativos significa que para além da massa oleosa que foi calcinada e como tal perdida, também houve uma parte de TiO<sub>2</sub> ou carvão ativado que foi calcinado.

**Tabela 4.10 – Resumo dos valores obtidos na calcinação ao longo dos diversos ensaios.**

Temperatura	Águas oleosas	TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	Carvão ativado (1º ensaio)	Carvão ativado (2º ensaio)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	1.90	2.70	1.90	2.07	2.18
300	0.68	7.83	4.44	0.17	0.13
500	0.97	2.02	0.44	0.62	0.59
800	1.23	0.05	0.02	2.43	2.81
1000	0.29	0.08	0.01	0.81	1.02
<b>Total</b>	<b>5.07</b>	<b>12.68</b>	<b>6.81</b>	<b>6.10</b>	<b>6.73</b>

Quanto aos resultados obtidos com as amostras acidificadas a temperatura ambiente, as percentagens de calcinação diferem um pouco (tabela 4.11).

**Tabela 4.11 – Resultados obtidos de massa oleosa retida após calcinação a diferentes temperaturas de amostras acidificadas.**

	Massa inicial de catalisador	Massa do cadinho	Massa filtro	Massa total inicial	Massa oleosa retida
Tempertura:23°C					
Águas oleosas	0.00	41.99	1.77	55.72	<b>11.96</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	5.04	42.93	1.78	62.41	<b>12.66</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	5.05	41.69	1.76	53.56	<b>5.06</b>
Carvão (1ºensaio)	5.07	42.27	1.81	52.88	<b>3.73</b>
Carvão (2ºensaio)	5.01	41.21	1.74	51.92	<b>3.96</b>

Relativamente aos resultados das amostras acidificadas respetivos da massa total inicial, bem como da massa total após a calcinação e da perda de massa a diferentes temperaturas, estes estão expressos na tabela 4.12.

De uma forma geral à medida que se aumenta a temperatura a perda de massa torna-se mais significativa, tanto em amostras sem ácido (tabela 4.9), como acidificadas (tabela 4.12). Relativamente à comparação entre o mesmo reagente, quer seja de dióxido de titânio ou carvão ativado, no segundo ensaio realizado obtém-se uma perda de massa inferior após calcinação.

A partir de uma certa temperatura, nomeadamente 800°C, a perda de massa de dióxido de titânio começa a ser constante, prenúncio de que poderá ser regenerado.



**Tabela 4.12 – Resultados obtidos de perda de massa após calcinação a diferentes temperaturas de amostras acidificadas.**

	Massa total inicial	Massa total após calcinação	Perda de massa
<b>Temperatura: 150°C</b>			
Águas oleosas	55.72	53.98	<b>1.74</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	62.41	59.78	<b>2.63</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	53.56	51.76	<b>1.80</b>
Carvão (1ºensaio)	52.88	50.78	<b>2.10</b>
Carvão (2ºensaio)	51.92	49.64	<b>2.28</b>
<b>Temperatura: 300°C</b>			
Águas oleosas	53.98	53.67	<b>0.31</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	59.78	51.98	<b>7.80</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	51.76	47.32	<b>4.44</b>
Carvão (1ºensaio)	50.78	50.65	<b>0.13</b>
Carvão (2ºensaio)	49.64	49.53	<b>0.11</b>
<b>Temperatura: 500°C</b>			
Águas oleosas	53.67	52.81	<b>0.86</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	51.98	49.76	<b>2.22</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	47.32	46.85	<b>0.47</b>
Carvão (1ºensaio)	50.65	49.99	<b>0.66</b>
Carvão (2ºensaio)	49.53	48.91	<b>0.62</b>
<b>Temperatura: 800°C</b>			
Águas oleosas	52.81	50.98	<b>1.83</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	49.76	49.72	<b>0.04</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	46.85	46.66	<b>0.19</b>
Carvão (1ºensaio)	49.99	47.99	<b>2.01</b>
Carvão (2ºensaio)	48.91	46.85	<b>2.06</b>
<b>Temperatura: 1000°C</b>			
Águas oleosas	50.98	50.56	<b>0.42</b>
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	49.72	49.68	<b>0.04</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	46.66	46.62	<b>0.04</b>
Carvão (1ºensaio)	47.99	46.74	<b>1.25</b>
Carvão (2ºensaio)	46.85	45.07	<b>1.78</b>

No próximo quadro resumo e refletindo quanto à diferença entre a massa total perdida e a massa oleosa retida verifica-se que relativamente às águas oleosas houve uma perda de 6.80 g, no primeiro ensaio de dióxido de titânio, uma perda de -0.07 g e no segundo ensaio de dióxido de titânio -1.88 g. Em relação ao carvão ativado as suas perdas de massa foram de -2.41 g e -2.89 g, respetivamente primeiro e segundo ensaio.

Tabela 4.13 – Quadro resumo das diferentes perdas de massa das amostras acidificadas a diferentes temperaturas.

Temperatura	Águas oleosas	TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	Carvão ativado (1º ensaio)	Carvão ativado (2º ensaio)
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
150	1.74	2.63	1.80	2.10	2.28
300	0.31	7.80	4.44	0.13	0.11
500	0.86	2.22	0.47	0.66	0.62
800	1.83	0.04	0.19	2.00	2.06
1000	0.42	0.04	0.04	1.25	1.78
<b>Total</b>	<b>5.16</b>	<b>12.73</b>	<b>6.94</b>	<b>6.14</b>	<b>6.85</b>

Ao analisar esta tabela (4.13) verifica-se que os valores de calcinação de águas oleosas não são constantes, uma vez que ao longo das diferentes temperaturas sofre subidas e descidas. Talvez se deva ao facto de conter matéria orgânica que a determinadas temperaturas calcina, e a outras absorve.

