

Mestrado Integrado em Engenharia Química

***Potenciais Vias de Valorização de Lamas
Provenientes de uma Indústria de Trefilaria***

Tese de Mestrado

de

Lorena Henrique Guimarães Coelho

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

**CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e
Inteligentes**



Orientador na FEUP: **Doutor Manuel Fernando Ribeiro Pereira**

Orientadora no CeNTI: **Mestre Anabela Outeiro Martins**



Departamento de Engenharia Química

julho de 2016

Aos meus avós, Déa Guimarães Coelho e Jorge Roberto Santos.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus, sem o qual nada seria possível.

Ao meu orientador da FEUP, Manuel Fernando Pereira, por todo o contributo e conselhos ao longo da minha dissertação, sendo este membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado pelo Projeto POCI-01-0145-FEDER-006984, Fundo Europeu de Desenvolvimento Regional (FEDER), através do COMPETE2020 - Programa Operacional Competitividade e Internacionalização (POCI) e por fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e a Tecnologia.

Agradeço especialmente à minha orientadora do CeNTI, Anabela Martins, por toda orientação, ajuda, dedicação, paciência e acompanhamento ao longo destes meses e por todo o conhecimento transmitido. Um muito obrigada também à Ana Cardoso pelo auxílio no início deste projeto.

Ao CeNTI por ter disponibilizado todos os meios materiais necessários para a realização deste trabalho. Agradeço ainda aos seus colaboradores, em especial à Anabela Carvalho, Diana Sousa, Nelson Cardoso e Nelson Durães por toda a ajuda e dedicação durante a realização do projeto.

Ao CITEVE pela disponibilidade dos equipamentos necessários para a realização deste projeto, à Eng^a Liliana Pereira pelo apoio na realização dos ensaios de absorção atômica e à professora Cidália Botelho por disponibilizar o equipamento no DEQ da FEUP.

Um MUITO obrigada aos meus pais, Cláudia e Giovanni, por todo o amor e apoio incondicional, incentivo, educação e dedicação durante todos estes anos, sem o qual não conseguiria ultrapassar todos os meus obstáculos.

Ao meu namorado, Eduardo, por estar ao meu lado nestes últimos anos, nos bons e maus momentos e por todo o companheirismo e paciência. Agradeço também à sua família. Obrigada por fazerem parte da minha vida.

Um agradecimento especial aos meus tios, Paula e Marcelo, e aos meus primos, Marta e Daniel, por todo o auxílio e todo o apoio nestes meus anos e o de minha família em Portugal.

Às minhas colegas estagiárias do CeNTI, à Ana Rita, pelo seu bom-humor que me fez e faz rir todos os dias em todos os momentos durante estes últimos meses, à Filipa Cruz, pelas conversas e troca de ideias, à minha colega de mesa, Liliana Pais, igualmente pelo seu bom-humor, paciência e especialmente pelos morangos, à Rita Moura, por sua espontaneidade e suas valiosas dicas *fit*, à Sandrina Gonçalves, pelos ótimos chocolates e por partilhar comigo o vício por *Pringles*, e por fim, à Susana Pereira pela companhia nas viagens para Braga. Agradeço também às minhas colegas do CITEVE, Ana Pimentel e Isabel Araújo, pelas conversas e tempos partilhados durante o almoço. Obrigada por tornarem esta experiência ainda mais divertida e pelo ótimo ambiente de trabalho vivido nestes últimos meses.

Um muito obrigada a todos os meus amigos e companheiros de faculdade, em especial aos “Soldados de Guerra”. A toda a minha família, em especial a minha madrinha, Ana Cristina, amigos que me apoiaram ao longo de toda a vida e aos novos amigos que fiz nestes últimos anos. Obrigada por tudo!

Resumo

Numa época em que os níveis de poluição e degradação ambiental, assim como a escassez de recursos naturais, começam a ser alarmantes, as questões ambientais tornam-se um tema de interesse e preocupação crescente. O subsetor de tratamentos de superfície, da indústria siderúrgica e de transformação de ferro e aço, revela-se um dos ramos fortemente produtores de resíduo, não só pela quantidade produzida, mas também pela complexidade e periculosidade dos mesmos.

Posto isso, o presente trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de processos de tratamento de lamas resultantes da decapagem ácida de uma indústria de trefilaria, de modo a valorizar e potencializar a sua aplicação em diversos materiais. Estas lamas resultam da precipitação de metais sob a forma de hidróxidos, decorrente do tratamento de efluentes gerados no processo da decapagem química ácida.

Realizou-se uma caracterização exaustiva das lamas sob diferentes condições e utilizando diversas técnicas, de modo a avaliar o seu teor de humidade, quantificação dos metais presentes, estabilidade ao processamento térmico e análise granulométrica. Dado o seu elevado teor em ferro, cerca de 56% com base no seu peso seco, explorou-se a sua utilização direta em algumas aplicações.

O resíduo foi empregue na extrusão de *pellets* e, posteriormente, em fibras de modo a estudar o efeito da adição do resíduo seco e a sua funcionalização numa matriz polimérica, o polipropileno. O aditivo constitui a camada periférica da fibra, sendo o núcleo constituído por polipropileno. Em seguida, as fibras extrudidas foram caracterizadas através de ensaios mecânicos. Verificou-se assim que, quanto maior a carga de aditivo, as fibras extrudidas apresentaram maiores alongamentos e menores tenacidades, devido a diminuição das suas razões de estiramento.

Foi ainda estudada a possibilidade da utilização da lama testando duas diferentes propriedades: a sua aplicação como corante e a sua ação como mordente utilizando juntamente um corante natural em dois substratos têxteis de origens diferentes, a lã e o algodão. Os corantes testados foram a couve-roxa e a beterraba. Desta aplicação, verificou-se que as malhas de lã apresentaram maior afinidade ao corante natural, apresentando melhores resultados as amostras tingidas com lama, estando como corante e como mordente, apresentando também maior força colorística.

Os resultados obtidos nas duas aplicações foram promissores, tratando-se de um estudo primário, necessitando ainda de um estudo mais desenvolvido e detalhado.

Palavras Chave (Tema): Decapagem Ácida, Valorização de Resíduos, Fibras, Tingimento Têxtil

Abstract

At a time when the levels of pollution and environmental degradation, as well as the lack of natural resources begin to be alarming, environmental issues become a topic of interest and growing concern. The subsector of surface treatments, the steel industry and iron and steel processing, proves to be one of the strong producers of waste branches, not only the quantity produced, but also by the complexity and danger of the same.

That said, this work aimed at the development of sludge treatment processes resulting from the acid pickling of a wire drawing industry in order to enhance and strengthen its application in various materials. These sludges resulting from precipitation of metals as hydroxides resulting from treatment of effluents generated in the process of pickling acid.

It was conducted a exhausting characterization of the sludge under various conditions using various techniques in order to assess their moisture content and quantification of the metals present, the heat processing stability and particle size analysis. Given its high iron content, about 56% based on its dry weight is explored its direct use in some applications.

The residue was used in the pellet extrusion and subsequently fibers in order to study the effect of addition of dry residue and its functionalization in a polymer matrix, polypropylene. The additive is the peripheral layer of the fiber, the core being constituted by polypropylene. Then, the extruded fibers were characterized by means of mechanical tests. It was checked thus apparent that the greater the load of additive, extruded fibers had higher stretching and lower tenacity, due to reduction in their stretching ratios.

It was also studied the possibility of using sludge, testing two different properties: its use as a dye and its action as a mordant together using a natural dye in two textile substrates from different backgrounds, wool and cotton. The dyes tested were red cabbage and beets. From this application, it was found that the wool mesh showed higher affinity to natural dye, with best results the samples stained with sludge, being as a colorant and as a mordant, having also higher coloristic strength.

The results obtained in the two applications were promising, in the case of a primary study, still requiring a more developed and detailed study.

Keywords (Topic): Acid Pickling, Waste Recovery, Fiber, Textile Dyeing

Declaração

Lorena Henrique Guimarães Coelho declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

Porto, 4 de julho de 2016

Índice

1	Introdução.....	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2	Apresentação da Empresa	1
1.3	Contributos do Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese	2
2	Estado da Arte	3
2.1	Indústria de Trefilaria.....	3
2.2	Processo de Trefilação	4
2.3	Processo de Decapagem	5
2.4	Processo de Geração do Resíduo.....	6
2.5	Problemas Envolvidos na Geração do Resíduo.....	7
2.6	Principais Aplicações do Resíduo	8
2.7	Outras Vias de Valorização do Resíduo	8
3	Materiais e Métodos	11
3.1	Preparação do Resíduo.....	11
3.2	Caracterização do Resíduo	11
3.2.1	Humidade.....	12
3.2.2	Análise Quantitativa de Metais	12
3.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	12
3.2.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC).....	13
3.2.5	Análise Granulométrica por Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)	13
3.3	Aplicações do Resíduo	14
3.3.1	Aditivação do Resíduo em Polipropileno e Produção de Fibras	14
3.3.2	Tingimento Têxtil	16
3.4	Caracterização dos Produtos Obtidos	19
3.4.1	<i>Pellets</i> e Fibras	19
3.4.2	Malhas.....	20

4	Resultados e Discussão	23
4.1	Caracterização do Resíduo	23
4.1.1	Humidade.....	23
4.1.2	Análise Quantitativa de Metais	23
4.1.3	Análise Termogravimétrica.....	24
4.1.4	Calorimetria Diferencial de Varrimento	25
4.1.5	Análise Granulométrica por Dispersão Dinâmica da Luz	26
4.2	Caracterização dos Produtos Obtidos	27
4.2.1	<i>Pellets</i> e Fibras	27
4.2.2	Malhas.....	33
5	Conclusões	45
5.1	Limitações e Trabalho Futuro	45
5.2	Apreciação Final	46
6	Referências	47
Anexo 1	Análise Colorimétrica	51
Anexo 2	Imagens de Microscopia Ótica	55
2.1	Fibras Extrudidas com a Lama C	55
2.1.1	<i>Pellets</i> 1	55
2.1.2	<i>Pellets</i> 2	58
2.2	Fibras Extrudidas com a Lama D	59
2.2.1	<i>Pellets</i> 3	59
Anexo 3	Condições de Tingimento	63
3.1	Tingimento em Banho de Agitação Termostático	63
3.2	Tingimento na <i>Mathis</i>	65
Anexo 4	Resultados da Análise Colorimétrica para as Malhas de Lã Seleccionadas	67
4.1	Tingimento em Banho de Agitação Termostático	67
4.2	Tingimento na <i>Mathis</i>	69
Anexo 5	Fotografias e Imagens	71
5.1	Amostras Utilizadas Durante o Projeto	71

5.2 Equipamentos Utilizados 74

Notação e Glossário

<i>T</i>	Temperatura	°C
<i>v</i>	velocidade	m/min
<i>C</i>	Concentração	g/L
\bar{d}	Diâmetro Médio	µm

Lista de Siglas

<i>ETARI</i>	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
<i>PP</i>	Polipropileno
<i>EAA</i>	Espectrofotometria de Absorção Atômica
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>DSC</i>	Calorimetria Diferencial de Varrimento
<i>DLS</i>	Espalhamento de Luz Dinâmico
<i>H</i>	Humidade
<i>L*</i>	Coordenada de cor referente à luminosidade
<i>a*</i>	Coordenada de cor referente à variação do vermelho e verde
<i>b*</i>	Coordenada de cor referente à variação de amarelo e azul
<i>K/S</i>	Força Colorística
<i>R</i>	Refletância
<i>P₁</i>	Pico 1
<i>P₂</i>	Pico 2
<i>P_d</i>	Índice de Polidispersão

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Condições de operação na extrusão das fibras.	16
Tabela 2 - Condições do tingimento no banho termostaticado.	17
Tabela 3 - Condições do tingimento na Mathis.	18
Tabela 4 - Percentagem de humidade das amostras de lama.	23
Tabela 5 - Resultado da análise quantitativa dos elementos metálicos presente no resíduo. .	23
Tabela 6 - Resultados DLS das lamas A e C.	26
Tabela 7 - Fibras extrudidas com os pellets 1.	28
Tabela 8 - Fibras extrudidas com os pellets 2.	28
Tabela 9 - Fibras extrudidas com os pellets 3.	28
Tabela 10 - Massa linear das fibras produzidas.	30
Tabela 11 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de couve-roxa e lama 1 g/L e padrão de couve-roxa.	35
Tabela 12 - Representação das coordenadas de cor e força colorística da amostra de lã de lama a 10 g/L.	36
Tabela 13 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de beterraba e lama a 1 e 10 g/L e padrão de beterraba.	38
Tabela 14 - Representação das coordenadas de cor e força colorística da amostra de lã de lama a 50 g/L.	39
Tabela 15 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de lama C a 10 e 50 g/L antes e após as lavagens.	43
Tabela 16 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de lama C a 10 e 50 g/L após exposição à luz.	43
Tabela 17 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de ΔL , Δa , Δb	53
Tabela 18 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de Δa	53
Tabela 19 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de Δb	53
Tabela 20 - Amostras de malha de lã e algodão tingidas com couve-roxa e lama C a 1 e 10 g/L em banho de agitação termostático.	63
Tabela 21 - Amostras de malha de lã e algodão tingidas com beterraba e lama C a 1 e 10 g/L em banho de agitação termostático.	64

Tabela 22 - Amostras de malhas de lã e algodão tingidas com lama C a 50 g/L em banho de agitação termostático.....64

Tabela 23 - Amostras de malhas de lã tingidas com lama D as concentrações de 10, 50 e 100 g/L na Mathis.....65

Tabela 24 - Amostras de malhas de lã tingidas com lama C as concentrações de 10, 50 e 100 g/L na Mathis.....65

Tabela 25 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de couve-roxa e lama C a 1 g/L a pH neutro.67

Tabela 26 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de padrão de couve-roxa a pH neutro.67

Tabela 27 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C 10 g/L a pH neutro.67

Tabela 28 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de beterraba e lama C 1 g/L a pH ácido.....68

Tabela 29 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de beterraba e lama C 10 g/L a pH ácido.68

Tabela 30 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de padrão de beterraba a pH ácido.....68

Tabela 31 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C 50 g/L a pH neutro.68

Tabela 32 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 10 g/L a pH ácido.69

Tabela 33 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 10 g/L a pH neutro.69

Tabela 34 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 50 g/L a pH ácido.69

Tabela 35 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 50 g/L a pH neutro.69

Índice de Figuras

Figura 1 - Processo de Trefilação ^[7]	5
Figura 2 - Classificação das fibras têxteis naturais.	9
Figura 3 - Representação esquemática da extrusora de duplo fuso utilizada ^[31]	14
Figura 4 - Representação esquemática da extrusora tricomponente utilizada ^[31]	15
Figura 5 - Representação esquemática da geometria da fibra tipo Sheath/Core.	16
Figura 6 - Representação gráfica do ensaio TGA para a lama A.	24
Figura 7 - Representação gráfica do ensaio TGA para a lama B.	25
Figura 8 - Curva DSC de aquecimento para as lamas A e B.	25
Figura 9 - Curva DSC de arrefecimento para as lamas A e B.	26
Figura 10 - Distribuição média do tamanho por intensidade das lamas A e C, respetivamente.	27
Figura 11 - Distribuição média do tamanho por volume das lamas A e C, respetivamente.	27
Figura 12 - Análise TGA dos pellets de PP e pellets 1, 2 e 3 aditivados com lamas C e D.	29
Figura 13 - Imagens de microscopia ótica das fibras extrudidas com as percentagens de lama conforme as Tabelas 7, 8 e 9.	29
Figura 14 - Representação gráfica do alongamento e tenacidade das fibras produzidas.	31
Figura 15 - Representação gráfica da resistência elétrica obtida para as fibras.	33
Figura 16 - Etapas de análise das amostras tingidas em banho termostaticado.	33
Figura 17 - Amostras de lã, antes e após as lavagens, tingidas com couve-roxa e lama 1 g/L.	34
Figura 18 - Padrão de lã de couve-roxa antes e após as lavagens.	35
Figura 19 - Amostra de lã tingida com lama 10 g/L antes e após lavagens.	35
Figura 20 - Amostra de lã tingida com beterraba e lama 1 g/L antes e após as lavagens.	37
Figura 21 - Amostra de lã tingida com beterraba e lama 10 g/L antes e após as lavagens.	37
Figura 22 - Amostra padrão de lã de beterraba antes e após lavagens.	37
Figura 23 - Amostra de lã de lama a 50 g/L antes e após as lavagens.	38
Figura 24 - Amostra de lã tingida com lama D a 10 g/L pH ácido antes e após lavagens.	40
Figura 25 - Amostra de lã tingida com lama D a 10 g/L pH neutro antes e após lavagens.	40

Figura 26 - Amostra de lã tingida com lama D a 50 g/L pH ácido antes e após lavagens.	40
Figura 27 - Amostra de lã tingida com lama D a 50 g/L neutro antes e após lavagens.	40
Figura 28 - Resistência elétrica das malhas de lã tingidas com a lama D na Mathis.	41
Figura 29 - Amostra de lã tingida com lama C a 10 g/L pH ácido antes e após lavagens.	42
Figura 30 - Amostra de lã tingida com lama C a 10 g/L pH neutro antes e após lavagens.	42
Figura 31 - Amostra de lã tingida com lama C a 50 g/L pH ácido antes e após lavagens.	42
Figura 32 - Amostra de lã tingida com lama C a 50 g/L pH neutro antes e após lavagens.	42
Figura 33 - Amostras de lã tingidas com lama C a 10 e 50 g/L após exposição à luz.	43
Figura 34 - Parâmetros que definem a cor ^[50]	51
Figura 35 - Espaço de cor CIELAB ^[52]	52
Figura 36 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo.	55
Figura 37 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo (2).	55
Figura 38 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo.	56
Figura 39 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 60% de aditivo.	56
Figura 40 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 60% de aditivo (2).	57
Figura 41 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 80% de aditivo.	57
Figura 42 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 80% de aditivo (2).	58
Figura 43 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo.	58
Figura 44 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo.	59
Figura 45 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo (2).	59
Figura 46 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo.	60
Figura 47 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo (2).	60
Figura 48 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo.	61
Figura 49 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo (2).	61
Figura 50 - Amostra da lama C.	71
Figura 51 - Amostra de lama D.	71
Figura 52 - Fibras extrudidas com a lama C: 1 - 20%; 2 - 40%; 3 - 60%; 4 - 80%.	72
Figura 53 - Fibras extrudidas com a lama D: 5 - 10%; 6 - 20%; 7 - 40%.	72

Figura 54 - Exemplo de uma amostra utilizada na determinação da resistência elétrica das fibras.	73
Figura 55 - Amostras de malha de lã tingidas com a lama D utilizadas na determinação da resistência elétrica superficial.	73
Figura 56 - Imagem do equipamento Pyris 1 TGA da Perkin Elmer ^[25]	74
Figura 57 - Imagem do equipamento Diamond DSC da Perkin Elmer ^[25]	74
Figura 58 - Imagem do equipamento ZETASIZER Nano-ZS90 da Malvern ^[29]	75
Figura 59 - Ensaio de composição dos pellets por extrusão.	75
Figura 60 - Ensaio para a determinação da massa linear.	76
Figura 61 - Equipamento Textechno Statimat M da Textechno.	76
Figura 62 - Ensaio de determinação da resistência elétrica das fibras.	77
Figura 63 - Banho de agitação termostático Scansci BS-11.	77
Figura 64 - Equipamento Mathis Labomat BFA12 da Werner Mathis AG.	78
Figura 65 - Equipamento Resistivity Test Fixture 8009 da Keithley.	78

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Com o crescimento exponencial que se tem verificado no setor industrial ao longo das últimas décadas, torna-se cada vez mais urgente e necessário tomar medidas preventivas e curativas relativamente aos poluentes gerados, revelando-se cada vez mais cruciais as questões ambientais bem como o desenvolvimento sustentável.

Neste sentido importa, tanto quanto possível, não só minimizar os resíduos gerados, mas também valorizar os materiais contidos nos mesmos, tornando-se crucial a adequada gestão dos resíduos gerados.

Assim, este trabalho consiste no desenvolvimento de processos de tratamento e valorização de lamas resultantes do processo da decapagem ácida do aço numa indústria de trefilaria, de modo a potenciar a sua aplicação em diversos materiais. Este resíduo é produzido pela precipitação de metais resultante do tratamento de efluentes gerados no processo através da sua neutralização. A sua conseqüente deposição em aterro representa, para além da ocupação dispensável de espaço em aterro, uma perda de espécies metálicas potencialmente valiosas e de possível reutilização e aplicação.