Relativamente aos ensaios de dióxido de titânio as perdas de massa foram constantes ao longo do tempo, estabilizando a 800 °C, temperatura a que o dióxido de titânio pode ser regenerado.

Quando ao carvão ativado este sofreu, tanto no primeiro ensaio, como no segundo ensaio, diferenças de calcinação constantes, sofrendo uma subida a 800 °C e diminuição aos 1000 °C, possivelmente por conter alguma matéria orgânica que a essa temperatura seja mais facilmente absorvida e faça aumentar a massa obtida de calcinação.

Daqui em diante, será exemplificado o estudo da regeneração do dióxido de titânio. Para a regeneração, utilizaram-se as amostras de dióxido de titânio (1º e 2º ensaios) com ácido e sem ácido. Repetiu-se o mesmo procedimento anterior, ou seja, filtrou-se nas mesmas condições e o filtrado obtido foi de novo à mufla nas mesmas temperaturas.

De seguida apresentam-se os resultados relativos à calcinação do dióxido de titânio a temperatura ambiente, e de 150 °C a 1000 °C (tabelas 4.14 e 4.15).



Tabela 4.14 – Quadro resumo da massa oleosa retida a temperatura ambiente das amostras de TiO<sub>2</sub> (1º e 2º ensaios)

	Massa inicial de catalisador	Massa do cadinho	Massa filtro	Massa total inicial	Massa oleosa retida
Temperatura: 23°C					
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	4.91	42.93	1.74	61.30	<b>11.72</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	3.14	41.69	1.75	51.40	<b>4.82</b>

Tabela 4.15 – Quadro resumo da massa oleosa retida a diferentes temperaturas das amostras de TiO<sub>2</sub> (1º e 2º ensaios) sem ácido.

	Massa total inicial	Massa total após calcinação	Perda de massa
Temperatura: 150°C			
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	61.30	58.60	<b>2.70</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	51.40	49.50	<b>1.90</b>
Temperatura: 300°C			
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	58.60	50.77	<b>7.83</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	49.50	45.06	<b>4.44</b>
Temperatura: 500°C			
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	50.77	48.75	<b>2.02</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	45.06	44.62	<b>0.44</b>
Temperatura: 800°C			
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	48.75	48.70	<b>0.05</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	44.62	44.60	<b>0.02</b>
Temperatura: 1000°C			
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	48.70	48.62	<b>0.08</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	44.60	44.59	<b>0.01</b>

A partir dos 800 °C conclui-se que tal como a tabela 4.9, o dióxido de titânio é regenerado a esta temperatura, pois entre esta temperatura e os 1000 °C a perda de massa é nula. Comparando esta tabela com a tabela 4.9, os valores são em todos os patamares de temperatura semelhantes, ou seja, conseguiu-se regenerar o dióxido de titânio. Utilizando a solução que restou do primeiro procedimento, e voltando a filtrar, adquire-se resultados idênticos das perdas de massa ao longo da calcinação.

Tal como a tabela 4.10, a próxima tabela (4.16) evidencia as mesmas perdas de massa entre o primeiro e o segundo ensaio. Como são constantes, o dióxido de titânio sem a adição de ácido é possível de ser regenerado.

**Tabela 4.16 – Quadro resumo diferentes perdas de massa do dióxido de titânio ao longo das diversas temperaturas, sem adição de ácido.**

Temperatura	TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)
0	0.00	0.00
150	2.70	1.90
300	7.83	4.44
500	2.02	0.44
800	0.05	0.02
1000	0.08	0.01
<b>Total</b>	<b>12.68</b>	<b>6.81</b>

Do mesmo modo procedeu-se à regeneração das amostras acidificadas de dióxido de titânio.

Comparando os resultados das tabelas 4.17 e 4.18 com as tabelas 4.11 e 4.12, facilmente se percebe, que apesar de amostras conterem ácido na sua constituição, o dióxido de titânio também se consegue regenerar, pois as perdas de massa são significativas e constantes ao longo do tempo a diferentes temperaturas.

Tal como acontece com as amostras sem ácido, nas amostras acidificadas a partir do patamar 800 °C a perda de massa é praticamente nula. Portanto, conclui-se que quer seja com ácido ou sem ácido, o dióxido de titânio é regenerado e pode vir a ser utilizado mais do que uma vez após passagem no separador de hidrocarbonetos contribuindo assim para a rentabilidade do processo.

**Tabela 4.17 – Resultados obtidos de massa oleosa retida do dióxido de titânio após calcinação a temperatura ambiente de amostras acidificadas.**

	Massa inicial de catalisador	Massa do cadinho	Massa filtro	Massa total inicial	Massa oleosa retida
Temperatura: 23°C					
TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	4.97	42.93	1.76	61.41	<b>11.75</b>
TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)	3.17	41.69	1.74	51.56	<b>4.96</b>

**Tabela 4.18 – Resultados obtidos de perda de massa do dióxido de titânio após calcinação a diferentes temperaturas de amostras acidificadas.**

	Massa total inicial	Massa total após calcinação	Perda de massa
<b>Temperatura: 150°C</b>			
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	61.41	58.78	<b>2.63</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	51.56	49.76	<b>1.80</b>
<b>Temperatura: 300°C</b>			
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	58.78	50.98	<b>7.80</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	49.76	45.32	<b>4.44</b>
<b>Temperatura: 500°C</b>			
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	50.98	48.76	<b>2.22</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	45.32	44.55	<b>0.77</b>
<b>Temperatura: 800°C</b>			
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	48.76	48.72	<b>0.04</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	44.55	44.54	<b>0.01</b>
<b>Temperatura: 1000°C</b>			
TiO <sub>2</sub> (1ºensaio)	48.72	48.68	<b>0.04</b>
TiO <sub>2</sub> (2ºensaio)	44.54	44.50	<b>0.04</b>

Relativamente às perdas de massa entre o primeiro ensaio e segundo ensaio (tabela 4.18), das amostras de dióxido de titânio acidificadas passaram a metade (tal como visto na tabela 4.13). Mais uma vez aqui se comprova que o dióxido de titânio quer esteja em meio ácido ou meio neutro, é possível de ser regenerado pois as perdas de massa são estáveis num processo e noutro.

**Tabela 4.19 – Quadro resumo diferentes perdas de massa do dióxido de titânio ao longo das diversas temperaturas, de amostras acidificadas.**

Temperatura	TiO <sub>2</sub> (1º ensaio)	TiO <sub>2</sub> (2º ensaio)
0	0.00	0.00
150	2.63	1.80
300	7.83	4.44
500	2.22	0.77
800	0.04	0.01
1000	0.04	0.04
<b>Total</b>	<b>12.73</b>	<b>7.06</b>

Destas tabelas entre as amostras acidificadas e as sem adição de ácido de dióxido de titânio conclui-se também que a diferença entre a massa total perdida e a massa oleosa retida, no primeiro ensaio da amostra de dióxido de titânio sem ácido é de -0.96 gramas, e na amostra com ácido é de -0.98 gramas.

Ao passo que, no segundo ensaio do dióxido de titânio, a diferença entre a massa total perdida e a massa oleosa retida, na amostra sem ácido é de -1.99 gramas e acidificada é de -2.10 gramas.

Onde se alcança valores negativos revela que para além da massa oleosa que foi calcinada e como tal perdida, também houve uma parte de  $TiO_2$  que foi calcinado.

Como forma de melhor avaliar as diferentes calcinações realizadas nas amostras com e sem ácido, foram realizados os seguintes gráficos (figura 4.28). Da análise destes gráficos verifica-se que tanto as amostras de dióxido de titânio (1º ensaio) acidificadas como sem ácido, entre as temperaturas ambiente e de 300°C apresentam uma maior perda de massa. De seguida aparece representadas as amostras com dióxido de titânio (2º ensaio) que no mesmo patamar de temperatura apresentam uma perda de massa significativa. Tal facto explica a ideia de que o dióxido de titânio funciona como um filtro, bloqueando a passagem de qualquer contaminante.

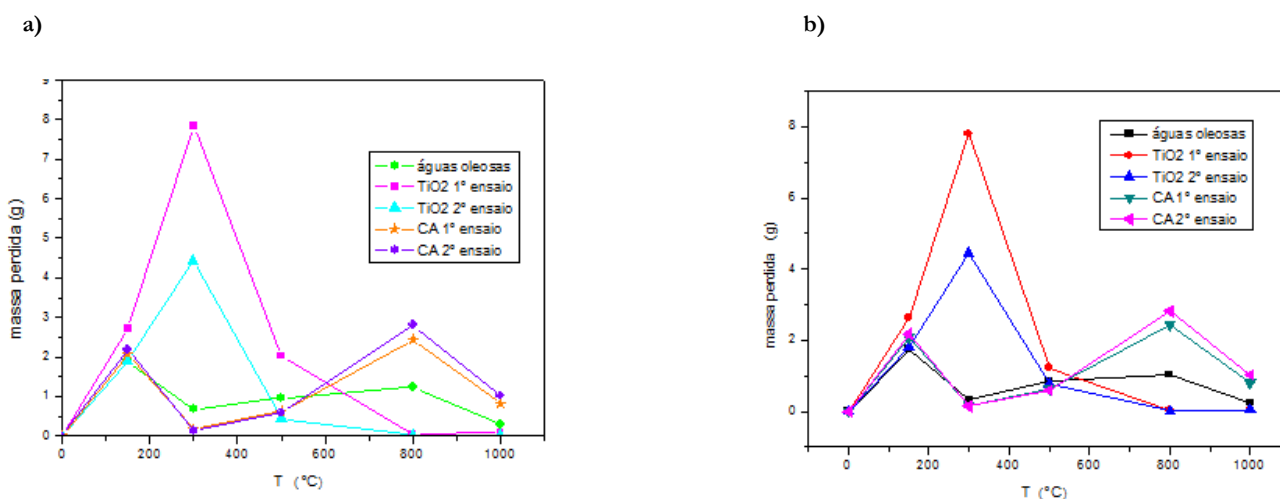


Figura 4.28 – Diferenças das massas perdidas das diferentes amostras ao longo dos diversos patamares de temperatura. No gráfico a) estão representadas as amostras sem ácido, e no gráfico b) as amostras acidificadas.

Os gráficos relativamente às regenerações (figura 4.29) são muito semelhantes (com e sem ácido), apenas no com ácido existe uma maior perda de massa por volta dos 500 °C no segundo ensaio.