Para serem cumpridos os objetivos, foram testados e estudados processos de valorização do resíduo em variadas aplicações, tornando-se viável o seu uso como aditivo em *pellets* e posterior extrusão de fibras, além de ser usado como possível mordente e corante no tingimento de malhas de lã e algodão.

1.2 Apresentação da Empresa

O Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, CeNTI, localiza-se em Vila Nova de Famalicão e foi fundado em 2006. Resulta de uma intensa parceria de 3 Universidades, 2 Centros Tecnológicos e um Instituto de Novas Tecnologias, todos reconhecidos pela sua relevância nacional e internacional: a Universidade do Minho, a Universidade do Porto, a Universidade de Aveiro, o CITEVE - Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, o CTIC - Centro Tecnológico das Indústrias do Couro e o CEIIA - Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel. O CeNTI desenvolve novos materiais funcionais e inteligentes destinados a três grandes áreas, nomeadamente automóvel e aeronáutica, saúde, proteção e bem-estar, e arquitetura e construção.

O CeNTI providencia investigação e desenvolvimento (I&D) nas mais variadas áreas de conhecimento, das engenharias (materiais, química, eletrónica e biológica) às ciências (química

e física), sendo por isso composto por uma equipa multidisciplinar. Algumas competências do CeNTI baseiam-se no desenvolvimento de fibras multicomponentes, revestimentos multifuncionais, materiais e dispositivos inteligentes e sistemas eletrónicos orgânicos e incorporados. O trabalho do CeNTI desenvolve-se essencialmente em parceria com empresas nacionais e internacionais (como a Decathlon, Sonae indústria, Riopete, Flexitex, CIN, entre outros) estabelecida a partir das necessidades e oportunidades das mesmas.

1.3 Contributos do Trabalho

As questões ambientais têm-se revelado um assunto de interesse e destaque no setor industrial e desenvolvimento de novos projetos. Dessa forma, a valorização de resíduos releva-se importante para a diminuição do consumo e preservação das matérias-primas.

Com isso, espera-se que o trabalho desenvolvido contribua para a utilização e consequente valorização dos resíduos gerados na decapagem química do aço desenvolvendo e estudando novas aplicações e opções de aproveitamento, para além dos já existentes, tornando-se viável.

1.4 Organização da Tese

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos principais, descritos em seguida.

O primeiro capítulo, respeitante à introdução, descreve de forma sumária os objetivos deste projeto, o seu enquadramento e os contributos do trabalho. É feita ainda uma apresentação da empresa. No segundo capítulo apresenta-se o Estado da Arte do tema em foco, onde são descritas resumidamente as informações relativas à indústria de trefilaria e ao resíduo produzido em estudo, referenciadas na literatura.

O capítulo três pormenoriza os materiais e métodos utilizados, bem como a descrição técnica dos equipamentos e procedimentos realizados para caracterização e aplicação do resíduo a ser valorizado. No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos referentes à caracterização do resíduo e às aplicações em estudo.

Por fim, no quinto e último capítulo são apresentadas as considerações finais do trabalho desenvolvido, onde são mencionadas as principais conclusões retiradas, bem como as limitações encontradas e possíveis trabalhos futuros.

2 Estado da Arte

Nas últimas décadas, verificou-se um forte crescimento no setor industrial em todo o mundo e, conseqüentemente, observou-se um aumento da poluição gerada, particularmente na quantidade e periculosidade dos resíduos produzidos. Os resíduos industriais representam cada vez mais um problema para as empresas que os produzem, necessitando assim de uma gestão adequada, além de representarem um desafio importante que demanda uma solução, em paralelo com a legislação ambiental progressivamente mais exigente^[1]. Com isso, as questões ambientais têm-se evidenciado um assunto de interesse e destaque em novos projetos.

Neste contexto, importa, tanto quanto possível, valorizar os materiais contidos nos resíduos industriais produzidos, de forma a favorecer a preservação das matérias-primas. Muitos dos resíduos industriais apresentam certas características que tornam potencialmente segura a sua utilização como matéria-prima, como se verifica nos resíduos das indústrias metalúrgicas e de processamento de materiais^[1].

A indústria siderúrgica e de transformação de ferro e aço é um setor fortemente produtor de resíduos, revelando-se o subsector dos tratamentos de superfície um dos que produz maior impacto em termos de poluição pela quantidade produzida, complexidade e periculosidade dos resíduos gerados^[1,2].

Os tratamentos de superfície compreendem um conjunto de processos e métodos físico-químicos aplicados a peças metálicas e não metálicas com o objetivo de lhes conferir propriedades específicas, tais como, durabilidade, resistência, proteção, entre outras, para uma determinada função. Em termos gerais, estes podem ser utilizados na preparação de superfícies, revestimentos, tratamentos de conversão ou transformações estruturais. Esta etapa é obrigatória em todos os casos em que as peças sejam submetidas a qualquer tipo de tratamento posterior^[3].

Portanto, a caracterização adequada dos resíduos produzidos revela-se importante para a sua correta valorização e incorporação em materiais, uma vez que a deposição deste tipo de resíduo representa, mais que a ocupação dos aterros, a perda de espécies metálicas potencialmente reutilizáveis^[4].

2.1 Indústria de Trefilaria

A instalação produtora do resíduo estudado iniciou a sua atividade para o fabrico de pregos de construção, dedicando-se atualmente à transformação do aço laminado e arame zincado para o fabrico de cabos de aço, arame (farpado e de pré e pós-esforço), pregos, varetas,

malhas, redes (malha electro soldada, redes, nó e redes elásticas) e arames para molas de colchão.

Fundada em 1977, possuindo delegações na Espanha e Reino Unido, esta empresa conduziu a sua atividade pela qualidade dos produtos, inovação e alta tecnologia, permitindo-lhe ser considerada uma das maiores trefilarias da Europa.

Tendo como principais matérias-primas o fio de máquina (de alto, médio e baixo teor de carbono) e o arame zincado, o processo produtivo compreende atualmente 3 linhas de fabrico, produzindo inúmeros materiais. Para além disso, as linhas de processo diferem pelas operações de tratamento de superfície efetuadas, etapa realizada como pré-tratamento à trefilagem. A primeira linha (alto teor de carbono) utiliza processos químicos, nomeadamente através da decapagem ácida do aço laminado através de banhos de ácido clorídrico seguido de revestimento de superfície através de banho de fosfatação. As outras duas linhas consideram a decapagem mecânica para remoção dos óxidos de ferro.

Após a etapa de decapagem, em particular na primeira linha de fabrico (alto teor de carbono), seguem-se as operações de secagem em estufa, trefilagem e estabilização do fio em fornos. Na etapa de trefilagem, os fios são revestidos por uma camada de pó de estearato e processados até ao produto final. No fim são aquecidos em forno para aliviar as tensões internas resultantes do processo.

2.2 Processo de Trefilação

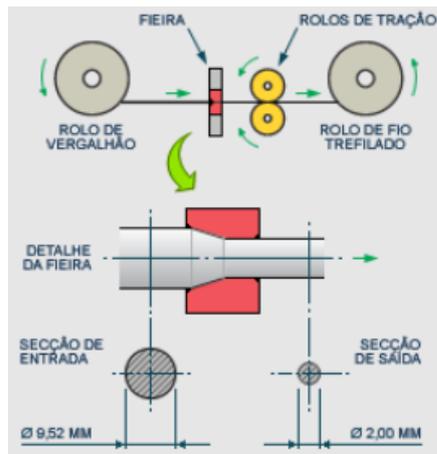
A trefilação é um dos processos de conformação plástica que tem por objetivo a obtenção de um produto com dimensões, acabamento superficial e propriedades mecânicas controladas^[5]. Este produz arames, barras finas, tubos, entre outros.

O processo de trefilação, Figura 1, consiste em tracionar o material através de uma matriz cónica, denominada fieira, através da aplicação de uma tensão de tração a uma extremidade do material na saída da fieira. Deste modo, reduz-se o diâmetro do material e simultaneamente há um aumento do seu comprimento. Uma parte da deformação plástica é produzida pela reação da matriz no material e outra pela estrição, em que quanto mais dúctil for o material, maior será a contribuição da estrição para redução^[5].

Em geral, a trefilação é realizada à temperatura ambiente, porém com os graus de deformação envolvidos, ocorre naturalmente um considerável aumento de temperatura durante a trefilação, associado à deformação e ao atrito, sendo produzida uma quantidade de calor considerável^[5]. As vantagens do processo de trefilação são^[6]:

- Possibilidade da secção transversal do material ser estirada e reduzida, mais do que com qualquer outro processo;

- Maior precisão dimensional do que em qualquer outro processo, com exceção da laminação a frio;
- Produção de uma superfície uniformemente limpa e polida;
- Influência do processo nas propriedades mecânicas do material, permitindo, em combinação com o tratamento térmico adequado, a obtenção de uma gama variada de propriedades com a mesma composição química.

Figura 1 - Processo de Trefilação^[7].

2.3 Processo de Decapagem

Antecedendo o processo de trefilação, a preparação da superfície da matéria-prima é obrigatória, utilizando-se neste caso um processo denominado por decapagem. A matéria-prima da trefilação, o fio de máquina, quando laminado a quente, é coberto por uma camada de óxido de ferro. Esta operação de decapagem permite a remoção das camadas de óxidos formadas sobre as superfícies metálicas decorrente das altas temperaturas dos processos de fabrico, além da oxidação do ferro resultante da exposição atmosférica^[8]. Esta camada, por ser muito dura, quando não removida, atua como abrasivo, reduzindo drasticamente a vida útil da fiação.

A decapagem pode ser efetuada por via mecânica, eletroquímica ou química, sendo esta última a mais frequentemente utilizada^[9]. O processo de remoção do óxido ocorre devido à impregnação do gás hidrogénio, oriundo do ácido utilizado, nos interstícios existentes, formando bolhas de gás que “estouram”, expelindo a camada de óxido. Para esta remoção, é importante a acessibilidade e exposição homogênea das camadas de óxido, além da adequada concentração de ácido, temperatura e teor de ferro do banho^[8].

A decapagem química remove muito bem as camadas de óxido presentes, possuindo este processo as seguintes vantagens^[10,11]:

- Adapta-se muito bem às peças de qualquer geometria;
- Pode ser aplicado em regiões localizadas (na forma de pasta ou gel);
- Pode ser aplicado na fábrica ou em campo (na forma de pasta ou gel);
- Não altera mecanicamente a superfície do material tratado;
- Apresenta excelente repetibilidade permitindo a padronização de processos.

No entanto, o processo apresenta alguns problemas relativamente ao agente decapante (o ácido utilizado), o custo do tratamento dos efluentes gerados no processo, a exposição de operadores a vapores ácidos, etc.^[8]. Sendo assim, o processo químico apresenta as seguintes desvantagens^[10,11]:

- Exige um esforço de conscientização em relação ao trabalho com ácidos, abrangendo aspetos de segurança e meio ambiente;
- Os tratamentos por imersão (banhos em tanques) apresentam restrições quanto ao tamanho das peças;
- Os banhos exigem controlos frequentes de concentração, temperatura e metais pesados depositados;
- Apresenta consumo excessivo de ácidos para remoção de óxidos pesados.

A decapagem por ação química nos aços utiliza maioritariamente o ácido sulfúrico, H_2SO_4 ou ácido clorídrico, HCl , sendo adotado em alguns casos o ácido nítrico, HNO_3 , ou ácido fosfórico H_3PO_4 . O ácido clorídrico é usado à temperatura ambiente, devido à formação de vapores venenosos e corrosivos, sendo aquecido somente em casos muito especiais. Este possui a vantagem de atacar menos o metal, reduzir a fragilidade originada pela decapagem e gerar superfícies mais claras. Além disso, relativamente aos outros ácidos, o ácido clorídrico reage mais rapidamente com a crosta, ataca menos o metal de base e o aço decapado obtido possui uma melhor superfície, tanto em termos de aspereza, cor e limpeza, para as posteriores operações, dada a maior solubilidade do cloreto de ferro, $FeCl_2$, relativamente ao sulfato de ferro, $FeSO_4$. Além disso, este tipo de decapagem produz uma menor quantidade de resíduo, facilitando posteriores tratamentos^[12,13].

2.4 Processo de Geração do Resíduo

A decapagem química é um processo dispendioso, uma vez que gera resíduos que devem ser neutralizados e devidamente tratados para não degradar o meio ambiente. Por vezes, o tratamento destes resíduos é mais dispendioso do que a matéria-prima utilizada pela decapagem.

De acordo com informações cedidas pela empresa, as águas industriais provenientes da secção de tratamentos de superfície da primeira linha de fabrico, são sujeitas a um tratamento físico-químico na ETARI da instalação ao longo de 2 linhas simultâneas de tratamento, uma linha para o tratamento dos efluentes concentrados e outra linha para o tratamento em contínuo dos efluentes diluídos dos banhos de lavagem. Este tratamento tem por objetivo promover a neutralização do efluente, favorável à precipitação dos metais presentes. Esta configuração da ETARI permite um melhor aproveitamento da sua capacidade de retenção, o que contribui para uma menor necessidade de rejeição de efluente tratado no meio.

Parte dos efluentes diluídos ou dos reservatórios associados à linha de tratamento dos efluentes concentrados, é adicionado ao módulo de pré-neutralização onde se retêm os efluentes concentrados durante algum tempo com o objetivo de promover a sua homogeneização e pré-oxidação. Passado algum tempo, o efluente é alimentado ao módulo de neutralização de maneira a garantir um pH favorável à precipitação dos metais. Em seguida, este é injetado com ar no reator de oxidação, para que ocorra a oxidação do ferro. Posteriormente, seguem-se as operações de floculação, decantação e acerto final do pH, sendo que a fase sólida do resíduo, a lama, é ainda sujeita às operações de espessamento e filtragem. Atualmente, a quantidade produzida é de 36 toneladas de lama/semana.

De acordo com o Código da Lista Europeia de Resíduos (Código LER), publicada pela Decisão 2014/955/UE, da Comissão, de 18 de dezembro, que altera a Decisão 2000/532/CE, da Comissão, de 3 de maio, referida no artigo 7.º da Diretiva 2008/98/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 19 de novembro, a tipologia do resíduo produzido através deste tratamento corresponde ao grupo LER 19 referente a “Resíduos de instalação de tratamentos de resíduos, de estações de tratamento de águas residuais e da indústria da água”, sendo o seu código LER 19 08 14, “Lamas de outros tratamentos de águas residuais não abrangidas em 19 08 13”, ou seja, não contendo substâncias perigosas^[14].

2.5 Problemas Envolvidos na Geração do Resíduo

O principal efluente industrial gerado no processo de decapagem ácida é de difícil controlo, sendo este o grande foco de preocupação ambiental.

A deposição ácida, resultante das emissões de soluções ou vapores ácidos na atmosfera, para o solo ou água, pode originar mudanças na acidez da água e do solo. Este resulta em efeitos sobre a fauna e a flora, agricultura, problemas para a saúde humana, para além de degradar materiais utilizados nas construções. Além disso, a quantidade crescente de gases e vapores ácidos na atmosfera conduzem a um aquecimento global. Isto porque estes gases e vapores estabelecem uma maior absorção das radiações emitidas pela Terra^[15]. Portanto, o correto tratamento deste resíduo, com sua consequente neutralização, é indispensável.

Por outro lado, a utilização de aterros para a deposição das lamas produzidas após o tratamento nas ETAR's, significa uma ocupação de terrenos e a decorrente redução dos espaços disponíveis que poderiam ser utilizados para outros fins^[15].

Outro problema que envolve este resíduo resulta do elevado teor relativo em metais pesados, limitando a sua utilização dada a possibilidade de lixiviação destes metais. Este processo físico envolve a migração dos metais pesados pelo perfil do solo pela libertação de líquidos presentes nos resíduos sólidos durante o processo de decomposição, além da infiltração de água da chuva^[16].

Deste modo, inúmeras pesquisas e investigações relativas a uma abordagem alternativa aos resíduos obtidos têm sido efetuadas. Aparece assim, entre outras possibilidades, a recuperação dos constituintes do efluente da decapagem ácida como uma perspectiva de redução do impacto ambiental e a possibilidade de se obter subprodutos de valor agregado considerável.

2.6 Principais Aplicações do Resíduo

São diversos os setores industriais que podem receber resíduos inorgânicos não perigosos como matéria-prima secundária nos seus processos de fabrico. Inclui-se neste campo a incorporação deste resíduo para a fabricação de cerâmicos de barro vermelho, como tijolos e telhas^[1].

Os processos de fabrico de cerâmicos necessitam de altas temperaturas, revelando-se assim uma solução útil para a utilização destes resíduos. Isto deve-se ao facto de que as transformações de fases que ocorrem durante o tratamento térmico permitem a neutralização dos elementos potencialmente perigosos^[2].

No entanto, a valorização destes resíduos na simples incorporação em produtos de menor valor agregado, com o único objetivo de os inertizar, sem alterar as características do produto final, impossibilita o aproveitamento das suas potencialidades^[2]. Com isso, o aproveitamento de espécies potencialmente reutilizáveis e valiosas como ferro, zinco, manganés, entre outros, tem sido alvo de trabalhos.

2.7 Outras Vias de Valorização do Resíduo

Ao longo dos últimos anos, têm sido desenvolvidas pesquisas de modo a promover e expandir a utilização do polímero Polipropileno, *PP*, como um material nanocompósito através da adição de nanoaditivos à base de metal, nomeadamente o ferro como uma via de valorização do resíduo. Estes têm atraído notável interesse devido às suas propriedades mecânicas relevantes, como rigidez elástica e força, com apenas um pequeno contributo dos nanoaditivos^[17]. Além disso, este polímero é amplamente utilizado industrialmente e em aplicações comerciais, devido às suas propriedades de baixo custo, densidade e facilidade de

processamento. Por outro lado, as propriedades dos nanoaditivos como tamanho, geometria e rigidez mecânica desempenham também um papel crítico nas propriedades finais dos nanocompósitos^[17].

Existem variados métodos experimentais para a produção dos nanocompósitos, tais como *solution-blending*, *melt-blending*, polimerização *in situ*, modificação química de nanopartículas e o uso de tensoativos. No entanto, a abordagem de *melt-blending* ou extrusão por composição tem-se revelado um método eficaz para a aplicação industrial, além de ser mais comercialmente atraente, mostrando-se os outros métodos menos versáteis e ambientalmente mais controversos^[17].

Outra possível alternativa de valorização do resíduo é o tingimento de produtos têxteis. O tingimento é um processo químico cujo objetivo é conferir cor aos artigos têxteis. Os produtos obtidos devem possuir, para além da padronização da cor, um elevado grau de solidez em relação à luz e à lavagem. Para tal, as substâncias que conferem coloração às fibras, os corantes, devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração, entre outras características^[18].

Os corantes naturais podem ser utilizados na maioria dos materiais ou fibras, mas o nível de sucesso em termos de clareza das cores varia consideravelmente. As fibras têxteis podem ser divididas em dois grandes grupos, nomeadamente fibras naturais e químicas (artificiais, sintéticas e inorgânicas). As fibras naturais vêm principalmente de duas origens distintas, animal ou vegetal. As fibras de origem animal são baseadas em proteínas e podem ser obtidas da derme, bem como de secreções. Por outro lado, as fibras de origem vegetal são originárias da semente, caule, folha e fruto, ou seja, possuem a celulose como o seu principal componente químico^[18,19,20]. Na Figura 2 encontram-se exemplos de fibras naturais de origem animal e vegetal.

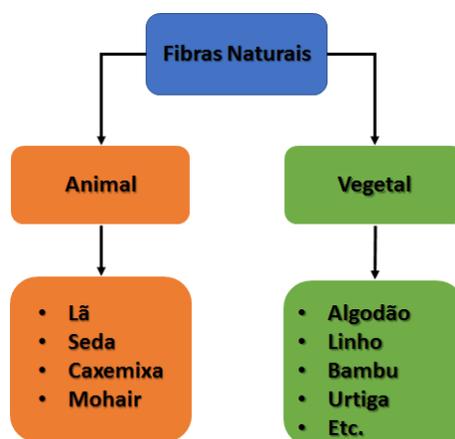


Figura 2 - Classificação das fibras têxteis naturais.