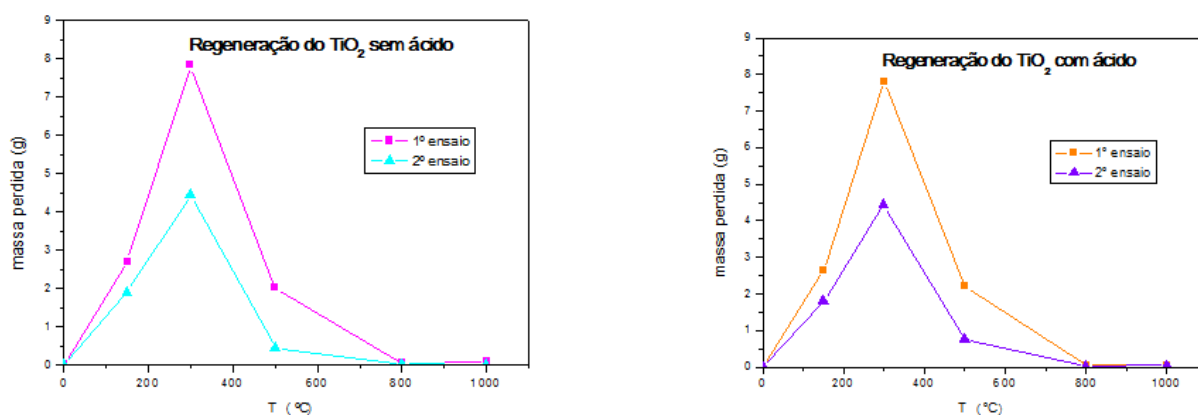


Figura 4.29 - Gráficos das diferentes regenerações do TiO<sub>2</sub>, seja com ácido ou sem ácido ao longo das diferentes temperaturas testadas.

Da figura 4.29 conclui-se que a partir dos 500°C, a perda de massa oleosa é praticamente nula, e desse facto mais uma vez se poder afirmar que o dióxido de titânio é um reagente particularmente útil para o tratamento de água não potável, pois demonstra-se eficiente a bloquear a passagem de quaisquer contaminantes, evitando futuras incrustações, é de baixo custo e pode ser reutilizado.

A fim de se completar mais este estudo procedeu-se à realização da análise de espectros UV/vis também destas amostras regeneradas. E, portanto, de acordo com as próximas figuras, nomeadamente a figura 4.30, verifica-se que o TiO<sub>2</sub> regenerado juntamente com as águas acidificadas é mais eficiente do que o sem ácido, sendo que os segundos ensaios obtidos foram sempre melhores que os primeiros ensaios.

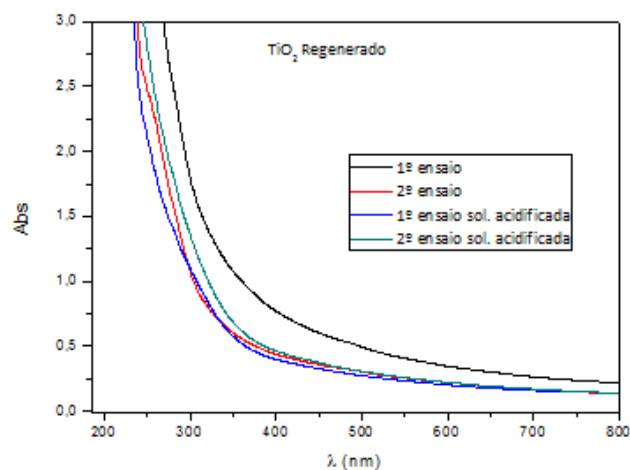


Figura 4.30 – Espectros UV/vis das soluções filtradas com o dióxido de titânio regenerado tanto com ácido como sem ácido.

Sendo o dióxido de titânio um fotocatalisador ativo e o que mais tem sido utilizado na degradação de compostos presentes em águas e efluentes, por possuir diversas vantagens como a sua insolubilidade em água; estabilidade química numa ampla faixa de pH e a possibilidade de ativação por luz solar, verifica-se ao comparar todos os espectros (figura 4.31) que o melhor tratamento para as águas oleosas da fábrica é de facto utilizar o dióxido de titânio quer seja regenerado, quer seja lote de matéria-prima inicial pois relativamente às restantes amostras, estas apresentam-se mais límpidas, evidenciando-se pela observação dos espectros UV-vis numa melhor resolução, que comprova que o  $\text{TiO}_2$  pode ser reutilizado pois não perde a sua eficiência.

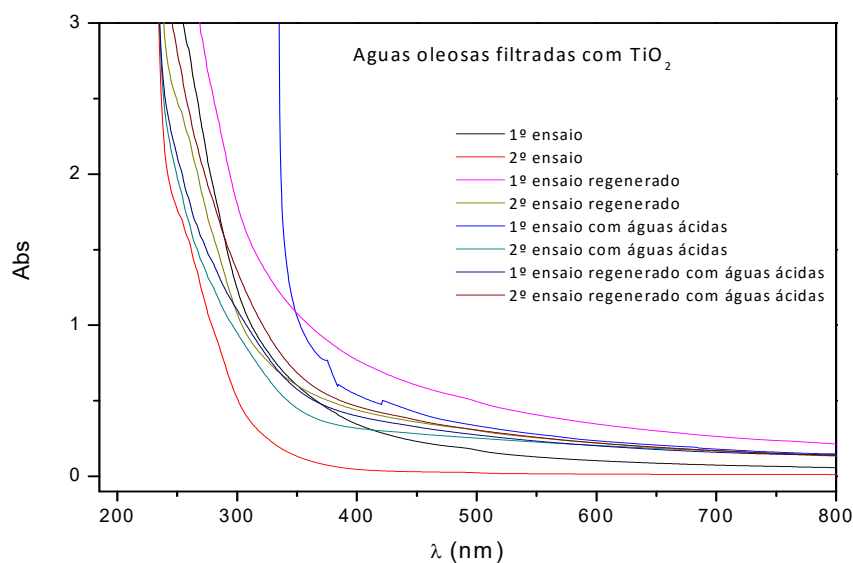


Figura 4.31 – Espectros UV/vis das diversas águas oleosas filtradas de todos os ensaios realizados com dióxido de titânio.

#### 4.4 Valorização energética de óleos

Relativamente ao reaproveitamento dos óleos após tratamento do separador de hidrocarbonetos não chegou a ser testado, no entanto, estudou-se a queima dos óleos antes de entrarem nas máquinas de injeção, e dos óleos presentes nas máquinas de injeção durante um dia de trabalho laboral normal.

Após o ensaio das diferentes queimas pode-se concluir que a ausência de fumos escuros e fuliginosos (figura 4.32) são prenúncio de que a combustão pode ser simples e completa, ou seja, sem criar grandes dificuldades em termos de geração de outros poluentes.



Figura 4.32 – Queima dos óleos puros e óleos das máquinas de injeção, originando um fumo branco, sem fuligem.

Os óleos usados são classificados como resíduos perigosos, de acordo com a legislação em vigor, pois contêm inúmeros produtos perigosos que induzem graves riscos para a saúde e para o ambiente. Apenas 5 litros de óleo lubrificante (dos que se utilizam nos automóveis), se for despejado sobre um lago, por exemplo, seria suficiente para cobrir uma superfície de 5.000 m<sup>2</sup> com um filme oleoso, danificando gravemente o crescimento da vida aquática, além da bioacumulação de metais pesados. Isto porque na sua constituição os óleos usados contêm cádmio, crómio e chumbo, resultantes do processo de utilização a que estiveram sujeitos, e que quando ingeridos pelos seres vivos aquáticos poderá resultar na perda de respiração ou mesmo morte.

Ao fazer este estudo concluiu-se que os óleos lubrificantes utilizados na organização, por não ser possível remover toda a sua quantidade de óleo por decantação, não são livres nem biodegradáveis. Ou seja, criam películas impermeáveis que impossibilitam a passagem do oxigénio e destroem a vida, tanto na água como no solo, além de propagar substâncias tóxicas que podem ser ingeridas pelos seres humanos direta ou indiretamente.

Grande parte destes óleos quando presentes no solo acabam por serem lixiviados pelas águas da chuva terminando num curso de água ou aquífero, por isso, é importante proceder à remoção dos óleos usados, para que no futuro seja menor a quantidade de resíduos que se desloca até ao aterro. Neste sentido, é fundamental garantir a sua recolha e entrega a operadores devidamente licenciados, de forma a garantir o seu tratamento e valorização em condições ambientalmente apropriadas.

Cada vez existe uma maior tendência para se usar resíduos como combustíveis renováveis. Pelo facto de possuírem origem orgânica, alguns combustíveis são chamados de biomassa, embora

alguns não tenham componentes naturais, como por exemplo, os resíduos industriais. Tanto a gordura como o lodo podem ser utilizados em combustão direta, o que faz com que seja uma fonte de energia renovável com custos relativamente mais baixos quando comparados aos combustíveis primários, para além da vantagem de contribuir para a diminuição de impactos ambientais.

Para existir uma valorização energética a biomassa necessita de ser convertida em combustíveis líquidos ou gasosos que serão usados para gerar eletricidade ou fornecer calor. Esta conversão pode ser realizada por diversos processos como: termoquímicos, bioquímicos e mecânicos. Alguns dos processos de conversão ocorrem através da combustão, pirólise, gasificação e liquefação.

Como forma de se poupar recursos económicos e ambientais, um dia mais tarde na organização, seria importante proceder à combustão dos óleos usados, para a produção de calor ou de eletricidade.



## **Capítulo 5 - Conclusões**

Relativamente ao desafio proposto, em meados de fevereiro, concluiu-se que o separador de hidrocarbonetos mais adequado em fornecer uma tecnologia mais limpa, tendo em conta diversos parâmetros seria o da empresa EcoAlcance.

No que diz respeito às análises elaboradas em laboratório a fim de testar a capacidade de remoção do óleo da água através de decantações e flotações, chegou-se à conclusão que promover uma boa difusão das amostras com um difusor fino seria uma mais valia, uma vez que se obtinha bolhas de tamanho inferior, implicando assim uma área interfacial de contato bolha-partícula maior e por consequência uma melhor eficiência do processo.

Relativamente ao tratamento de dióxido de titânio e carvão ativado a nível laboratorial, ambos são eficientes na remoção de algumas partículas das águas oleosas, prenúncio de que poderão ser bons reagentes na descontaminação das águas oleosas antes do tratamento de separador de hidrocarbonetos como após a sua saída.

Quanto à capacidade de remoção do óleo com e sem ácido adicionado, concluiu-se que com ácido a percentagem de óleo recuperado era sensivelmente superior, cerca de 80%, comparando com os cerca de 78% das amostras não acidificadas. Tal se verificou também nos respetivos espetros em que se observou nas amostras acidificadas absorvâncias menores, razão pela qual se conclui que o ácido elimina mais eficazmente o óleo presente nas amostras de águas oleosas, ficando deste modo as águas relativamente melhor purificadas.

Conclui-se também que após a calcinação à temperatura de 1000 °C, os cadinhos com a presença de dióxido de titânio (primeiro e segundo ensaios) apresentam a sua coloração semelhante à inicial antes de ser filtrado, e por isso, pode-se estabelecer que este reagente será uma mais-valia para ser reutilizado nos processos de recuperação das águas oleosas na indústria.

Também relativamente à calcinação, todas as análises realizadas quer tenham presentes o ácido, quer não, refletem que do primeiro ensaio para o segundo ensaio de dióxido de titânio existe uma diferença aproximadamente de 40% de massa oleosa retida no primeiro patamar de temperatura. Ao passo que relativamente às amostras de carvão ativado, as perdas de massa oleosa retida são substancialmente inferiores.