Quase todos os corantes de origem natural não são capazes de produzir isoladamente cores permanentes nos têxteis. Logo, o uso de mordentes prepara as fibras e ajudam-nas a incorporar melhor o corante, podendo estes ser utilizados em conjunto com os corantes ou a sua aplicação pode ainda ser realizada previamente^[21,22,23]. Os mordentes mais comuns são baseados em substâncias metálicas, como o alúmen, sulfato de cobre e o sulfato ferroso^[23].

3 Materiais e Métodos

3.1 Preparação do Resíduo

O resíduo em estudo, lama resultante da neutralização do efluente originado pelo processo de decapagem ácida do aço, foi facultado pela respetiva empresa produtora ainda húmido. Para a sua caracterização e aplicação, este foi preparado sob 4 diferentes condições, nas instalações do CeNTI, com base nas análises efetuadas e nas aplicações em vista.

A primeira amostra de lama foi seca em estufa a 110 °C no equipamento *FED 53* da *Binder* durante 24 horas. Em seguida, o resíduo seco foi moído em almofariz, resultando na amostra designada por lama A. Posteriormente, a lama B foi obtida através da calcinação da lama A a 500 °C por um período de 3 horas, num forno tubular da *Carbolite*.

A lama C foi seca em estufa durante 24 horas. As propriedades da lama C e A são semelhantes, na lama C, o resíduo foi seco a 150 °C. Após secagem, o resíduo foi submetido ao processo de moagem a seco em moinho de bolas no equipamento *Retsch S100*. Foram realizados testes preliminares para a determinação das condições ideais de moagem, tendo sido escolhido o tempo de 10 minutos a 300 rpm num único sentido.

Por fim, a lama D foi obtida após secagem no forno de alta temperatura da *Carbolite* durante 4 horas a 300 °C. Em seguida, esta foi submetida ao processo de moagem a seco no moinho de bolas durante 10 minutos a 300 rpm num único sentido e por fim, seca em forno a 400 °C durante mais 3 horas.

Destaca-se que conforme a temperatura de processamento térmico, o ferro presente na lama poderá estar sob as formas de hidróxido ou óxido, como será descrito mais a frente e de acordo com a literatura.

3.2 Caracterização do Resíduo

Inicialmente, a amostra de lama foi submetida a uma caracterização exaustiva. Nomeadamente, foram analisados o seu teor de humidade, metais presentes e respetiva análise quantitativa por Espectrofotometria de Absorção Atómica (EAA), Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e análise granulométrica por Dispersão Dinâmica da Luz (DLS).

3.2.1 Humidade

Para determinar o teor de humidade, procedeu-se à pesagem da amostra húmida ($m_{húmida}$), a qual foi posteriormente seca em estufa a 110 °C durante 24 horas. Em seguida, voltou-se a registar a sua massa (m_{seca}). O teor de humidade, % H , é então dado por:

$$\% H = \frac{m_{húmida} - m_{seca}}{m_{húmida}} \times 100 \quad (1)$$

A análise foi realizada pelo Instituto Politécnico de Bragança - IPB.

3.2.2 Análise Quantitativa de Metais

Devido à complexidade e variabilidade da matriz da amostra, foi necessário proceder a um pré-tratamento das mesmas, sendo o método utilizado a digestão ácida para a obtenção de metais totais de sedimentos, lamas e solos.

Para a preparação da amostra, pesou-se uma determinada quantidade de amostra sólida seca, consoante a concentração que se espera ter, para um tubo de digestão e adicionou-se 4 mL de ácido nítrico, HNO₃, concentrado e 12 mL de ácido clorídrico, HCl. Em seguida, a solução foi digerida durante 2 horas a 148 °C, sendo posteriormente filtrada por membrana de nitrato de celulose (0,45 µm). O filtrado foi então transferido para balões de 50 mL e aferidos com água destilada para a análise^[24].

Em seguida, através de um espectrofotómetro de absorção atómica por chama foram quantificados os elementos metálicos presentes na lama. A análise foi realizada pelo Departamento de Engenharia Química da FEUP no equipamento *Atomic Absortion Spectrometer - GBC 932 plus*.

3.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise TGA, do inglês *Thermogravimetry Analysis*, avalia a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo num ambiente com atmosfera controlada. Nos ensaios realizados, em atmosfera reativa, a perda de massa dá-se pela combustão e reação dos componentes da amostra com os existentes na corrente gasosa^[25]. Este ensaio tem por objetivo avaliar a alteração de massa sofrida pela amostra mediante um tratamento térmico e assim verificar a sua estabilidade térmica e comportamento durante o aquecimento. Consegue-se assim identificar inúmeros fenómenos como desidratação, decomposição, alteração de estrutura cristalina, oxidação, entre outros^[4,25,26].

O equipamento utilizado para as análises foi *Pyris 1 TGA* da *Perkin Elmer* e os ensaios foram efetuados em atmosfera reativa (ar), a uma velocidade de aquecimento de 20 °C/min, no intervalo de temperatura de 20 a 900 °C. As amostras utilizadas nesta análise foram as lamas A e B de maneira a avaliar o grau de estabilidade destas, e comparar os resultados antes e após o tratamento térmico de calcinação.

3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A análise térmica por DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, permite determinar a variação de fluxo de calor em função da temperatura, permitindo a determinação das temperaturas e entalpias de fusão, cristalização e de transição vítrea do material analisado. Neste tipo de análise, o material de referência, normalmente um cadinho vazio, e a amostra a ser analisada (cadinho igual ao utilizado na referência com a amostra no seu interior) são submetidos a uma programação controlada de temperatura. As diferenças de fluxo de calor detetadas pelo equipamento entre a referência e a amostra permitem traçar as curvas de DSC dos materiais^[25,26,27].

Da análise da curva, os ciclos de aquecimento permitem a determinação das temperaturas de transição vítrea e de fusão e entalpia de fusão dos materiais analisados. Os ciclos de arrefecimento permitem a determinação das temperaturas de transição vítrea no arrefecimento e temperatura e entalpia de cristalização^[25].

As amostras estudadas por DSC foram as lamas B e C com o objetivo de averiguar o seu comportamento, além de compará-las entre si após o processo térmico de calcinação. O equipamento utilizado para as análises foi o *Diamond DSC* da *Perkin Elmer* e os ensaios efetuados consistiram em três passos:

- Aquecimento a uma velocidade de 10 °C/min no intervalo de temperatura de -20 até 200 °C;
- Permanência durante 3 minutos à temperatura de 200 °C;
- Arrefecimento a uma velocidade de 10 °C/min até à temperatura de -20 °C.

3.2.5 Análise Granulométrica por Dispersão Dinâmica da Luz (DLS)

A análise DLS, do inglês *Dynamic Light Scattering*, trata-se de uma técnica não invasiva que permite a medição do diâmetro médio das partículas de uma amostra dispersa numa solução, bem como determinar a sua distribuição de tamanhos^[28]. Esta técnica mede a difusão das partículas que se movem sob movimento browniano e converte essa medida em tamanho e distribuição de tamanhos utilizando a relação Stokes-Einstein^[29].

Esta teoria é baseada no movimento aleatório das partículas em suspensão no qual, à mesma temperatura, de acordo com a Teoria Cinética Molecular de Einstein, as partículas maiores se movimentam mais lentamente que as partículas de menores dimensões. Quando a fonte de luz com uma frequência conhecida incide sobre as partículas em movimento, a luz é espalhada através do Efeito Doppler. Desta forma, é possível relacionar esta mudança de frequência da luz com o tamanho das partículas^[30].

As análises foram realizadas no equipamento *ZETASIZER Nano-ZS90* da *Malvern*, enquanto a dispersão das lamas foi efetuada com a adição de água ultrapura *millipore* e mantida num banho de ultrassons durante 15 minutos, com o intuito de garantir a adequada dispersão das partículas. O equipamento utilizado foi o *Ultrasons H-D* da *JP Selecta*. Com o objetivo de determinar o tamanho médio das partículas e poder comparar o efeito da moagem em almofariz e moinho de bolas, as amostras analisadas foram as lamas A e B.

3.3 Aplicações do Resíduo

3.3.1 Aditivção do Resíduo em Polipropileno e Produção de Fibras

O objetivo desta aplicação foi estudar o efeito da adição do resíduo seco, à base de hidróxido e óxido de ferro, no *PP* e a sua funcionalização. O método utilizado foi a extrusão por composição e para tal, recorreu-se a uma extrusora de duplo fuso, *Rondol Technology Ltd.*, localizada nas instalações do CeNTI. Na Figura 3, encontra-se esquematizada a extrusora utilizada.

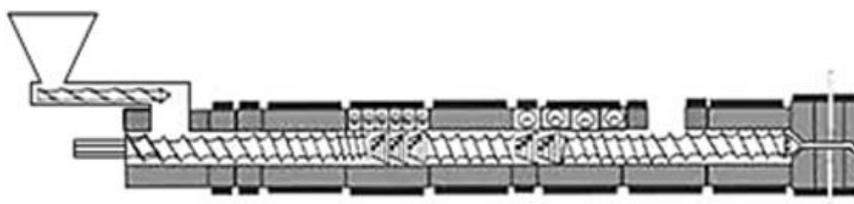


Figura 3 - Representação esquemática da extrusora de duplo fuso utilizada^[31].

A temperatura selecionada para a mistura foi de 200 °C, superior à temperatura de fusão do *PP*, sendo esta de 165 °C^[32]. O polipropileno utilizado foi o *ISPLEN® PP 088 Y1E* da *Repsol*, sendo ainda adicionado um compatibilizador à mistura, anidrido maleico, *PRIEX® 20097* da *Addcomp*, numa razão de 5%. Este último tem por objetivo agir como um conciliador entre compostos sem afinidade, pela alteração da tensão superficial^[33]. Os resíduos utilizados nesta aplicação foram as lamas C e D, estando possivelmente sob as formas de hidróxido e óxido de ferro, respetivamente. Adicionou-se primeiramente pequenas quantidades das mesmas,

aumentando-se progressivamente de modo a avaliar a máxima quantidade possível de aditivar mantendo o processo estável.

Após a extrusão, as amostras aditivadas foram granuladas a *pellets* para serem posteriormente utilizados na fase da produção de fibras. O equipamento utilizado foi uma extrusora tricomponente da *Hills Inc.* localizada nas instalações do CeNTI, representada na Figura 4.

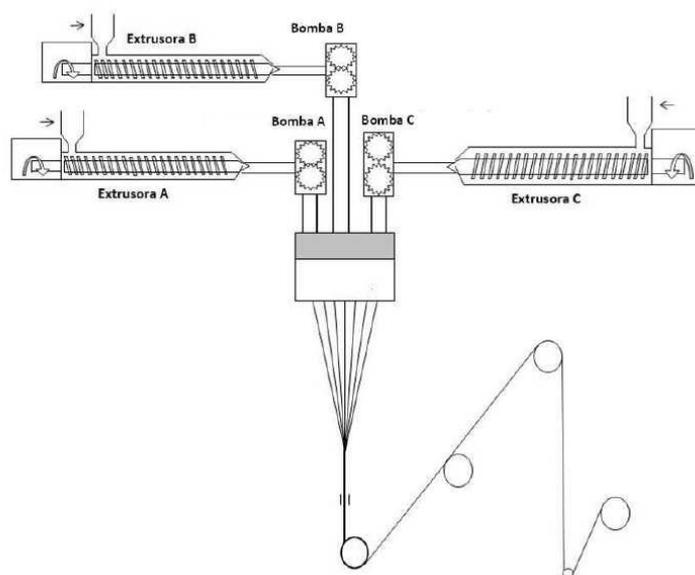


Figura 4 - Representação esquemática da extrusora tricomponente utilizada^[31].

À semelhança dos *pellets*, o processo de produção das fibras deu-se pela extrusão por composição variando a percentagem adicionada de *PP* e *PP* aditivado. Isto é possível dada a associação de uma bomba de débito independente a cada extrusora, o que possibilita alterar a percentagem de cada componente e manter o fluxo constante.

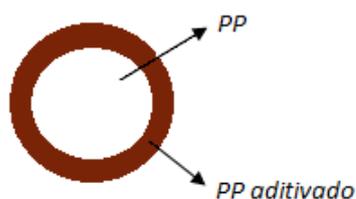
Na extrusora o polímero é aquecido e o fundido é transportado por meio de uma bomba através de pequenos orifícios da fieira. Após a saída da fieira, os filamentos são transportados por três diferentes rolos de forma a proceder ao estiramento da fibra, essencial para atribuir a adequada orientação molecular ao longo do eixo longitudinal da fibra e definir-se o diâmetro final do filamento, podendo este ser quatro a cinco vezes maior que o comprimento inicial^[34]. No fim esta é recolhida na bobinadora para posterior armazenamento. A razão de velocidades entre os rolos, estiramento entre o 1º e 2º rolo e relaxamento entre o 2º e 3º rolo, são fatores essenciais que influenciam as características mecânicas finais do material. Na tabela seguinte, encontra-se representadas as condições de operação. Como se pode observar, o perfil de temperatura ao longo das extrusoras é de 185 a 220 °C, sendo a temperatura média do rolo 1

de 50 °C, importante para o estiramento dos filamentos das fibras, e as temperaturas médias dos rolos 2 e 3 igual a temperatura ambiente do laboratório onde se procederam as extrusões.

Tabela 1 - Condições de operação na extrusão das fibras.

	Temperatura [°C]				Velocidades [m/min]			Razão de estiramento	Razão de relaxamento	
	Extrusoras		Fieira	Rolo		1	2			3
	Mín.	Máx.		1	2 e 3					
<i>PP</i> controlo	185	220	230	51 ± 1	26 ± 2	200	1100	1045	5,5	0,95
1						200	1100	1045	5,5	0,95
2						200	1100	1045	5,5	0,95
3						220	1100	1045	5,0	0,95
4						220	1100	1045	5,0	0,95
5						220	1100	1045	5,0	0,95
6						200	920	874	4,6	0,95
7						200	920	874	4,6	0,95
8	200	700	665	3,5	0,95					

A geometria de secção transversal selecionada foi a *Sheath/Core*, Figura 5, utilizando o *PP* na zona central da fibra e *PP* aditivado na camada mais externa.

Figura 5 - Representação esquemática da geometria da fibra tipo *Sheath/Core*.

3.3.2 Tingimento Têxtil

O tingimento teve por objetivo aplicar o resíduo com o intuito de testar duas propriedades do resíduo: o seu poder como corante e a sua ação como mordente ao ser utilizado juntamente com um corante natural.

Tingimento em Banho de Agitação Termostático

Realizou-se um primeiro tingimento, à escala micro-laboratorial, em copos de plástico e num banho termostaticado com agitação, *Scansci BS-11*, utilizando como substratos malhas de lã e algodão e como corantes naturais, couve-roxa e beterraba. As condições do tingimento à escala micro-laboratorial encontram-se descritas na tabela seguinte.

Tabela 2 - Condições do tingimento no banho termostaticado.

Temperatura [°C]	Tempo [h]	Razão de banho	Corante natural	Concentração de corante natural [g/L]	Concentração de lama C [g/L]
40	2	1 g têxtil/20 mL solução	Couve-roxa	50	1
					10
			Beterraba	50	1
					10
			-	-	50

Nos tingimentos com couve roxa ou beterraba, a massa correspondente foi adicionada a água fervente, depois triturada e a solução filtrada. Cada ensaio foi realizado a 3 valores de pH: alcalino, ácido e neutro. O ajuste do pH foi efetuado com ácido acético e carbonato de sódio a 1%. A velocidade de agitação do banho foi fixada em 100 rpm. Após o tingimento, as amostras foram lavadas com água corrente e deixadas a secar à temperatura ambiente.

Depois de analisadas, algumas amostras foram selecionadas e submetidas a duas lavagens de processo, uma a frio e outra a quente. As condições de lavagem, no banho termostático, foram:

- Duração de 10 minutos em cada lavagem nas temperaturas de 25 e 40 °C;
- Razão do banho de 1 g têxtil/20 mL solução;
- Velocidade de agitação de 100 rpm.

Foi ainda efetuada uma lavagem com o detergente *Tanaterge*, concentração de 1 g/L, para uma razão de banho de 1 g têxtil/20 mL solução. Esta decorreu à temperatura de 50 °C durante 25 minutos.

Tingimento na Mathis

Depois de realizados os tingimentos em banho de agitação termostático e avaliados os resultados, procedeu-se ao tingimento à escala laboratorial recorrendo ao equipamento *Mathis Labomat BFA12* da *Werner Mathis AG* existente na Unidade Tecnológica de Tinturaria,

Estamparia e Acabamentos do CITEVE. Uma vez que os melhores resultados foram obtidos com a malha de lã, foram realizados os seguintes ensaios:

Tabela 3 - Condições do tingimento na *Mathis*.

Temperatura [°C]	Tempo [h]	Razão de banho	Lama	Concentração de lama [g/L]
40	2	5 g têxtil/100 mL solução	C	10
				50
				100
			D	10
				50
				100
60	2	5 g têxtil/100 mL solução	D	10
				50
				100

Do mesmo modo, cada ensaio foi efetuado a 3 valores diferentes de pH: alcalino, ácido e neutro. O ajuste do pH foi efetuado com ácido acético e carbonato de sódio a 1%. O gradiente térmico de aquecimento foi de 3,5 °C/minuto e a velocidade de rotação de 25 rpm em sentidos alternados.

Após o tingimento, as amostras foram lavadas com água corrente e deixadas a secar à temperatura ambiente. Depois de analisadas foram submetidas às lavagens de processo nas seguintes condições:

- Gradiente de aquecimento térmico de 3,5 °C/minuto até às temperaturas de 30 e 50 °C;
- Duração de 10 minutos;
- Razão de banho de 5 g têxtil/100 mL solução;
- Velocidade de rotação de 25 rpm em sentidos alternados.

A lavagem das amostras tingidas na *Mathis* foi realizada na Máquina de lavar *IWDC6105 Washer Dryer* da *Indesit*. Foi utilizado 30 g de detergente da marca *Skip*, para a carga total da máquina, sendo a lavagem efetuada no programa para sintéticos, à temperatura de 40 °C.

De modo ainda a avaliar a perda de intensidade e/ou alteração de tonalidade, recorreu-se ao teste de solidez à luz, no qual as amostras previamente selecionadas foram expostas durante dois diferentes períodos de exposição, 3 e 5 dias. A radiação ultravioleta é a mais energética e

prejudicial para as moléculas de pigmento, destrói o grupo químico responsável pela cor, ocorrendo assim o desbotamento^[35].

3.4 Caracterização dos Produtos Obtidos

3.4.1 *Pellets* e Fibras

Análise Termogravimétrica

De modo a verificar a percentagem aditivada de resíduo na fase de produção dos *pellets*, as amostras aditivadas com as lamas C e D foram posteriormente analisadas por TGA, como descrito em 3.2.3.

Análise por Microscopia Ótica

Com recurso a um microscópio ótico, foi possível obter imagens ampliadas das fibras produzidas. Deste modo, foi possível avaliar a estrutura das suas secções transversais com diferentes percentagens aditivadas e compará-las. O microscópio ótico existente no CeNTI é o *Leica Dm2500 M* equipado com uma câmara *Leica DFC 420*, sendo as imagens processadas pelo *software Leica Application Suite v.3.1.0*.

Determinação da Massa Linear

A determinação da massa linear, ou título, tem por objetivo expressar a relação entre o comprimento de uma fibra e a sua massa correspondente. A massa linear das fibras é apresentada em dtex (decitex), que representa a respetiva massa para um comprimento de 10 quilómetros^[36].

No que toca à determinação da massa linear das fibras produzidas, recorreu-se a uma meadeira eletrónica *Mesdan 161M*. Com recurso a este equipamento é possível criar meadas de fio de comprimento conhecido para serem pesadas. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma EN ISO 2060:1994 - *Textiles - Yarn from packages - Determination of linear density by the skein method*^[37].

Determinação da Resistência Mecânica

A caracterização das fibras por meio de ensaios mecânicos foi realizada através de ensaios de tração, determinando o alongamento até a rutura e a força necessária para esta. Nestes

ensaios, uma amostra é deformada, geralmente até a sua fratura, mediante uma carga de tração gradativamente crescente.

O alongamento máximo de uma fibra representa a deformação máxima que esta sofre até a sua fratura. A tenacidade reflete a habilidade de um material em absorver energia até a sua fratura. Esta é obtida pela razão da força máxima experimentada pela amostra e o título da fibra^[38].