De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a perda de massa torna-se mais significativa, tanto em amostras sem ácido, como acidificadas. Relativamente à comparação entre o mesmo reagente, quer seja de dióxido de titânio ou carvão ativado, no segundo ensaio realizado obtêm-se sempre uma perda de massa inferior após calcinação. A partir de uma

certa temperatura, nomeadamente aos 800 °C, a perda de massa de dióxido de titânio torna-se constante, prenúncio de que poderá ser regenerado, contribuindo para a rentabilidade do processo.

Após o ensaio das diferentes queimas realizadas aos óleos usados, pode-se concluir que a ausência de fumos escuros e fuliginosos são a previsão de que a combustão pode ser simples e completa, ou seja, sem gerar grandes dificuldades em termos de geração de outros poluentes.

Sabe-se que nos dias de hoje, as despesas são um fator determinante numa empresa, e deste modo, utilizando um separador de hidrocarbonetos, reutilizando reagentes como o dióxido de titânio, bem como proceder à valorização energética dos diferentes resíduos através da sua queima, permite a poupança de recursos monetários por parte da organização. A longo prazo, mesmo que se faça inicialmente um investimento maior na compra de dióxido de titânio, irá compensar este tratamento estudado. A fim de se poupar recursos, também será importante, reutilizar a água recuperada de novo no sistema de abastecimento das máquinas de injeção. A fim de se atingir esse objetivo, será necessário que a empresa adote diversas formas de evolução para além da melhoria contínua, tais como novas formas de inovação e de reorganização.

Em síntese, aceitando com empenho e determinação, foram ultrapassados os desafios propostos ao longo do ano, resultando numa contribuição substantiva para a atividade da Plasfil. Da mesma forma, foi possível evoluir profissionalmente e cientificamente ao solucionar os problemas colocados no projeto.

## **Referências**

# Referências

- [1] Moreira, Tomás (2016) *Indústria automóvel e componentes: Portugal global*, [http://www.revista.portugalglobal.pt/AICEP/PortugalGlobal/Revista87] (último acesso a 11 de junho de 2016).
- [2] Rosa, Jorge (2016) *ACAP/PORTUGAL: Um país produtor de automóveis* [http://www.afia.pt] (último acesso a 15 de junho de 2016).
- [3] Smith, William (1993) *Foundations of materials science and engineering*. Editorial Board. 7: 275-282.
- [4] Amorim, Henrique *Materiais Termoplásticos: Método de Seleção/Aplicação*. Cefamol, Marinha Grande
- [5] Margolis, James M. *Engineering Thermoplastics: Properties and Applications*. New York.
- [6] Lima Neto, Rui Acácio (2006) *Relatório de estágio curricular II: Engenharia de materiais*. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica.
- [7] Branqs Automação (2012). *Manual de uso e guia de utilização do simulador de injetora*. Versão: 902801\_manualV01R00
- [8] Antunes Carvalho, Ana Raquel (2009). *Injeção de polímeros - Peças técnicas*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança.
- [9] Ramos Lopes, Pedro José (2013). *Aplicação de sensores FBG em moldes para injeção*. Departamento de Engenharia Mecânica. Universidade de Aveiro.
- [10] AEP- Associação Empresarial de Portugal (Dezembro, 2011) *Casos de Excelência de Práticas Ambientais e de Eficiência e Racionalização Energéticas nas Empresas Portuguesas*.
- [11] Mendes, Benilde; Santos Oliveira, J.F (2004) *Qualidade da água para consumo humano*. Editora Lidel.
- [12] Vieira, Ana Luísa; Lopes, Ana; Serra, Cátia; Silveira, Daniel; Fonseca, Joel; Bragança, Raulise (2010). *Tratamento de águas*. Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.
- [13] Engenho Novo. *Tratamento de águas oleosas nas indústrias*. pp. 2-6.
- [14] Passos da Motta, A. R.; Borges, C. P.; Kiperstok, A.; Esquerre, K. P.; Araujo, P. M.; Branco, L. P. N. (2013). *Produced water treatment for oil removal by membrane separation process: review*. V.18. N.1.
- [15] AEP - Associação Empresarial de Portugal (Dezembro, 2011) *Fichas Técnicas de Resíduos*.
- [16] Miyamura, J. H. M. O.; Lima, L. K. R. (2011). *Perspectiva técnica e económica do processo de*