Para a obtenção da tenacidade e alongamento das fibras, o equipamento utilizado foi o *Textechno Statimat M*, da *Textechno* localizado nas instalações do CITEVE. Foram analisadas cinco amostras de cada fibra com recurso a uma célula de carga de 100 N. Em todos os ensaios as fibras foram torcidas manualmente a 60 voltas/metro, a distância inicial entre agarras foi de 250 mm e a velocidade de deslocamento destas de 250 mm/minuto, seguindo, deste modo o procedimento descrito na norma EN ISO 2062:1993 - *Textiles - Yarns from packages - Determination of single-end breaking force and elongation at break*^[39].

Determinação da Resistência Elétrica

Para medição da resistência superficial das fibras foi utilizado um método interno baseado na norma ESD STM 11.11-2001 - *Surface Resistance Measurement of Static Dissipative Planar Materials*^[40].

Resumidamente, foi aplicada uma tensão em 1 cm da amostra através do contacto entre a prata e o cobre. O intervalo de tensão aplicado foi de -100 a 100 V em passos de 10 V a cada 0,5 segundos. Para cada fibra produzida, foram realizados 3 ensaios com 10 leituras para cada.

3.4.2 Malhas

Análise Colorimétrica

Após os tingimentos e entre as lavagens, efetuou-se a análise de cor das amostras em estudo, cuja medição foi realizada no espectrofotómetro *Spectraflash SF450* da *Datacolor International* existente na Unidade Tecnológica de Tinturaria, Estamparia e Acabamentos do CITEVE. Neste foram obtidas as coordenadas de cor L*, a* e b* conforme descrito no Anexo 1, bem como a percentagem mínima de refletância, necessária para o cálculo da força colorística da amostra, como se descreve a seguir.

Força Colorística

A força colorística mede a intensidade de uma cor num substrato e permite ainda a sua comparação entre uma amostra e um padrão. A intensidade de cor pode ser avaliada partindo da refletância da cor na superfície da amostra, aplicando-se a Lei de Kubelka-Munk, conforme Equação 2^[18]:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \quad (2)$$

Onde K/S é a absorvância (K determinada pelo corante como medida para a absorção da luz e S é determinada pelo substrato como medida para a difusão da luz) e R é o fator de refletância de um dado comprimento de onda, valor retirado na análise colorimétrica.

Determinação da Resistência Elétrica Superficial

Com recurso a uma Gaiola de Faraday comercial, o equipamento *Resistivity Test Fixture 8009* da *Keithley*, procedeu-se à análise da resistência elétrica superficial das malhas selecionadas tingidas com a lama D. Dado as temperaturas a que a lama foi exposta, o ferro presente estará sob a forma de óxido de ferro, uma vez que o resíduo sofreu reações de desidroxilação transformando o hidróxido de ferro em óxido de ferro^[41]. Além disso, constatou-se que ao aproximar um íman sobre a lama, esta é atraída.

Para medição da resistência superficial das estruturas têxteis foi utilizado um método interno baseado na norma ASTM D257 - *Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials*^[42]. É aplicada uma tensão na amostra entre o intervalo de -100 a 100 V em passos de 10 V a cada 0,5 segundos. Para cada amostra produzida, foram realizados 2 ensaios, no frente e verso da malha, com 10 leituras para cada.

4 Resultados e Discussão

4.1 Caracterização do Resíduo

4.1.1 Humidade

Para determinar o teor de humidade do resíduo, foram realizados 3 ensaios de amostras retiradas diretamente do campo. Da análise dos resultados, observa-se que o resíduo perdeu $65,0 \pm 0,6$ % da sua massa durante o processo de secagem. Na Tabela 4 estão representadas as percentagens de humidade das amostras analisadas.

Tabela 4 - Percentagem de humidade das amostras de lama.

Amostra	% Humidade
1	65,6
2	64,4
3	64,9

4.1.2 Análise Quantitativa de Metais

Através da Espectrofotometria de Absorção Atômica, foi possível caracterizar o resíduo relativamente aos metais presentes, bem como quantificá-los. Como se pode observar, a lama é maioritariamente férrica, sendo o zinco o segundo elemento maioritário presente. Os restantes metais apresentam-se em teores vestigiais. A Tabela 5 apresenta os resultados da análise efetuada.

Tabela 5 - Resultado da análise quantitativa dos elementos metálicos presente no resíduo.

Elemento	Percentagem em massa [%]
Fe	55,9
Zn	1,16
Mn	0,35
Ni	0,12
Cu	$1,25 \times 10^{-2}$
Pb	$< 3,00 \times 10^{-2}$

4.1.3 Análise Termogravimétrica

Através da análise termogravimétrica foi possível avaliar a estabilidade do resíduo ao processamento térmico. Da análise da curva da lama A, Figura 6, é possível identificar duas perdas de massa sucessivas nas temperaturas de 94 e 260 °C. De acordo com a literatura, devido à gama de temperaturas em que ocorrem, estas perdas devem-se à perda de humidade e às reações de desidroxilação da transformação do hidróxido em óxido de ferro de acordo com as seguintes reações^[4,41]:

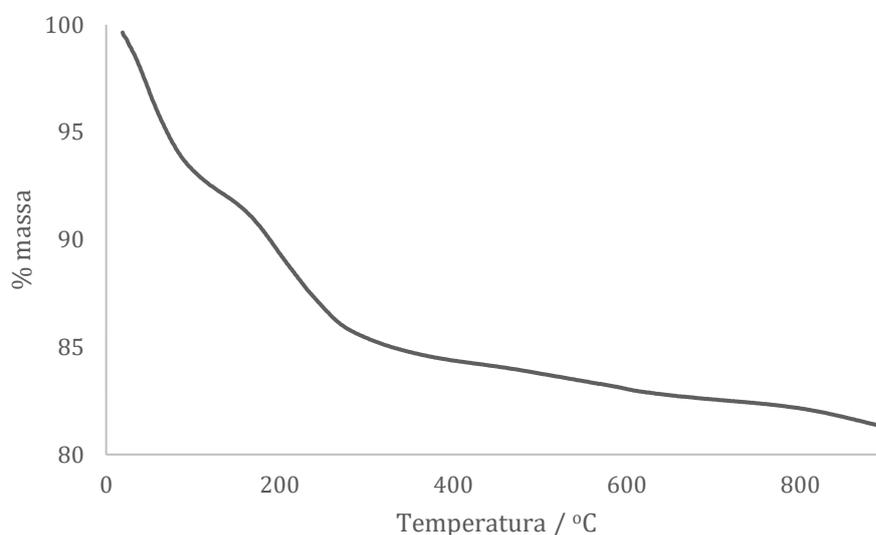


Figura 6 - Representação gráfica do ensaio TGA para a lama A.

As restantes perdas observadas dever-se-ão à combustão de compostos presentes no resíduo, resultando numa perda total de massa de aproximadamente 19%.

Por outro lado, a análise térmica da lama B indica que a calcinação torna a amostra mais estável ao tratamento térmico uma vez que, comparativamente à lama A, observa-se um decréscimo na perda total de massa em aproximadamente 65%. Da análise da Figura 7, a perda de massa inicial deve-se à eliminação de humidade, em que esta pode ter sido adquirida durante o arrefecimento no processo de calcinação, uma vez que o forno tubular utilizado possui aberturas laterais. A perda de massa que se observa em torno dos 600 °C poderá dever-se à combustão de compostos presentes.

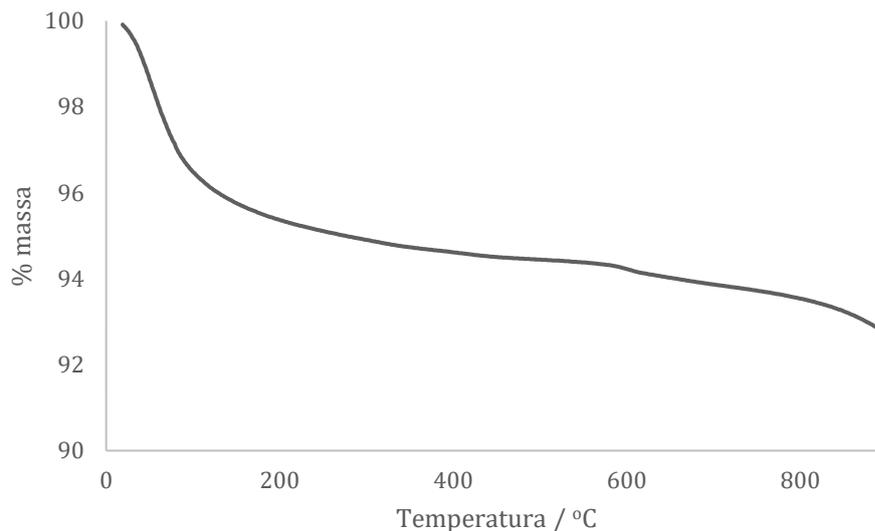


Figura 7 - Representação gráfica do ensaio TGA para a lama B.

4.1.4 Calorimetria Diferencial de Varrimento

De modo a averiguar a existência de efeitos endotérmicos ou exotérmicos nas amostras de lamas A e B, recorreu-se aos ensaios de DSC. Na curva de aquecimento, é possível observar em ambas as amostras um pico endotérmico, como se observa na Figura 8. Pela sua característica e pela zona em que ocorre, ambos os picos se devem a perda de humidade. No entanto, na amostra B o pico detetado é mais largo, comparativamente à lama A, uma vez que esta foi calcinada a uma temperatura muito superior à lama seca em estufa, pelo que a perda de humidade é menor. No arrefecimento, não se detetou nenhuma mudança, como se constata na Figura 9.

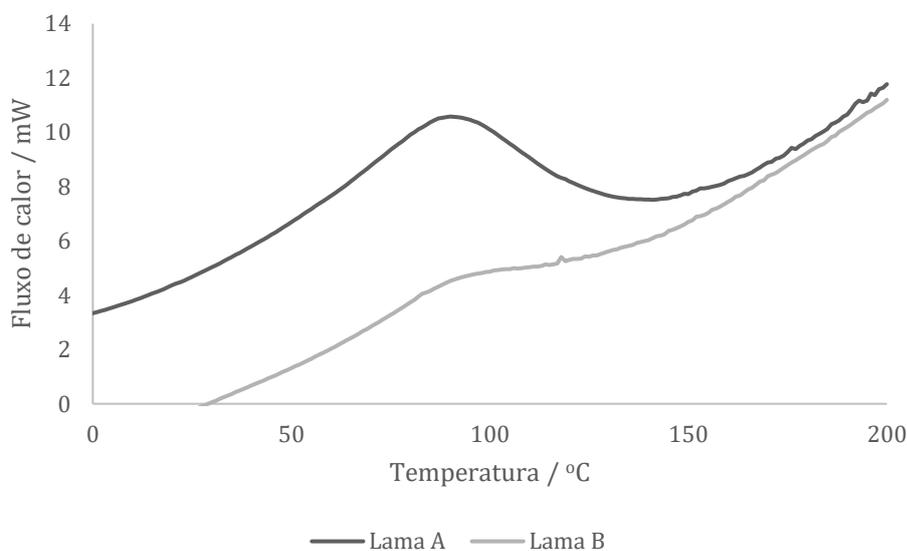


Figura 8 - Curva DSC de aquecimento para as lamas A e B.

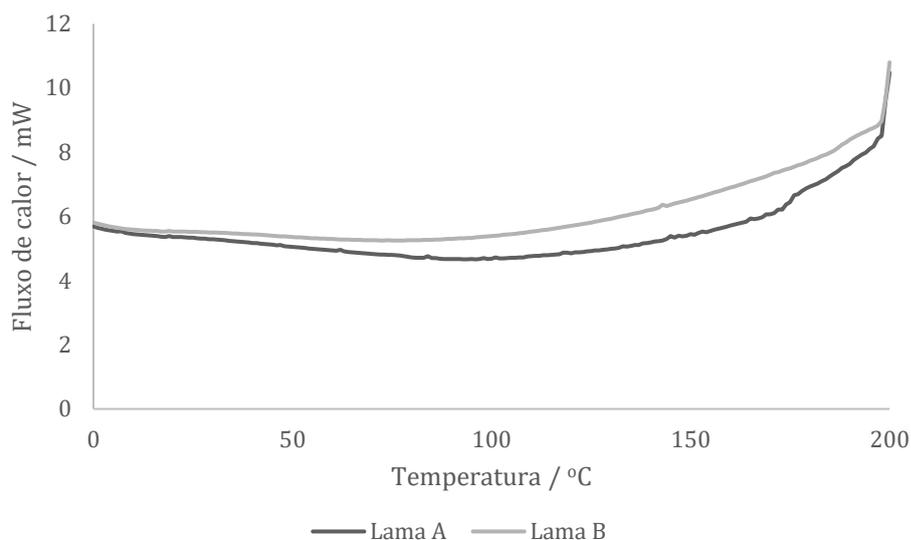


Figura 9 - Curva DSC de arrefecimento para as lamas A e B.

4.1.5 Análise Granulométrica por Dispersão Dinâmica da Luz

Esta técnica de caracterização permite obter dois parâmetros importantes, o diâmetro médio das partículas, \bar{d} , e o índice de polidispersão, P_d . O índice de polidispersão fornece informações sobre a homogeneidade da distribuição de tamanhos de um determinado sistema. Quanto mais reduzido este valor ($<0,3$), mais estável e homogênea é a solução^[43,44,45]. Na Tabela 6 estão representados os resultados obtidos na análise das lamas A e C.

Tabela 6 - Resultados DLS das lamas A e C.

Lama	\bar{d} [μm]	P_1 [μm]	Intensidade [%]	P_2 [μm]	Intensidade [%]	P_d
A	4,47	4,90	82,6	0,83	17,4	0,343
C	2,43	2,01	95,4	5,43	4,60	0,262

Com a moagem em moinho de bolas, observa-se um decréscimo de aproximadamente 46% do diâmetro médio das partículas. Além disso, consegue-se obter mais partículas com o mesmo diâmetro, o que contribui para uma maior homogeneidade da solução, isto reflete-se diretamente no índice de polidispersão^[45]. A lama C apresenta-se mais homogênea, o seu índice de polidispersão é inferior relativamente à lama A^[45].

Foi possível ainda obter dados sobre a distribuição média dos tamanhos das partículas respeitante à sua intensidade, ou seja, quantidade de partículas com o mesmo diâmetro, e volume que estas ocupam, Figuras 10 e 11. Da análise dos gráficos, ressaltam-se os picos observados nos gráficos da distribuição por volume. Apesar das partículas de maior diâmetro

possuírem menor intensidade, cada partícula ocupa um maior volume comparado a uma partícula de menor diâmetro. Isto resulta em dois picos semelhantes no gráfico, uma vez que as partículas de maior diâmetro ocupam um volume total equivalente ao volume total ocupado pelas partículas de menor diâmetro.

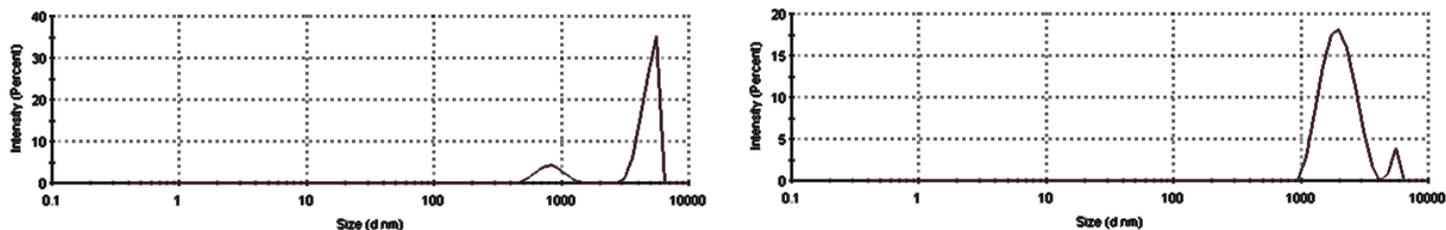


Figura 10 - Distribuição média do tamanho por intensidade das lamas A e C, respetivamente.

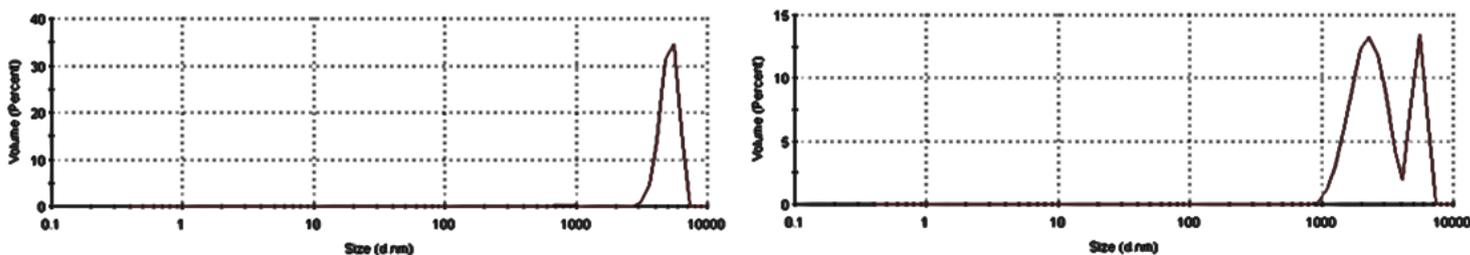


Figura 11 - Distribuição média do tamanho por volume das lamas A e C, respetivamente.

4.2 Caracterização dos Produtos Obtidos

4.2.1 Pellets e Fibras

Na fase de extrusão do *PP* com o resíduo, foram produzidos 3 diferentes tipos de *pellets*. Os *pellets* 1 e 2 foram extrudidos com a lama C, maioritariamente hidróxido de ferro, com 1 e 5% em massa, respetivamente. Os *pellets* 3 são compostos por 5% em massa de lama D, maioritariamente óxido de ferro. Em todos os processos de extrusão foi utilizado o compatibilizador anidrido maleico a 5%.

Com os *pellets* produzidos, foram extrudidas fibras com adição de *PP*, variando a percentagem em massa de grânulos adicionados. Nas Tabelas 7 e 8 encontram-se representadas as percentagens adicionadas de *pellets* 1 e 2, respetivamente, e na Tabela 9 as percentagens adicionadas de *pellets* 3.

Tabela 7 - Fibras extrudidas com os *pellets* 1.

	% PP [m/m]	% PP aditivado 1% [m/m]
1	80	20
2	60	40
3	40	60
4	20	80

Tabela 8 - Fibras extrudidas com os *pellets* 2.

	% PP [m/m]	% PP aditivado 5% [m/m]
5	90	10

Tabela 9 - Fibras extrudidas com os *pellets* 3.

	% PP [m/m]	% PP aditivado 5% [m/m]
6	90	10
7	80	20
8	60	40

Análise Termogravimétrica

De modo a confirmar a percentagem adicionada de lama, foram realizados ensaios de TGA dos grânulos produzidos, conforme descrito em 3.2.3.

A análise TGA do controlo *PP* e dos *pellets* aditivados, Figura 12, mostra que estes possuem comportamentos semelhantes entre si. No entanto, é possível constatar que o aditivo atrasa a degradação do *PP*, sendo maior para os *pellets* 3, observando-se uma expressiva perda de massa a partir dos 250 °C em função do início da degradação do polímero, diminuindo a velocidade de perda de massa entre os 400 e 450 °C. A perda de massa final deve-se à degradação das cinzas resultantes do processo, enquanto a percentagem mássica residual no fim da análise representa a percentagem aditivada de lama. Para o controlo este valor é de 0 %, enquanto os restantes *pellets* tiveram uma percentagem mássica final de 0,8, 4,3 e 4,3 %, respetivamente, valores próximos do esperado.

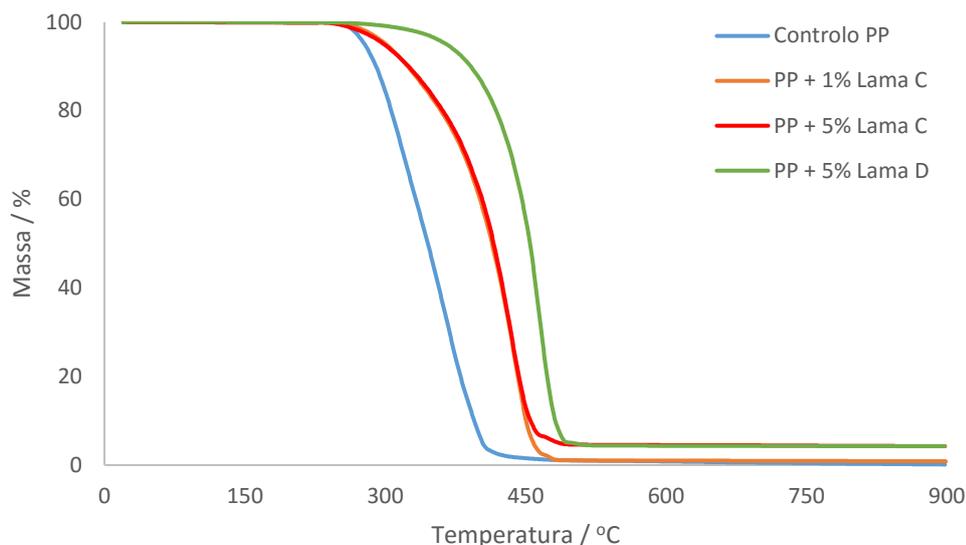


Figura 12 - Análise TGA dos *pellets* de PP e *pellets* 1, 2 e 3 aditivados com lamas C e D.

Microscopia Ótica

As análises de microscopia ótica tiveram por objetivo analisar as secções transversais das fibras extrudidas, conforme as percentagens de lama aditivadas. A geometria escolhida foi a *sheath-core* de forma a maximizar o efeito do aditivo, uma vez que a finalidade era estudar a possibilidade do resíduo fornecer novas propriedades ou melhorar as já existentes no PP. Na Figura 13 estão representadas as imagens obtidas para as fibras produzidas, conforme as Tabelas 7, 8 e 9.

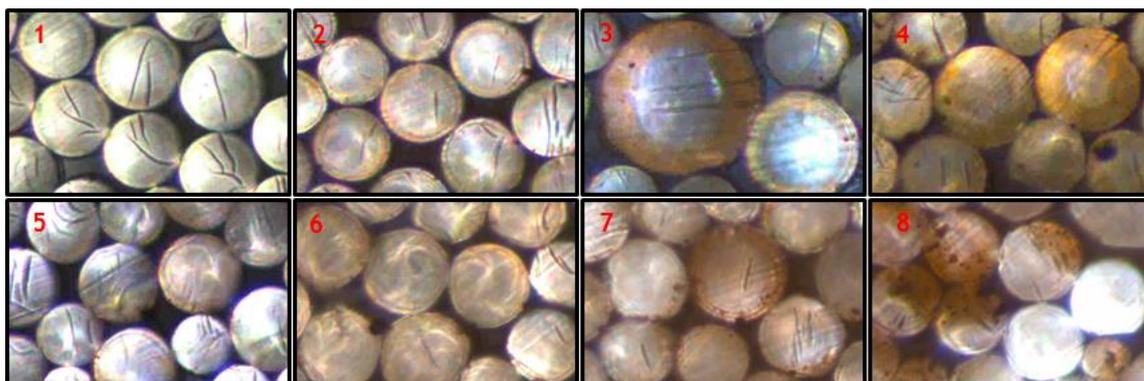


Figura 13 - Imagens de microscopia ótica das fibras extrudidas com as percentagens de lama conforme as Tabelas 7, 8 e 9.

Da análise da figura anterior é possível observar as diferenças nas secções transversais das diferentes fibras. É de notar que conforme se aumenta a percentagem de *pellets* aditivados na extrusão, maior a área ocupada pelo aditivo na periferia. No entanto, as amostras 3, 4 e 8

apresentaram problemas durante o processo de extrusão. As fibras 3 e 4 apresentam alguns filamentos com uma área de secção maior, enquanto a fibra 8 exibiu problemas de escoamento durante o processo de produção. Consequentemente, o aditivo não se distribuiu à volta do *PP*. No Anexo 2 encontram-se as imagens obtidas em maior tamanho.

Determinação da Massa Linear

Na Tabela 10 apresentam-se os resultados obtidos para a massa linear, ou título, das fibras extrudidas, conforme as Tabelas 7, 8 e 9. Estes resultados são utilizados na caracterização mecânica das fibras através dos ensaios de tração.

Tabela 10 - Massa linear das fibras produzidas.

	Massa Linear [dtex]
Controlo PP	212,3 ± 0,6
1	209,7 ± 1,2
2	217,3 ± 1,2
3	222,3 ± 2,1
4	226,0 ± 1,7
5	204,3 ± 1,5
6	227,6 ± 1,7
7	234,0 ± 3,5
8	289,8 ± 1,8

No que toca à massa linear das fibras, esta é influenciada pela razão de estiramento na fase de produção. Quanto menor esta razão, dada pelo quociente entre as velocidades dos rolos 2 e 1, por consequência das dificuldades no processamento, menos alongadas ficam as fibras, aumentando a massa linear das mesmas^[34].

Os fatores que influenciam as dificuldades no processamento são a percentagem de aditivo, bem como as suas características e, por conseguinte, as características das lamas aditivadas na produção dos *pellets*.

Com o aumento do aditivo, verifica-se um crescimento do título das fibras. De forma a manter os títulos comparáveis, aumentou-se a velocidade do rolo 1 para as amostras 3, 4 e 5 de forma a estirar menos o material, uma vez que estes já encontravam dificuldades a fase de estiramento após a saída da fieira.

Durante a extrusão das fibras 6, 7 e 8, verificou-se complicações no decorrer do processamento, nomeadamente na fase de estiramento em que os filamentos partiam, sendo

necessário reduzir a razão de estiramento, o que explica uma maior massa linear destas amostras.

Além disso, visualmente observaram-se aglomerados de lama na amostra 8, e conseqüentemente maiores dificuldades na sua produção e menor razão de estiramento, o que explica o seu maior título.

Ensaio Mecânicos

Foram realizados ensaios de tração nas fibras produzidas com diferentes percentagens de lama aditivada, conforme as Tabelas 7, 8 e 9. Deste modo foi possível obter o alongamento máximo das fibras no ponto de rutura, bem como a tenacidade das amostras, que se traduz na energia absorvida pela fibra até ao ponto de fratura. De forma a proceder a comparação, efetuou-se os mesmos ensaios com a fibra virgem de *PP*, ou seja, sem nenhum aditivo. Na Figura 14 encontram-se os resultados obtidos para os ensaios efetuados, assim como os resultados obtidos para a fibra controlo de *PP* isenta de aditivos.

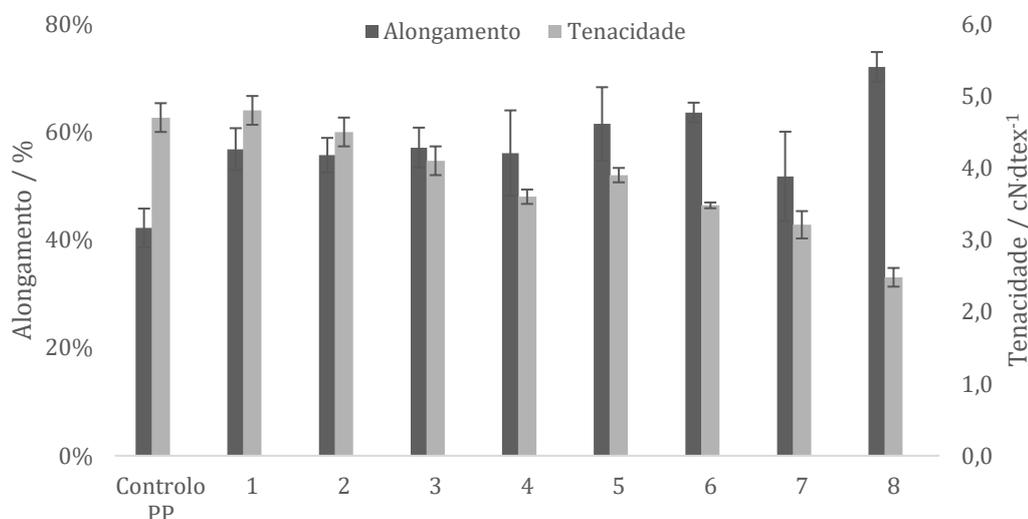


Figura 14 - Representação gráfica do alongamento e tenacidade das fibras produzidas.

A tenacidade e o alongamento das fibras, assim como o título, são influenciados pela razão de estiramento. Quanto menor esta razão, menos alongados estão os filamentos das fibras e maior é o desalinhamento das cadeias poliméricas^[34]. Com isso, estas conseguem ser ainda alongadas nos ensaios de tração, sendo, no entanto, necessária uma força mais reduzida para o seu rompimento. Do contrário, quanto maior o alinhamento das cadeias poliméricas, maior a força que se tem de exercer para a sua rutura e quebra das ligações intermoleculares^[34]. Uma

vez que a tenacidade é dada pela razão da força aplicada e o título da fibra, quanto maior este alinhamento e, portanto, a força aplicada, maior a sua tenacidade.

Relativamente ao alongamento, as fibras que possuem uma menor razão de estiramento, são as que resultaram em valores mais elevados de alongamento à ruptura, sendo estas as fibras que apresentaram mais dificuldades no seu processamento, em particular a amostra 8. Esta apresentou aglomerados de aditivos na sua constituição final, o que dificultou o seu alongamento após a saída da fieira e, conseqüentemente, menor alinhamento das cadeias poliméricas.

Como se observa, a tenacidade das primeiras quatro amostras aditivadas diminuiu, o que seria de esperar, uma vez que com o aumento do aditivo, o processamento das fibras é dificultado. A amostra 5, apesar de ter na sua constituição apenas 10 % de aditivo, estas foram extrudidas com 5% de lama, maior carga comparativamente as fibras 1 a 4, o que dificulta a sua dispersão na periferia e, conseqüentemente, o seu processamento. Logo, a sua tenacidade encontra-se próxima da amostra 3. Como o aumento de aditivo piorou o processamento das amostras 6, 7 e 8, exibindo essas menores razões de estiramento, verifica-se uma diminuição da tenacidade das mesmas.

Determinação da Resistência Elétrica

Com recurso à Gaiola de Faraday, procedeu-se a determinação da resistência elétrica das fibras produzidas, conforme as Tabelas 7, 8 e 9. De forma a comparar os resultados obtidos das fibras aditivadas, realizaram-se os mesmos ensaios com a fibra virgem de *PP* como amostra controlo. A representação gráfica dos resultados encontra-se na Figura 15.

As amostras aditivadas apresentaram resultados semelhantes ao da matriz polimérica, controlo *PP*, não conferindo propriedades condutoras relevantes às fibras. Fibras que possuem valores de resistência acima de 10^8 Ohm são consideradas isoladoras. Logo, com base nos valores obtidos, tanto o controlo *PP* como as fibras aditivadas possuem propriedades isolantes^[46,47].

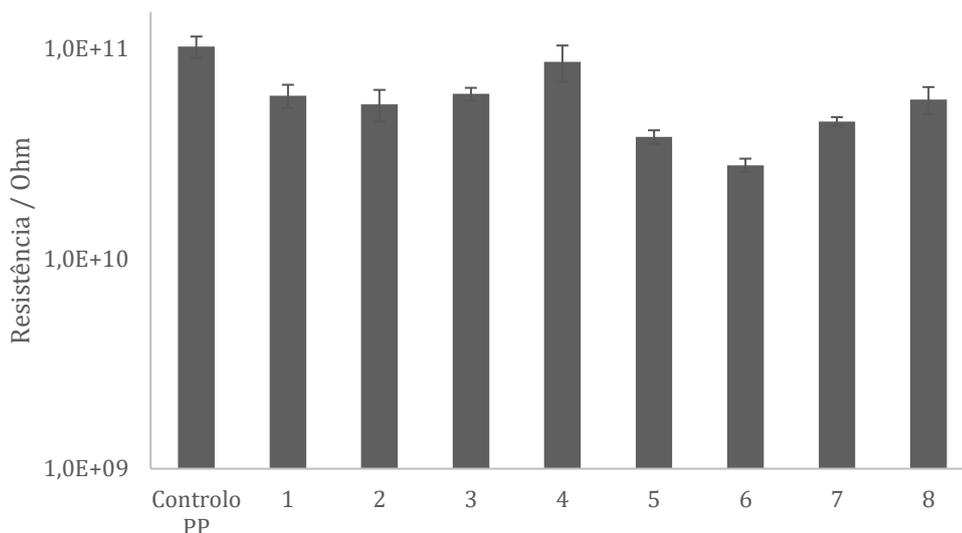


Figura 15 - Representação gráfica da resistência elétrica obtida para as fibras.

4.2.2 Malhas

Tingimento em Banho de Agitação Termostático

No tingimento em banho termostático utilizaram-se dois corantes naturais, a couve-roxa e a beterraba, juntamente com a lama, para além de se ter realizado um tingimento com lama de forma a verificar o seu poder como corante. Após os tingimentos, foram realizadas análises colorimétricas de forma a obter as coordenadas de cor L^* , a^* e b^* e tornar possível a comparação entre as cores, conforme descrito em Anexo 1. As amostras tingidas em banho termostático seguiram as seguintes etapas de análise:

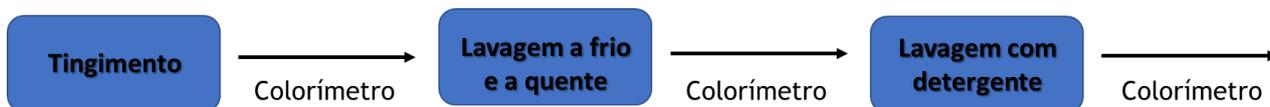


Figura 16 - Etapas de análise das amostras tingidas em banho termostático.

Os resultados das coordenadas de cor L^* , a^* e b^* lidas no colorímetro encontram-se no Anexo 4.

1. Couve-roxa com a lama C a 1 e 10 g/L

Das 30 amostras tingidas, conforme descrito na Tabela 20 do Anexo 3.1, as malhas de algodão não apresentaram bons resultados. As cores finais obtidas não possuem valor estético, além de algumas amostras exibirem manchamentos. O nível de sucesso do tingimento varia

consideravelmente e isto deve-se à proveniência destas malhas, fibras de origem vegetal, que possuem menor afinidade aos corantes naturais^[18,19,20].

As malhas constituídas por fibras de lã, compostas por proteínas, possuem maior afinidade aos corantes naturais. Destas, as amostras selecionadas que apresentaram melhores resultados visivelmente foram:

- Couve-roxa e lama a 1 g/L pH neutro (amostra 3);
- Padrão couve-roxa pH neutro (amostra 9);
- Lama 10 g/L pH neutro (amostra 15).

A amostra de lama a 10 g/L pH neutro foi escolhida devido à cor obtida. As amostras tingidas com couve-roxa e lama a 10 g/L foram descartadas, uma vez que a cor da lama se sobrepõe à cor esperada com a couve-roxa.

Relativamente à malha tingida com couve-roxa e lama a 1 g/L, amostra 3, Figura 17, após a 2ª lavagem a amostra ficou mais clara comparativamente com a 1ª, aumentando a coordenada de cor L^* . Por outro lado, a perda de saturação foi praticamente a mesma nas duas lavagens, uma vez que os valores da variação da coordenada b^* são próximos.

Quanto ao padrão de couve-roxa, Figura 18, a sua cor ficou mais esverdeada e saturada após a 1ª lavagem, dada a diminuição das coordenadas de cor a^* e b^* . Após a 2ª lavagem a amostra tornou-se ligeiramente mais clara, dado o aumento da coordenada L^* , e a sua cor menos saturada, em razão do aumento das coordenadas a^* e b^* .

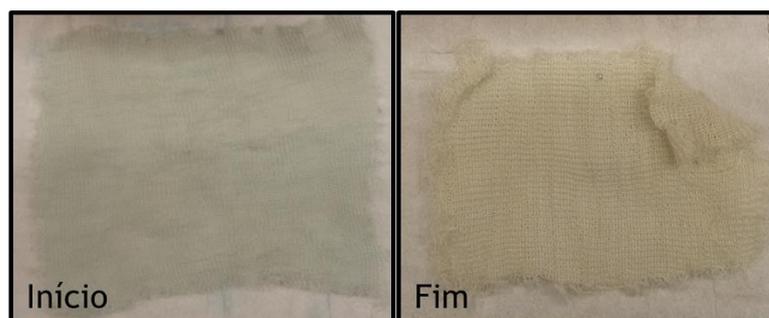


Figura 17 - Amostras de lã, antes e após as lavagens, tingidas com couve-roxa e lama 1 g/L.

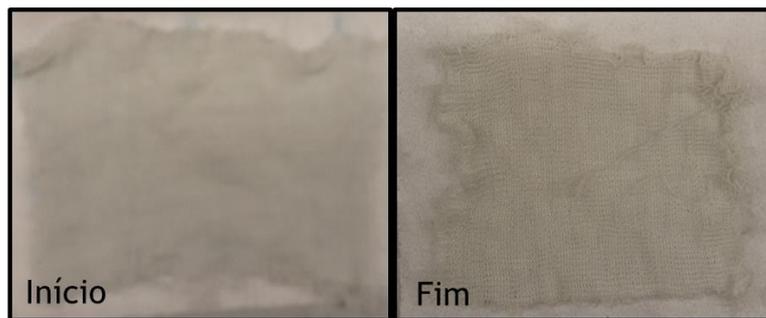


Figura 18 - Padrão de lã de couve-roxa antes e após as lavagens.

No que diz respeito à força colorística, a intensidade da cor após a lavagem foi menor, o que se traduz num menor K/S . No entanto, este permaneceu superior ao do padrão em todo o processo de caracterização podendo isso dever-se à ação mordente da lama utilizada no tingimento, como se pode observar pela Tabela 11.

Tabela 11 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de couve-roxa e lama 1 g/L e padrão de couve-roxa.

Amostra	Início		Fim	
3		0,81		0,72
9		0,73		0,60

Na Figura 19 encontra-se representada a malha tingida com lama a 10 g/L antes e após as duas lavagens efetuadas. É possível notar que a amostra perdeu pouca cor e saturação, sendo esta perda mais acentuada após a 2ª lavagem. Isto deve-se ao aumento da coordenada L^* e diminuição da coordenada a^* .

Além disso, com as lavagens efetuadas, a sua tonalidade tornou-se mais amarelada, sendo visível o efeito após a 2ª lavagem pelo aumento da coordenada b^* . É possível verificar pela Tabela 12 que a sua força colorística pouco alterou com as lavagens.

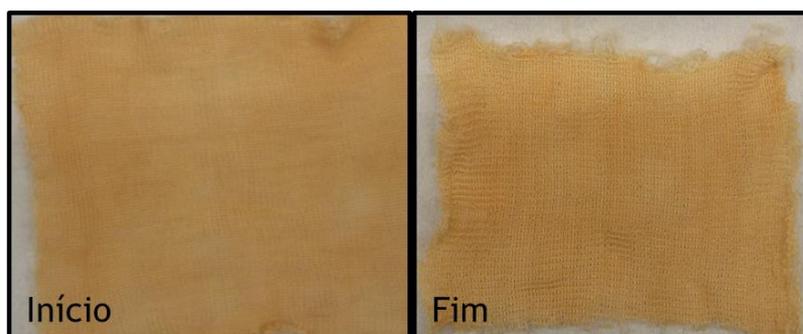


Figura 19 - Amostra de lã tingida com lama 10 g/L antes e após lavagens.

Tabela 12 - Representação das coordenadas de cor e força colorística da amostra de lã de lama a 10 g/L.

Amostra	Início		Fim	
15		2,67		2,50

Não foram efetuados ensaios de solidez à luz nas amostras de couve-roxa, porque estas não apresentaram boa solidez às lavagens, e na amostra de lama 10 g/L, porque esta amostra foi repetida no tingimento em escala laboratorial, na *Mathis*.

2. Beterraba com lama C a 1 e 10 g/L

À semelhança do tingimento com couve-roxa, das 18 amostras tingidas, conforme referido na Tabela 21 do Anexo 3.1, as amostras de algodão não exibiram bons resultados. Das amostras de lã, as que apresentaram melhor resultado final foram:

- Beterraba e lama 1 g/L pH ácido (amostra 2);
- Beterraba e lama 10 g/L pH ácido (amostra 5);
- Padrão beterraba pH ácido (amostra 8).

Após o tingimento, a amostra 2 e 5 apresentaram-se, respetivamente, mais escura e mais clara que o padrão, sendo a coordenada L^* da amostra 2 inferior à da amostra 8 e a da amostra 5 superior. A cor da amostra 5 é a menos saturada, dado o valor obtido para a coordenada a^* .

Após a 1ª lavagem, a cor de ambas as amostras (2 e 5) permaneceu menos saturada comparativamente à do padrão, sendo mais notável na amostra 5. Uma vez que a coordenada a^* não variou significativamente, a saturação das amostras 2 e 5 alterou pouco com a lavagem.