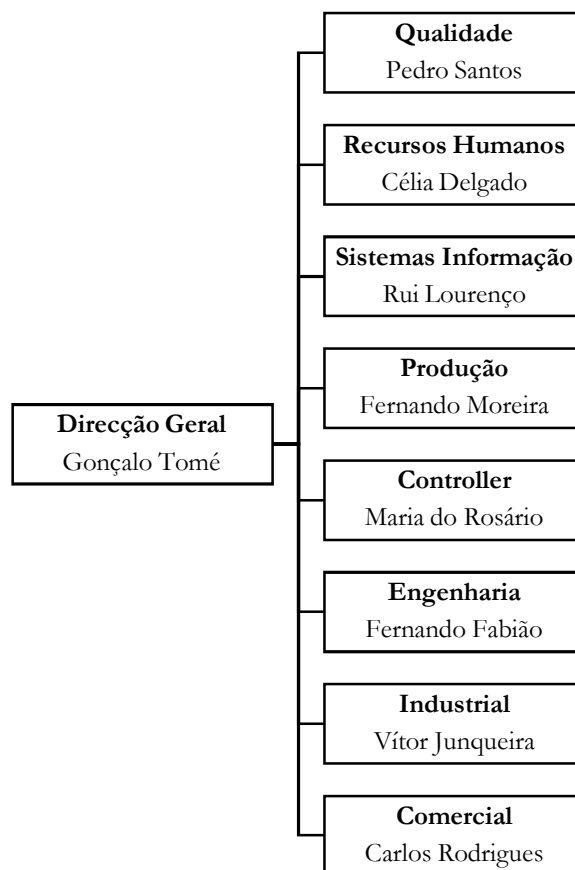
*ultrafiltração por membranas e adsorção aplicado ao rerrefino de óleos lubrificantes usados e contaminados.*  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- [17] Sociedade de Gestão Integrada de Óleos lubrificantes Usados, LDA (Sogilub) (2014) *Produtores de óleos usados*. [http://www.sogilub.pt/produtores-de-oleos-usados] (último acesso a 20 de maio de 2016).
- [18] Decreto-Lei nº 73/2011, de 17 de junho. *Diário da República nº 116 - I Série*. Ministério das cidades, do ordenamento do território e do ambiente. Lisboa.
- [19] Melo, Paula J. M. C. (2013). *Gestão de resíduos para uma construção sustentável*. Departamento de Ambiente e Ordenamento. Universidade de Aveiro.
- [20] Silva, Danielly F.; Lima, Gustavo F. C. (2013). *Empresas e meio ambiente: contribuições da legislação ambiental*. Revista Internacional Interdisciplinar: INTERthesis.
- [21] Cevalor (2015). *Estudo do impacte ambiental: Relatório síntese. Ampliação da área da Pedreira*. nº 4441. Ponte de Lima.
- [22] Portaria nº209/2004, de 3 de março. *Diário da República nº53, Série I-B*. Ministério do ambiente, do ordenamento do território e do desenvolvimento regional. Lisboa.
- [23] TECITEC - Divisão Equipamentos, *Teoria para tratamento de óleo solúvel ou emulsionado*.
- [24] Marques, Duarte Ananias (2004). *Sólidos microporosos zeolíticos como percursos de novos materiais luminescentes*. Departamento de Química. Universidade de Aveiro.
- [25] Silva, Paula K. L. (2008) *Remoção de óleo da água de produção por flotação em coluna utilizando tensoativos de origem vegetal*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [26] Valença, Raniere Dantas (2012) *Modelação da Transferência de massa da remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal*. Dissertação de mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.
- [27] Moraes, Carla A. V. (2012). *Processos físicos de separação dos componentes de uma mistura*. Relatório de Estágio em Ensino de Física e Química no 3º ciclo do Ensino Básico e no Ensino Secundário. Universidade da Beira Interior.
- [28] Cleto, Catarina I. T. P. (2008). *O alumínio na água de consumo humano*. Departamento de Química Industrial. Universidade da Beira Interior.
- [29] Carvalho, Clarisse (2012). *Estudo para a conceção de sistema de tratamento de resíduos de redes de drenagem de águas residuais urbanas*. Relatório de Projeto, Mestrado em Tecnologias Ambientais. Instituto Politécnico de Viseu.

- [30] Romeiro, Andreia I. C. (2009) *Fotodegradação do metomil com catalisadores de TiO<sub>2</sub>*. Dissertação de mestrado Química. Universidade de Coimbra.
- [31] Moreira, Danna Rodrigues (2010). *Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de Galvanoplastia*. Departamento de Química. Universidade Católica do Rio Grande do Sul.
- [32] Fangmeier, Michele; Hoehne, Lucélia (2012) *Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes para amostras com corantes e com sódio*. Revista Destaques académicos: V. 4, n°4.
- [33] The Royal Society of Chemistry (2015) *Using the Grubbs and Cochran tests to identify outliers*, Anal. Methods, 69, pp. 1–3.
- [34] Peternelli, L. A. *Capítulo 9- Regressão linear e correlação*, pp. 1–11.
- [35] Estevão, Andrade; Abreu, Maria da Luz; Silva, Teodoto; Cunha, Vitalina (2008). *Ferramentas da Qualidade*.
- [36] DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. *Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos*, p. 1-35, 2003.
- [37] Neto, J. M. M. (2004) *Estatística multivariada: Uma visão didática-metodológica*. pp. 1–13.
- [38] Ermer, J; Miller, J.H.McB (2004) *Method Validation in Pharmaceutical Analysis*.
- [39] Barros, João Seabra. *Sistema de Gestão da Qualidade. Documentação e Controlo de Qualidade*. INETI, Lisboa.
- [40] Abreu, João G. R; Abreu, Nádía A.; Silva, Sónia V. (2008). *Ferramentas da Qualidade*.
- [41] Branco, Adriana, H.B. (2012) *Controlo da Qualidade de Produtos em Processo da Refinaria de Açúcar Sidul*. Dissertação de mestrado em Química. Universidade de Coimbra.
- [42] Dale, Barrie; Cooper, Cary (1995). *Qualidade Total e Recursos Humanos*. Editorial Presença, Lisboa.
- [43] Skoog, D.; West, D.; Holler, F., Stanley Crouch, (2003). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Ed. Cengage Learning.
- [44] Skoog, D.A.; West, D.W.; Holler, F. J., (1992). *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6 th ed. Saunders College Publishing: New York.