A perda de saturação após a 2ª lavagem foi mais elevada em ambas as amostras, dada a diminuição mais acentuada da coordenada a^* , permanecendo a amostra 5 com uma cor menos saturada que o padrão comparativamente à amostra 2, uma vez que a sua coordenada a^* é inferior à do padrão.

É de notar que, com as lavagens, a coordenada de cor b^* das amostras tornou-se mais elevada que a do padrão. Isto deve-se à eliminação da coloração da beterraba, sobressaindo a da lama. Nas Figuras 20, 21 e 22 é possível observar as amostras e o padrão no início e fim do processo.



Figura 20 - Amostra de lã tingida com beterraba e lama 1 g/L antes e após as lavagens.



Figura 21 - Amostra de lã tingida com beterraba e lama 10 g/L antes e após as lavagens.

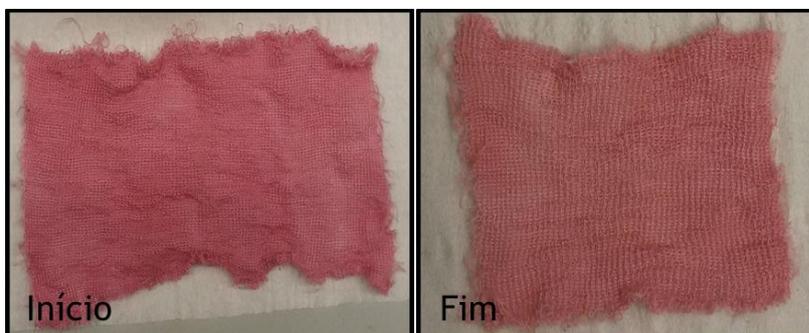


Figura 22 - Amostra padrão de lã de beterraba antes e após lavagens.

Na Tabela 13 apresenta-se a força colorística das amostras de beterraba e lama a 1 e 10 g/L, bem como o padrão de beterraba. É de notar que as forças colorísticas das amostras com lama são superiores à do padrão, sendo mais elevada para a amostra com maior concentração de lama.

Tabela 13 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de beterraba e lama a 1 e 10 g/L e padrão de beterraba.

Amostra	Início		Fim	
2		1,73		1,89
5		2,15		2,00
8		1,43		1,15

Uma vez que as amostras não exibiram boa solidez à lavagem, não foram efetuados ensaios de solidez à luz.

3. Lama C a 50 g/L

Neste ensaio, para além de terem sido efetuados tingimentos em malhas de lã, testou-se a malha de algodão, apesar deste não ter apresentado bons resultados com os corantes naturais. Na Tabela 22 do Anexo 3.1 estão referidas as amostras produzidas.

As malhas de algodão apresentaram melhores resultados comparados aos tingimentos anteriores, exibindo cores mais expressivas. Contudo, as amostras exibiram muitas manchas comparativamente às malhas de lã, em que destas se selecionou a amostra a pH neutro (amostra 3) para as análises, Figura 23.

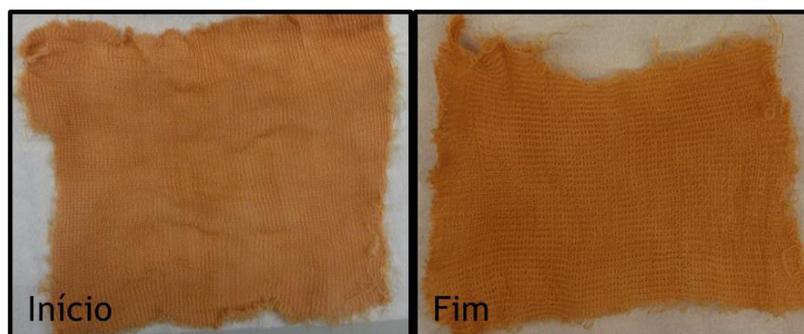


Figura 23 - Amostra de lã de lama a 50 g/L antes e após as lavagens.

A malha tingida escureceu após a lavagem a frio e a quente, como se observa pela diminuição da coordenada L^* . Por outro lado, esta coordenada aumenta após a 2ª lavagem, tornando-se a amostra mais clara. As coordenadas de a^* e b^* não apresentaram variação significativa e, conseqüentemente, a sua tonalidade e saturação permaneceram iguais.

Contudo, após a 2ª lavagem, amostra ficou mais amarelada e saturada, dado o aumento da coordenada b^* . Além disso, como se pode observar na Tabela 14, a sua força colorística é muito superior à da amostra tingida com concentração de 10 g/L, alterando pouco após as lavagens.

Tabela 14 - Representação das coordenadas de cor e força colorística da amostra de lã de lama a 50 g/L.

Amostra	Início		Fim	
3		5,89		5,29

Não foram efetuados ensaios de solidez à luz nesta amostra, uma vez que o seu tingimento foi repetido em escala laboratorial, na *Mathis*.

Tingimento na *Mathis*

Após análise dos resultados à escala micro-laboratorial, realizaram-se tingimentos em amostras maiores de forma a verificar se os resultados obtidos anteriormente seriam semelhantes após o aumento de escala. Uma vez que as amostras tingidas com a lama C em banho termostaticado apresentaram bons resultados relativamente à tonalidade obtida e à solidez da cor após lavagens, procedeu-se aos ensaios com a lama D, sob a forma de óxido de ferro, de modo a verificar se teria o mesmo comportamento obtido anteriormente.

Com isso, realizaram-se tingimentos com as lamas C e D, nas concentrações de 10, 50 e 100 g/L. Visto que as malhas de algodão não apresentaram bons resultados relativamente à tonalidade obtida, optou-se por realizar os tingimentos apenas em malhas de lã.

1. Lama D a 10, 50 e 100 g/L

As amostras produzidas no tingimento com a lama D encontram-se representadas na Tabela 23 do Anexo 3.2 para as diferentes concentrações e temperaturas testadas. Após o tingimento, começou-se por averiguar o efeito da temperatura no resultado final e com isso aferiu-se que as amostras tingidas a 40 °C mostraram melhores resultados comparativamente às de 60 °C, exibindo menos manchas após a secagem.

Das 9 amostras tingidas a 40 °C, realizaram-se lavagens com água apenas nas malhas tingidas a pH ácido e neutro nas concentrações de 10 e 50 g/L, alterando pouco a sua coloração após a secagem. Não se efetuaram análises nas amostras a pH alcalino, uma vez que estas após a lavagem com água corrente perderam toda a tonalidade, e nas amostras tingidas a

concentração de 100 g/L devido às manchas que estas apresentaram, mostrando ser esta concentração excessiva para o processo.

Em seguida, realizou-se 1 ciclo de lavagem com *Skip* na máquina de lavar com as amostras anteriores, não apresentando estas boa solidez à lavagem com detergente, resultando em colorações não-uniformes e perda de saturação das mesmas. Com isso, não foram efetuadas análises colorimétricas bem como ensaios de solidez à luz nestas malhas. Nas Figuras 24, 25, 26 e 27 apresentam-se as malhas durante o processo de tingimento.



Figura 24 - Amostra de lã tingida com lama D a 10 g/L pH ácido antes e após lavagens.



Figura 25 - Amostra de lã tingida com lama D a 10 g/L pH neutro antes e após lavagens.



Figura 26 - Amostra de lã tingida com lama D a 50 g/L pH ácido antes e após lavagens.



Figura 27 - Amostra de lã tingida com lama D a 50 g/L neutro antes e após lavagens.

Foram efetuados ainda ensaios de determinação da resistência elétrica superficial com as amostras anteriores e os resultados encontram-se representados na Figura 28.

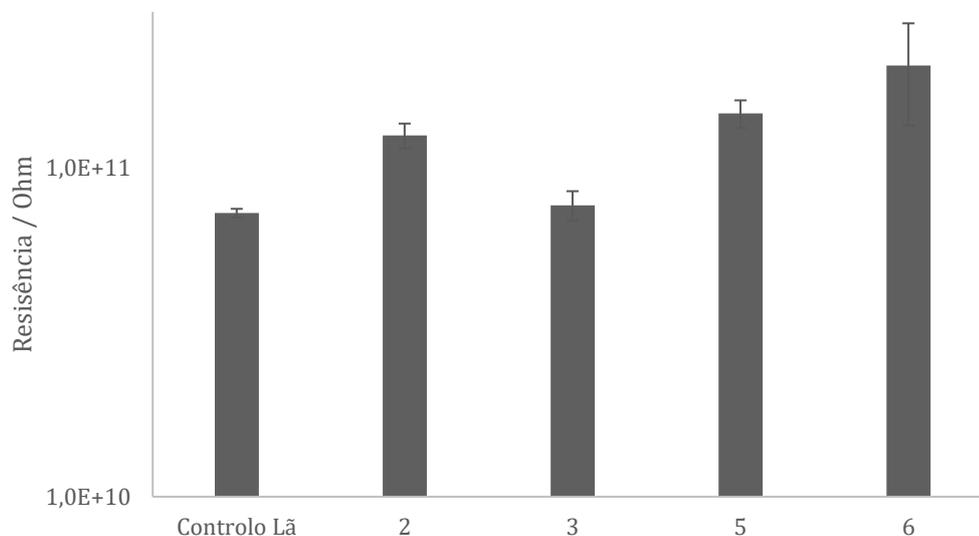


Figura 28 - Resistência elétrica das malhas de lã tingidas com a lama D na *Mathis*.

As resistências elétricas superficiais das malhas tingidas apresentam-se semelhantes entre si e à amostra de lã virgem, o que indica que a lama não conferiu propriedades condutoras relevantes, possuindo as malhas propriedades isoladoras^[48]. A diferença de resultados observados poderá dever-se à falta de uniformidade da coloração apresentada pelas malhas, resultando em diferentes concentrações em zonas distintas das amostras.

2. Lama C a 10, 50 e 100 g/L

A Tabela 24 do Anexo 3.2 apresenta as amostras tingidas com a lama C a diferentes concentrações. No entanto, optou-se por não se realizar ensaios a pH alcalino, uma vez que as malhas tingidas anteriormente neste pH perderam toda a coloração após a lavagem com água corrente. Além disso, comparando as malhas tingidas com a lama C e D, observou-se que as primeiras obtiveram melhores tonalidades e saturações, visto que as malhas tingidas com a lama D apresentaram uma coloração mais irregular.

Foram selecionadas as amostras de 10 e 50 g/L, uma vez que à semelhança da lama D, a concentração de 100 g/L mostrou-se excessiva para o processo apresentando-se as amostras muito manchadas. As amostras foram analisadas no colorímetro após o tingimento e o ciclo de lavagens, com água e detergente, de modo a monitorar as mudanças sofridas com as lavagens, como se observa pelas Figuras 29, 30, 31 e 32.



Figura 29 - Amostra de lã tingida com lama C a 10 g/L pH ácido antes e após lavagens.



Figura 30 - Amostra de lã tingida com lama C a 10 g/L pH neutro antes e após lavagens.



Figura 31 - Amostra de lã tingida com lama C a 50 g/L pH ácido antes e após lavagens.



Figura 32 - Amostra de lã tingida com lama C a 50 g/L pH neutro antes e após lavagens.

As amostras perderam pouca ou quase nenhuma cor após as lavagens com água a frio e a quente. Por outro lado, após a lavagem com detergente as amostras perderam muita cor e saturação, com o conseqüente aumento da coordenada L^* e diminuição das coordenadas a^* e b^* . Além disso, as suas forças colorísticas decresceram aproximadamente 50% após os ciclos de lavagens, como se observa pela Tabela 15.

Tabela 15 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de lama C a 10 e 50 g/L antes e após as lavagens.

Amostra	Início		Fim	
1		8,55		3,91
2		6,28		3,26
3		10,95		5,95
4		12,64		6,82

Em simultâneo, foram realizados ensaios de solidez à luz nas amostras. As coordenadas de L^* , a^* e b^* não se alteraram expressivamente, o que se traduz numa boa solidez à luz, não apresentando alterações significativas de coloração, saturação e luminosidade, como se observa pela Figura 33, bem como da força colorística, como mostra a Tabela 16.

Tabela 16 - Representação das coordenadas de cor e força colorística das amostras de lã de lama C a 10 e 50 g/L após exposição à luz.

Amostra	Início		Fim	
1		8,36		8,57
2		5,16		5,73
3		8,68		8,07
4		11,07		11,52

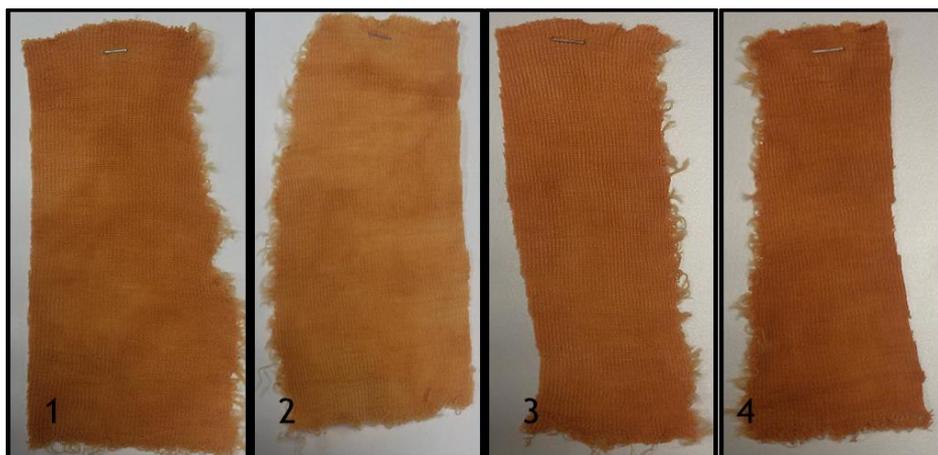


Figura 33 - Amostras de lã tingidas com lama C a 10 e 50 g/L após exposição à luz.

5 Conclusões

Este projeto teve por objetivo o desenvolvimento de processos de valorização de lamas resultantes do processo de decapagem ácida do aço, de modo a potencializar a sua aplicação em diversos materiais.

Da sua caracterização exaustiva, averiguou-se que o resíduo é constituído maioritariamente por ferro sob a forma de hidróxido e quando processado a altas temperaturas, este transforma-se em óxido de ferro através da sua desidroxilação.

O resíduo seco foi empregue sob as duas formas em duas diferentes aplicações: como aditivo na produção de *pellets* e posterior extrusão de fibras, e como possível mordente e corante no tingimento de malhas de lã e algodão.

Relativamente à fase de extrusão das fibras, a geometria de secção transversal seleccionada foi a *sheath-core*, onde os *pellets* aditivados, extrudidos com a lama, foram adicionados à periferia do filamento, sendo o núcleo composto por polipropileno. Dos ensaios mecânicos realizados, verificou-se que quanto mais elevada a carga de aditivo, mais difícil é o seu processamento na etapa do estiramento, apresentando as fibras resultantes maiores alongamentos e menores tenacidades.

No que diz respeito ao tingimento, as malhas de lã apresentaram melhores resultados comparativamente às de algodão, dada a sua constituição e maior afinidade aos corantes naturais. As amostras que utilizaram a lama como corante apresentaram melhores resultados comparativamente às amostras tingidas com corante natural. As amostras que utilizaram a lama como mordente apresentaram uma maior força colorística comparado aos seus padrões, o que sugere uma ação eficiente do resíduo como fixador da coloração no processo do tingimento. Por outro lado, todas as amostras apresentaram pouca ou quase nenhuma solidez às lavagens.

5.1 Limitações e Trabalho Futuro

No que respeita à produção das fibras aditivadas com o resíduo, as limitações encontradas foram, essencialmente, a nível processual devido às dificuldades na extrusão e estiramento das mesmas, assim como na produção de malhas com as fibras produzidas. Deste modo, poderiam ser testados novos polímeros, bem como novas geometrias e condições de processamento para o polímero utilizado, o polipropileno. Além disso, para além da resistência elétrica, poderiam ser estudadas a medição de outras propriedades, como por exemplo, as propriedades magnéticas.

Relativamente ao tingimento, uma das melhorias seria na dispersão/solubilidade da lama para evitar manchamentos. Para além disso, um estudo sobre as diferentes ações para diferentes detergentes e verificar assim qual é o menos agressivo à malha.

Das duas aplicações estudadas, verificaram-se resultados promissores, uma vez que se tratam de análises primárias, necessitando ainda de estudos mais avançados e desenvolvidos tendo em consideração a otimização dos processos e outras variáveis de projeto.

5.2 Apreciação Final

Este projeto permitiu aplicar os conhecimentos adquiridos anteriormente e obter novos conhecimentos em diferentes áreas, nomeadamente na parte de polímeros, extrusão de fibras e tingimentos têxteis, assim como a utilização de diversas técnicas de caracterização ao longo deste trabalho.

6 Referências

- [1] F. Castro, C. Vilarinho, e D. Soares, «Gestão de Resíduos Industriais por Incorporação em Materiais para Construção Civil», em *Congresso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales*, 8, Quito, 2004, pp. 131-148.
- [2] G. Gosta, W. Hajjaji, M. J. Ribeiro, e J. A. Labrincha, «Pigmentos Cerâmicos Formulados com Resíduos Industriais», *Cerâmica Ind.*, vol. 20, n. i, 2015.
- [3] J. M. Figueiredo, F. Delmas, L. Gonçalves, e C. Diniz, «Guia técnico Lisboa - Setor de Tratamento de Superfícies». 2000.
- [4] M. G. C. da Costa, «Valorização de Resíduos Industriais na Formulação de Produtos e Pigmentos Cerâmicos», Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, 2009.
- [5] S. Ferreira, R. Artur, e S. Ferreira, *Conformação Plástica: Fundamentos Metalúrgicos e Mecânicos*, 2ª Edição. Brasil: Editora Universitária UFPE, 2010.
- [6] N. Moro e A. P. Auras, *Conformação Mecânica II - Extrusão, Trefilação e Conformação de Chapas*. Brasil: Centro Federal de Educação Tecnológico de Santa Catarina, 2006.
- [7] A. A. C. Roças, «Análise de Qualidade e Processos de Bobinagem de Motores de Indução de Baixa Tensão», Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
- [8] A. E. Eder, «Influência do Teor de Nitrogénio na Trefilação de Aço Equivalente ao ABNT 1013», Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
- [9] M. F. M. Lima, «Análise do Valor Intrínseco dos Metais em Lamas de uma Empresa de Metalização de Plásticos», Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2010.
- [10] Böhler Welding, *Handbook for the Pickling and Surface Treatment of Stainless Steels*.
- [11] A. Bornmyr e B. Holmberg, *Handbook for the Pickling and Cleaning of Stainless Steel*, 1ª Edição. AvestaPolarit, 1995.
- [12] A. P. et al. Ribbe, *Corrosão e Tratamentos Superficiais dos Metais*. Brasil: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1971.
- [13] Usiminas, «Fundamentos da Formação de Óxidos e da Decapagem Química», *Ação da Armco*, vol. 9, n. 11, 2007.
- [14] Jornal Oficial da União Europeia, «Lista Europeia de Resíduos», *J. Of. da União Eur.*, vol. 7, n. 8, pp. 48-53, 2014.

- [15] C. F. Eder, «Método para a Escolha de Processos Considerando os Impactos Ambientais: Uma Aplicação para Processos de Decapagem», Tese de Mestrado, Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.
- [16] L. E. Cavallet, S. G. de Carvalho, e P. F. Neto, «Metais Pesados no Rejeito e na Água em Área de Descarte de Resíduos Sólidos Urbanos», *Rev. Ambient. e Agua*, vol. 8, n. 3, pp. 229-238, 2013.
- [17] Y. A. Mubarak, F. O. Abbad, e A. H. Tobgy, «Effect of Iron Oxide Nanoparticles on the Morphological Properties of Isotactic Polypropylene», *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 115, pp. 3423-3433, 2009.
- [18] R. Ferrari, «Reuso do Efluente do Processo de Marcerização no Tingimento de Malha de Algodão», Tese de Mestrado, Universidade Regional de Blumenau, 2007.
- [19] B. M. G. Guimarães, «Estudo das Características Físico-Químicas de Fibras Têxteis Vegetais de Espécies de Malvaceae», Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2014.
- [20] F. Tomczak, «Estudos Sobre a Estrutura e Propriedades de Fibras de Coco e Curauá do Brasil», Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, 2010.
- [21] J. S. P. Ferreira, «Desenvolvimento de Novas Etiquetas Biodegradáveis como Alternativa Ecológica na Referenciação de Produtos Têxteis», Tese de Mestrado, Universidade da Beira Interior, 2011.
- [22] R. Ladchumananandasivam, *Processos Químicos Têxteis: Tingimento Têxtil*, vol. III. Brasil, 2008.
- [23] T. C. Viana, «Corantes Naturais na Indústria Têxtil: Como Combinar Experiências do Passado com as Demandas do Futuro?», Tese de Mestrado, Universidade do Estado de Minas Gerais, 2012.
- [24] American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20th Ed. USA, 1998.
- [25] Centro de Nanotecnologia Materiais Técnicos Funcionais e Inteligentes, *Informação de Apoio às Técnicas de Caracterização Térmica*. 2015.
- [26] M. Ionashiro, *Fundamentos da Termogravimetria, Análise Térmica Diferencial e Calorimetria Exploratória Diferencial*. Brasil: GIZ editorial, 2004.
- [27] C. Bernal, A. Boldarini Couto, S. Trazzi Breviglieri, e É. T. Gomes Cavalheiro, «Influência de Alguns Parâmetros Experimentais nos Resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais - DSC», *Quim. Nova*, vol. 25, n. 5, pp. 849-855, 2002.