# ANEXOS

## ANEXO A Organigrama da CIE Plasfil





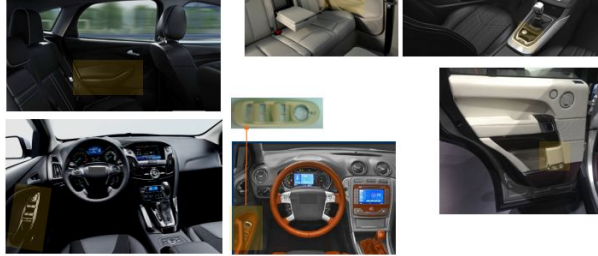


## ANEXO C

## Principais produtos da CIE Plasfil

### MONTAGEM INTERIOR

#### Painéis de Porta



### MONTAGEM INTERIOR



### MONTAGEM INTERIOR

#### Componentes da Consola



### MONTAGEM INTERIOR e BANCOS



### MONTAGEM EXTERIOR



### PEÇAS de SEGURANÇA



### TRANSMISSÃO POTENCIA e SISTEMAS ELÉCTRICOS



## ANEXO D

## Ficha de segurança do óleo mais utilizado

## FICHA DE SEGURANÇA

(Em conformidade com o Regulamento CE N. 1907/2006 - REACH)

## REPSOL ZEUS GUIA 68

1. IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO		
<b>Empresa:</b> REPSOL YPF Lubricantes y Especialidades, S.A.  <b>Endereço:</b> Glorieta del Mar Caribe Nº1. 28043 Madrid  <b>Tel#</b> 34 913489400  <b>Fax#</b> +34 913483610 <b>Endereço de correio electrónico:</b> FDSRCPP@repsol.com	<b>Nome comercial:</b> REPSOL ZEUS GUIA 68  <b>Nome químico:</b> Óleo lubrificante.	
	<b>Sinónimos:</b> Óleo lubrificante para guias de máquinas ferramentas.	
	<b>Fórmula:</b> Mistura complexa de hidrocarbonetos e aditivos.	<b>Nº CAS:</b> NA
	<b>Nº CE (EINECS):</b> NA	<b>Nº Anexo I (Dir. 67/548/CEE):</b> NA

2. IDENTIFICAÇÃO DOS PERIGOS	
FÍSICO/QUÍMICOS	TOXICOLÓGICOS (SINTOMAS)
Flutua na água. Pode obstruir tomadas de água.  Combustível.	<b>Inalação:</b> Os vapores e nevoeiros de óleo em exposições curtas provocam irritação do aparelho respiratório. As exposições prolongadas podem ocasionar fibrose pulmonar precedida por sintomas broncopulmonares em concentrações superiores a 5 mg/m <sup>3</sup> .  <b>Ingestão/Aspiração:</b> A absorção intestinal é muito limitada. A ingestão acidental de grandes quantidades provoca irritação do aparelho digestivo, náuseas, vômitos e diarreia.  <b>Contacto com a pele/olhos:</b> A toxicidade percutânea é muito baixa em contactos curtos. Contactos prolongados provocam ardor e irritação, incluindo dermatite, por eliminação das gorduras naturais. Não foram demonstradas reacções por sensibilidade cutânea em testes com animais e não se registaram casos no homem. A exposição repetida a vapores ou ao líquido pode causar irritação.  <b>Efeitos tóxicos gerais:</b> Irritação por contacto de líquidos e por inalação prolongada de vapores ou nevoeiros constituem os efeitos mais frequentes.

3. COMPOSIÇÃO			
<b>Composição geral:</b> Óleo lubrificante aditivado. Formulação complexa de hidrocarbonetos saturados com um número de carbonos dentro do intervalo C <sub>15</sub> -C <sub>30</sub> . A base lubrificante contém menos de 2% de PCA (extracto DMSO medido de acordo com o IP 346). Contém aditivos anti-oxidantes, anticorrosivos e antiespuma e EP.			
Componentes perigosos	Rango %	Classificação	Frase S
NA			

**ANEXO E** Valores críticos para o teste de Grubbs ( $\alpha=0.05$ ) [ISO 17025, ASTM E-178]

<i>n</i>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>9</b>	<b>10</b>	<b>11</b>
<i>G</i>	1.15	1.48	1.71	1.89	2.02	2.13	2.21	2.29	2.34
<i>n</i>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>	<b>20</b>
<i>G</i>	2.41	2.46	2.51	2.55	2.54	2.62	2.65	2.68	2.71
<i>n</i>	<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>40</b>	<b>50</b>
<i>G</i>	2.73	2.76	2.78	2.80	2.82	2.91	2.98	3.04	3.13
<i>n</i>	<b>60</b>	<b>70</b>	<b>80</b>	<b>90</b>	<b>100</b>	<b>110</b>	<b>120</b>	<b>130</b>	<b>140</b>
<i>G</i>	3.20	3.26	3.31	3.35	3.38	3.42	3.44	3.47	3.49

**ANEXO F**            **Valores críticos para o teste de Cochran referente à homogeneidade da variância ( $\alpha = 0.05$ )**

<i>n</i>	<i>m</i> = número de réplicas da estimativa de cada variância							
	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>10</b>	$\infty$
<b>2</b>	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8010	0.5000
<b>3</b>	0.9969	0.8709	0.7977	0.7457	0.7071	0.6771	0.6167	0.3333
<b>4</b>	0.9065	0.7679	0.6841	0.6287	0.6287	0.5598	0.5017	0.2500
<b>5</b>	0.8412	0.6838	0.5981	0.5441	0.5441	0.4783	0.4214	0.2000
<b>6</b>	0.7808	0.6161	0.5321	0.4803	0.4803	0.4184	0.3682	0.1667
<b>7</b>	0.7271	0.5612	0.4800	0.4307	0.4307	0.3726	0.3259	0.1429
<b>10</b>	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3311	0.2823	0.2439	0.1000
<b>20</b>	0.3894	0.2705	0.2205	0.1921	0.1921	0.1602	0.1357	0.0500
<b>30</b>	0.2929	0.1980	0.1593	0.1377	0.1377	0.1137	0.0958	0.0333
<b>40</b>	0.2370	0.1576	0.1259	0.1082	0.1082	0.0887	0.0745	0.0250
<b>60</b>	0.1737	0.1131	0.0895	0.0765	0.0765	0.0623	0.0520	0.016