- [28] Malvern, «Espalhamento de Luz Dinâmico». Disponível em: <http://www.malvern.com/br/products/technology/dynamic-light-scattering/>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [29] Malvern, «Zetasizer Nano ZS90: Analisador de Tamanho de Partícula/Molécula e Potencial Zeta». Disponível em: <http://www.malvern.com/br/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs90/default.aspx>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [30] Microtrac, «Dynamic Scattering». Disponível em: <http://www.microtrac.com/dynamicscattering.cfm>. [Acedido: 10-Jun-2016].
- [31] S. A. da R. Severo, «Produção de Fibras Têxteis com Libertação Controlada de Odores», Tese de Mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2016.
- [32] Repsol YPF, «Technical Data Sheet ISPLEN® PP088 Y1E». 2003.
- [33] A. L. C. Silva, E. Ponzetto, e F. Rosa, «Tensoativos: Conceitos Gerais E Suas Aplicações Em Tintas», *Artig. Técnico do Oxiteno*, pp. 1-16, 2003.
- [34] A. H. C. Assis, «Avaliação das Mudanças Ocorridas em Fibras de Poliéster Submetidas a Tratamento Alcalino e Enzimático», Tese de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2012.
- [35] M. de F. Barbosa e F. D. Mendes, «Malhas, detalhes e cuidados que fazem toda a diferença», em *Contexmod, 2º Congresso Científico Têxtil e de Moda*, 2014.
- [36] R. M. de C. F. Vasconcelos, «Contribuição à Aplicação de Técnicas de Inteligência Artificial na Tecnologia de Fiação», Tese de Doutorado, Universidade do Minho, 1993.
- [37] International Standard, «Textiles - Yarn From Packages - Determination of Linear Density (Mass per Unit Length) by the Skein Method (ISO 2060:1994)», 1994.
- [38] W. D. Callister Jr., *Ciencia e Engenharia dos materiais*, 5ª Edição. USA: LTC, 2002.
- [39] International Standard, «Textiles- Varns from packages - Determination of single-end breaking force and elongation at break (ISO 2062:1993)», 1995.
- [40] ESD STM 11.11-2001 Standard, «Surface resistance measurement of static dissipative planar materials», 2001.
- [41] M. C. Oliveira, Luiz C A; Fabris, José D.; Pereira, «Óxidos De Ferro E Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão», *Quim. Nova*, vol. 36, n. 1, pp. 123-130, 2013.
- [42] ASTM International, «Standard Test Methods for DC Resistance or Conductance of Insulating Materials», pp. 1-18, 2012.

- [43] D. Nemen e E. Lemos-Senna, «Preparação e Caracterização de Suspensões Coloidais de Nanocarreadores Lipídicos Contendo Resveratrol Destinados à Administração Cutânea», *Quim. Nova*, vol. 34, n. 3, pp. 408-413, 2011.
- [44] J. M. F. Delgado, «Preparação e Caracterização de Nanotransportadores (Nanocápsulas, Nanoesferas, Lipossomas e Transportadores Lipídicos Nanoestruturados) sem Substância Ativa», Tese de Mestrado, Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, 2013.
- [45] A. I. da S. Mendes, «Preparação e Caracterização de Dispersões de Nanopartículas Lipídicas Contendo Miconazol», Tese de Mestrado, Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2013.
- [46] A. Heeger, A. G. MacDiarmid, e H. Shirakawa, «Conductive Polymers», *Stock. Sweden R. Swedish Acad. Sci.*, pp. 1-16, 2000.
- [47] G. Kaur, R. Adhikari, P. Cass, M. Bown, e P. Gunatillake, «Electrically Conductive Polymers and Composites for Biomedical Applications», *RSC Adv.*, vol. 5, n. 47, pp. 37553-37567, 2015.
- [48] SciCron Technologies, «Electrical Conductivity Spectrum: Surface Resistivity and Surface Resistance». Disponível em: <http://www.sctech.com/AP-02-Conductivity-Spectrum>. [Acedido: 30-Jun-2016].
- [49] K. W. Milanez, «Incorporação de Resíduos de Galvanoplastia na Produção de Pigmentos Inorgânicos», Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.
- [50] J. Werner, «Introdução à Cor na Comunicação Visual: As Três Dimensões da Cor». Disponível em: http://www.auladearte.com.br/lingg_visual/cor.htm#axzz4CyhyZ7sw. [Acedido: 30-Jun-2016].
- [51] T. V. O. Pinto, «Nano-sílicas Fotocrômicas: Preparação, Caracterização e Incorporação em Substratos Têxteis», Tese de Mestrado, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2012.
- [52] «Gerenciamento de Cor e Impressão: Dimensões e Espaços de Cor», 2016. Disponível em: <https://gerenciamentodecor.wordpress.com/2016/03/04/dimensoes-e-espacos-de-cor/>. [Acedido: 28-Jun-2016].

Anexo 1 Análise Colorimétrica

É possível caracterizar uma cor consoante três principais parâmetros conjugados, Figura 34^[4,48]:

- **Luminosidade:** este parâmetro refere-se à claridade de uma cor, ou seja, a quantidade de preto ou branco numa determinada cor consoante a quantidade de luz transmitida ou refletida. As cores mais claras têm um alto valor tonal e refletem mais a luz, enquanto uma cor de baixo valor tonal é mais escura e absorvem mais luz.
- **Tonalidade:** este parâmetro reflete-se ao seu estado puro, sem aditar preto ou branco, correspondente ao comprimento de onda predominante no espectro.
- **Saturação:** este define a intensidade ou grau de pureza da cor, ou seja, especifica o grau de mesclagem entre a luz pura da cor dominante a luz branca.

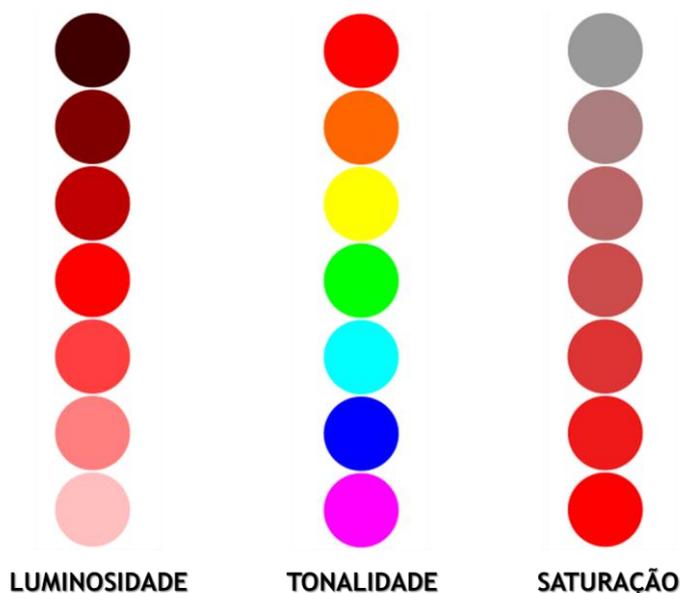


Figura 34 - Parâmetros que definem a cor^[50].

A análise colorimétrica permite assim definir a cor das amostras a partir de valores definidos pelo sistema CIELAB e tornar possível a comparação entre as cores, proporcionando inclusive um tratamento quantitativo dessas diferenças. A CIE (do francês *Comission Internationale l'Eclairage*) estabeleceu em 1976 o sistema Lab (do inglês, *Lightness, redness-greenness, yellowness-blueness*) de modo a definir a cor de um objeto. Neste sistema, as componentes L^* , a^* e b^* podem ser representadas na forma de esfera, Figura 35, no qual os eixos X, Y e Z representa, respetivamente^[4,48,49]:

- Componente a^* que representa a variação entre vermelho-verde, em que valores positivos demonstram uma tonalidade avermelhada e os valores negativos, que ela está esverdeada;
- Componente b^* que representa a variação entre o amarelo-azul, no qual valores positivos indicam tonalidades amarelas, enquanto valores negativos ilustram tonalidades azuladas;
- Componente L^* representa a luminosidade ou claridade da cor e esta é quantificada de 0 a 100, de modo que 0 representa o preto e 100 o branco total ou absoluto.

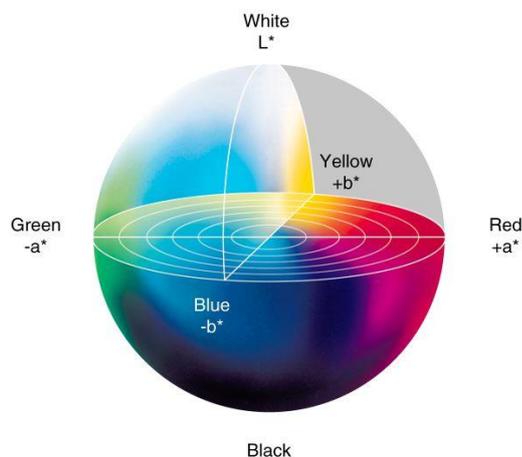


Figura 35 - Espaço de cor CIELAB^[52].

Na medição, estas coordenadas aproximam-se de zero para as cores neutras (branco ou cinza) e aumentam em magnitude para as cores mais saturadas e intensas^[51].

De modo a proceder a comparação entre uma amostra e um padrão e entre uma mesma amostra após lavagens e exposição a luz, são calculados os valores de ΔL^* , Δa^* e Δb^* através das coordenadas de cor obtidas, calculados a partir das seguintes equações^[51]:

$$\Delta L^* = L_{amostra} - L_{padr\tilde{a}o} \quad (5)$$

$$\Delta a^* = a_{amostra} - a_{padr\tilde{a}o} \quad (6)$$

$$\Delta b^* = b_{amostra} - b_{padr\tilde{a}o} \quad (7)$$

Conforme os resultados obtidos, as amostras são comparadas com os padrões de acordo com os resultados obtidos nas Equações 5, 6 e 7 e a Tabela 17^[23].

Tabela 17 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de ΔL , Δa , Δb .

Resultados	> 0	< 0
ΔL^*	A amostra é mais clara que o padrão	A amostra é mais escura que o padrão
Δa^*	A amostra é mais avermelhada que o padrão	A amostra é mais esverdeada que o padrão
Δb^*	A amostra é mais amarelada que o padrão	A amostra é mais azulada que o padrão

Para as cores vermelhas e verdes pode ainda aplicar-se as seguintes relações para o Δa :

Tabela 18 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de Δa .

	> 0	< 0
Vermelho	Cor mais saturada	Cor menos saturada
Verde	Cor menos saturada	Cor mais saturada

Para as cores amarelas e azuis, utilizam-se as seguintes relações para o Δb :

Tabela 19 - Possíveis comparações efetuadas com os valores de Δb .

	> 0	< 0
Amarelo	Cor mais saturada	Cor menos saturada
Azul	Cor menos saturada	Cor mais saturada

Anexo 2 Imagens de Microscopia Ótica

2.1 Fibras Extrudidas com a Lama C

2.1.1 *Pellets* 1

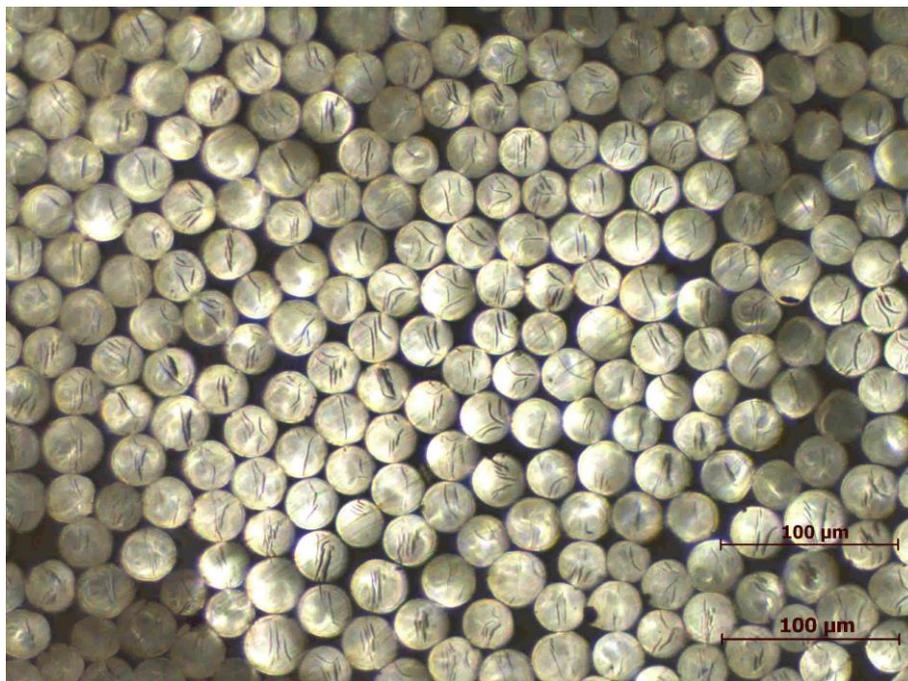


Figura 36 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo.

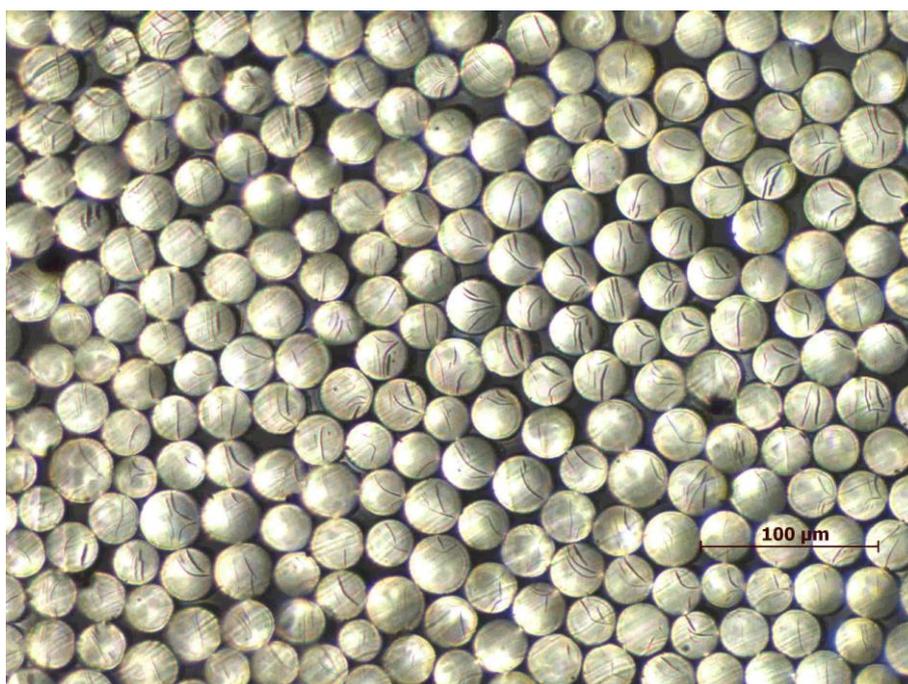


Figura 37 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo (2).

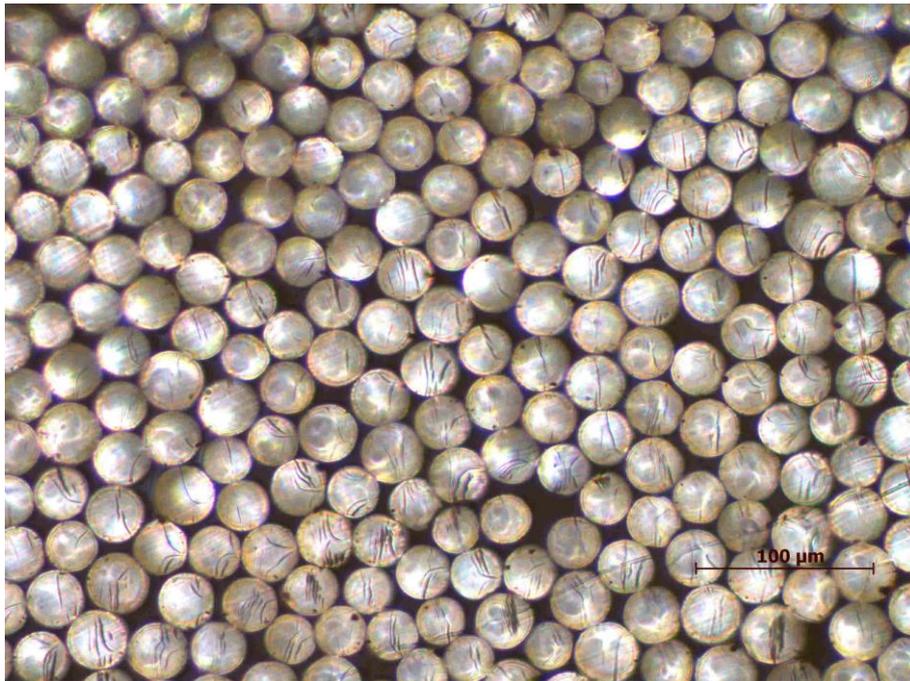


Figura 38 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo.

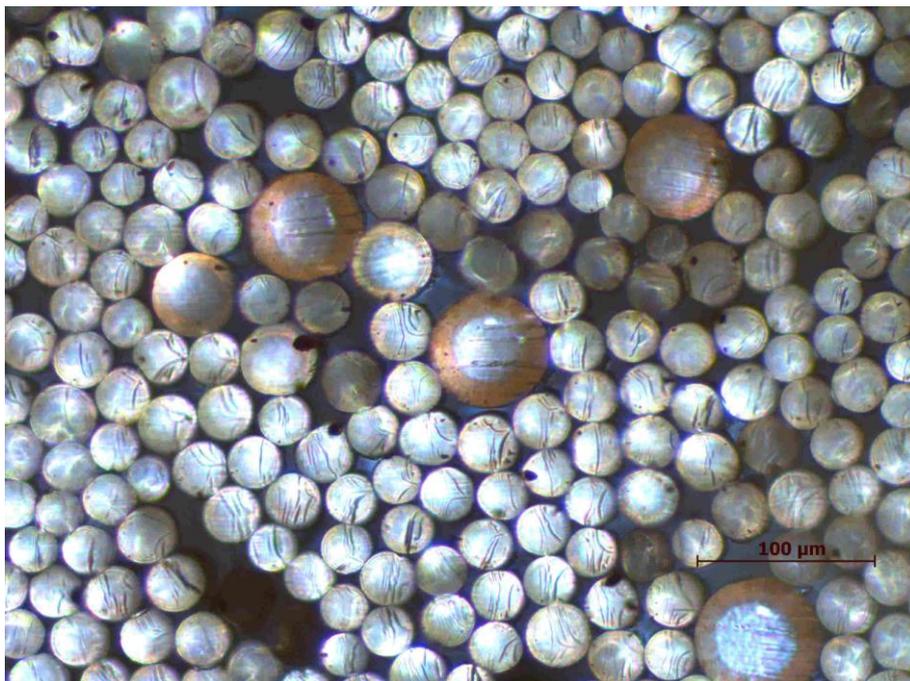


Figura 39 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 60% de aditivo.

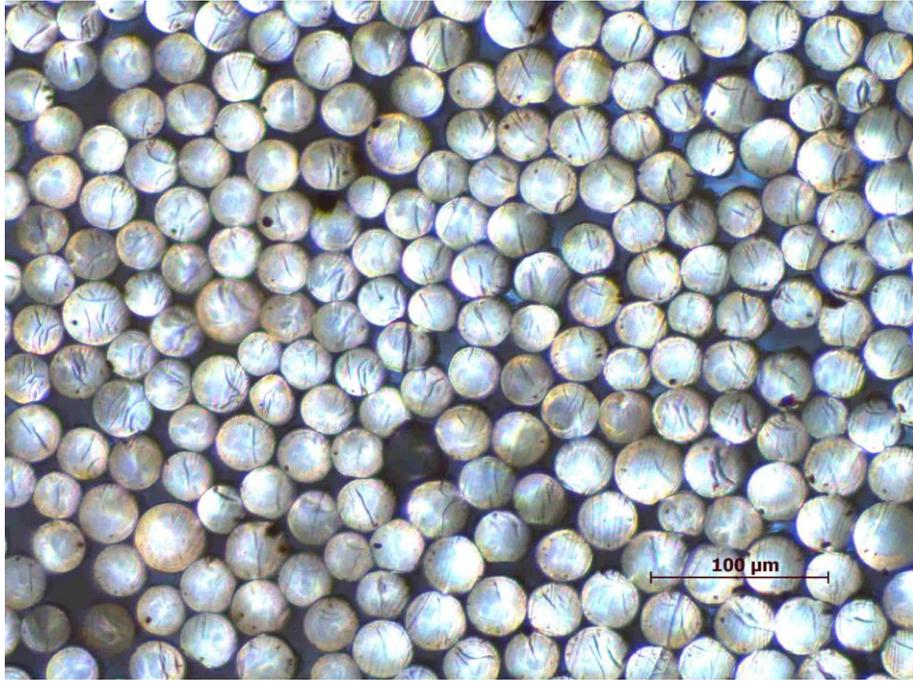


Figura 40 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 60% de aditivo (2).

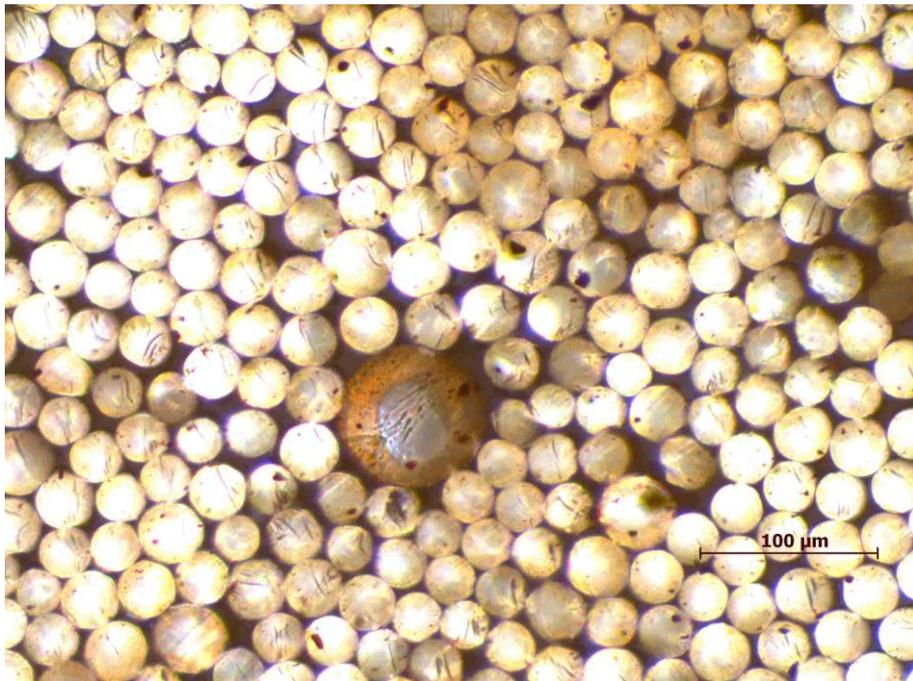


Figura 41 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 80% de aditivo.

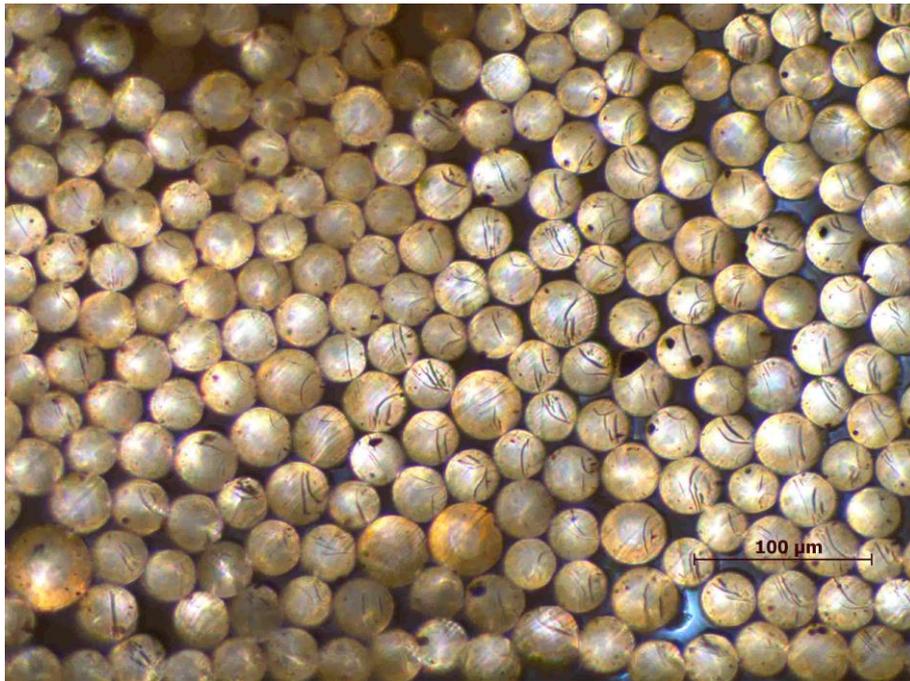


Figura 42 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 80% de aditivo (2).

2.1.2 Pellets 2

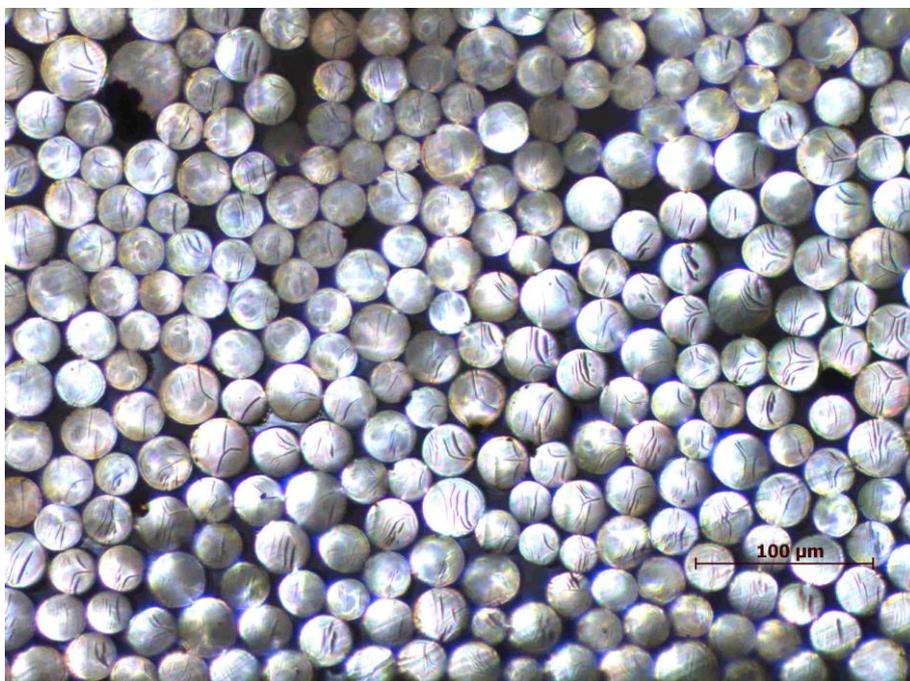


Figura 43 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo.

2.2 Fibras Extrudidas com a Lama D

2.2.1 Pellets 3

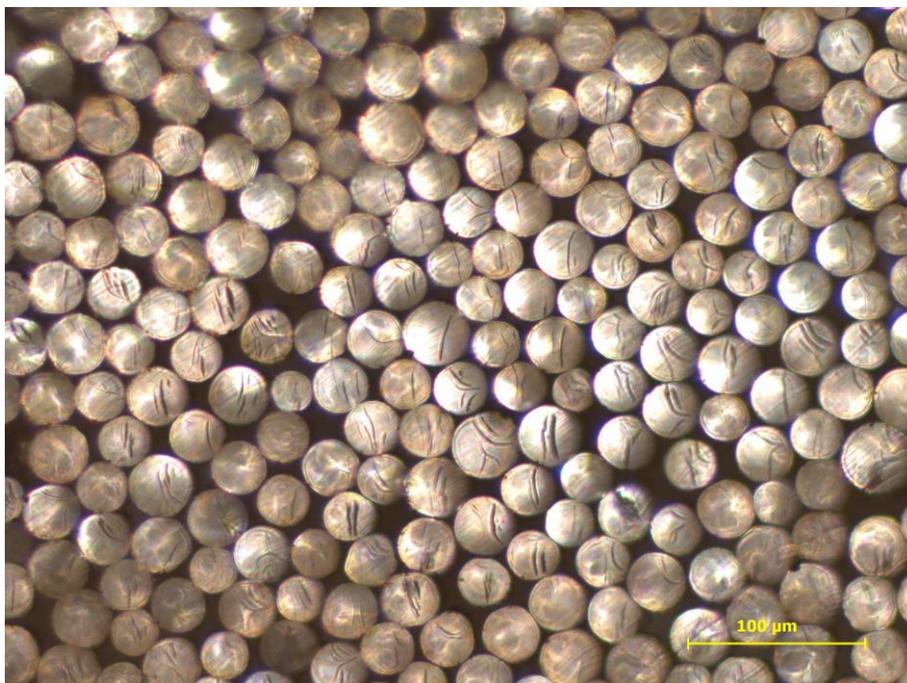


Figura 44 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo.

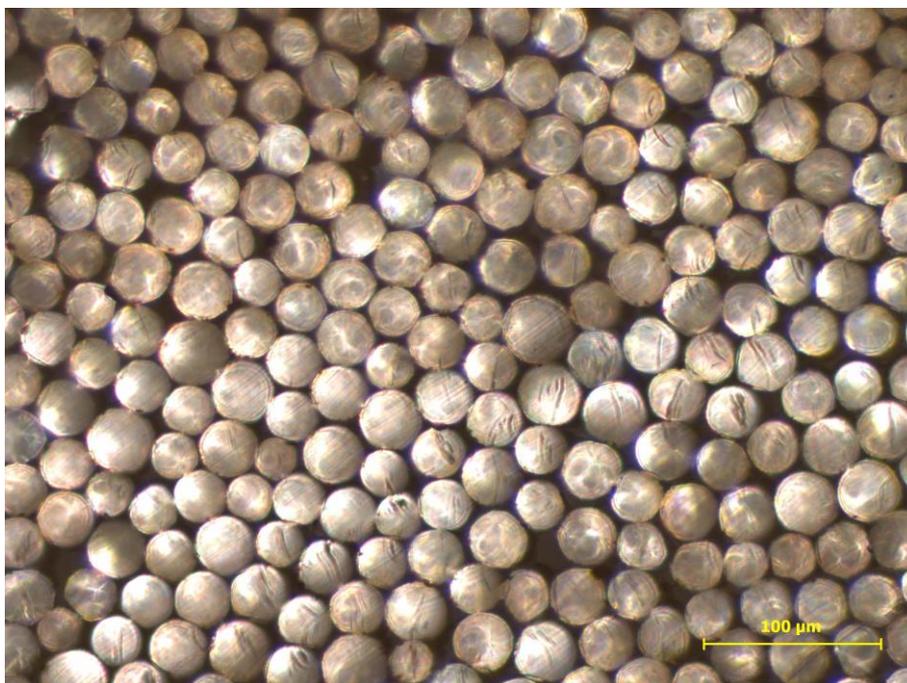


Figura 45 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 10% de aditivo (2).

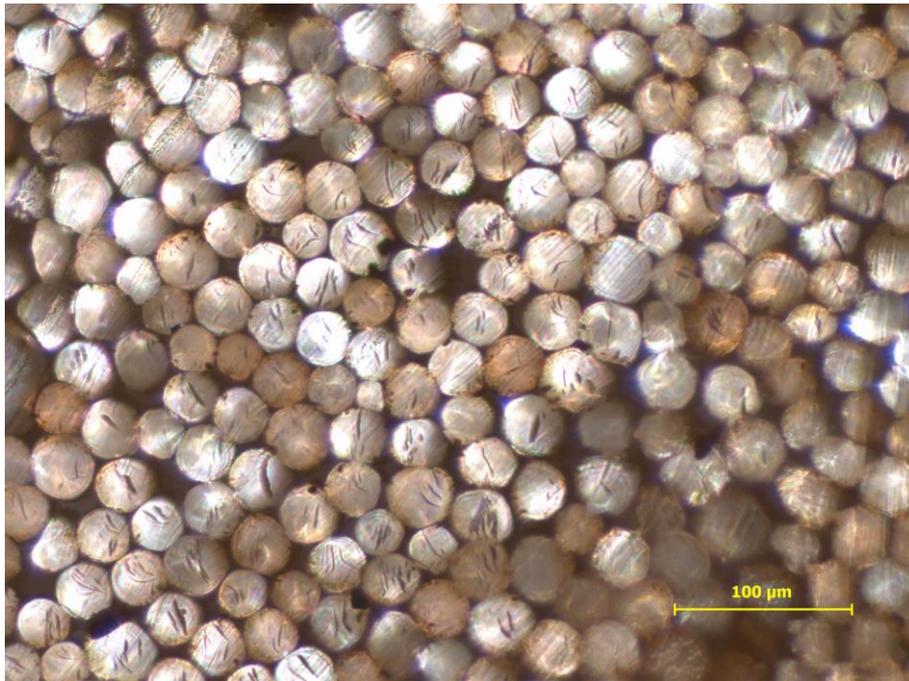


Figura 46 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo.

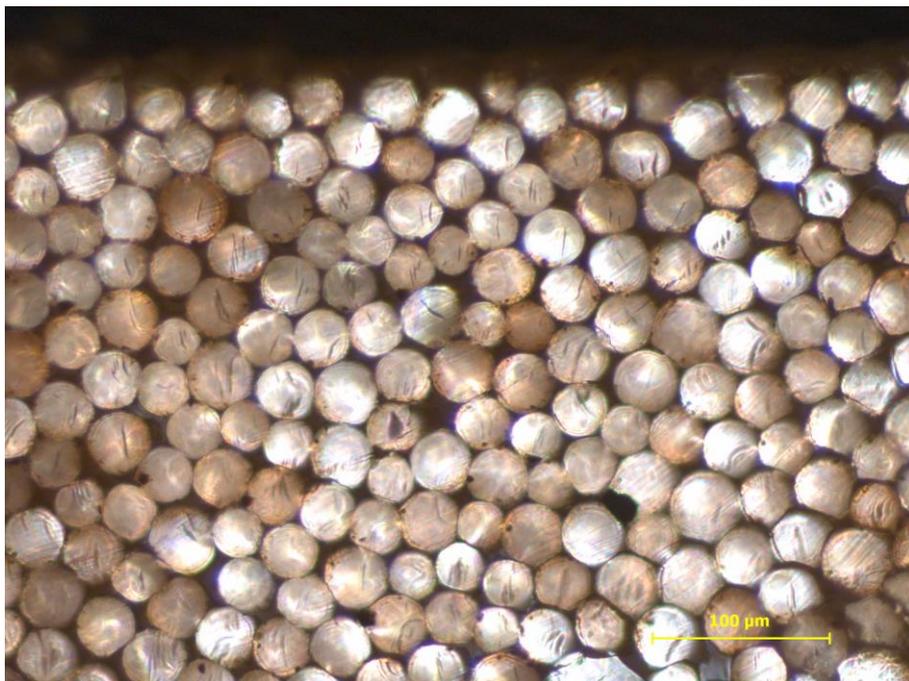


Figura 47 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 20% de aditivo (2).

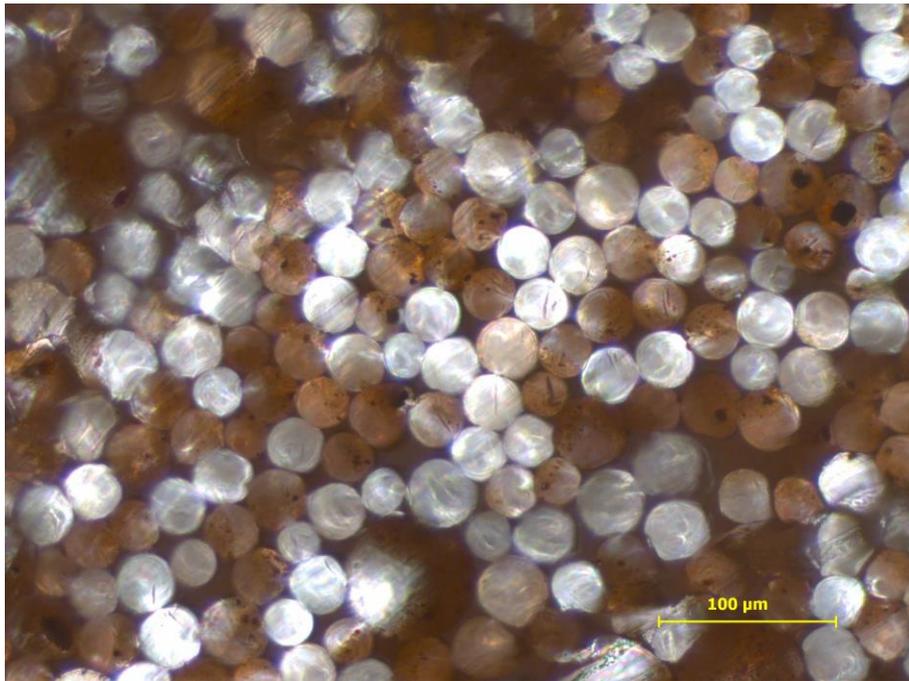


Figura 48 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo.

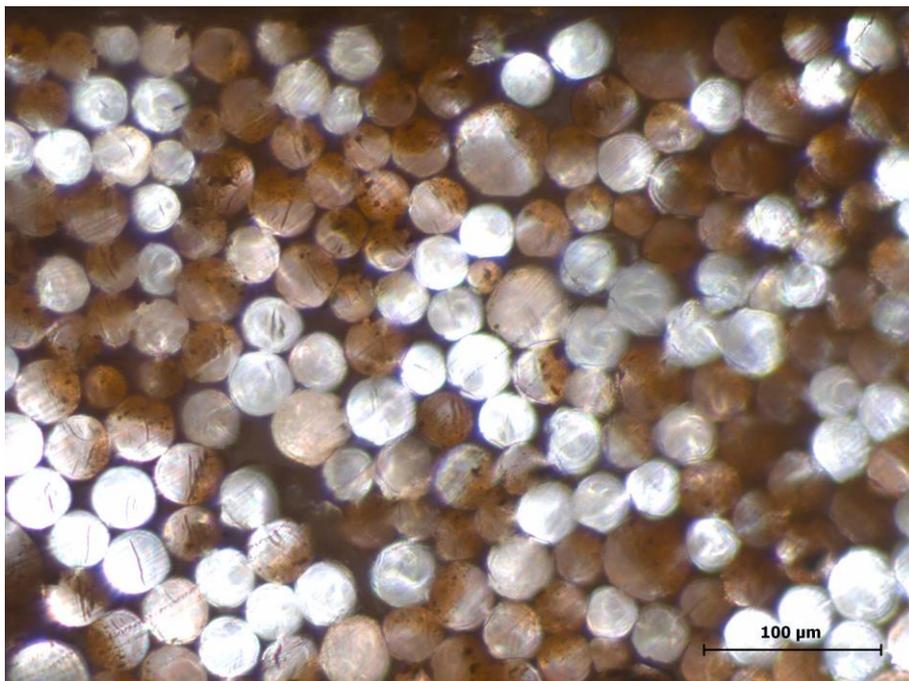


Figura 49 - Imagem de microscopia ótica das fibras extrudidas com 40% de aditivo (2).

Anexo 3 Condições de Tingimento

3.1 Tingimento em Banho de Agitação Termostático

Tabela 20 - Amostras de malha de lã e algodão tingidas com couve-roxa e lama C a 1 e 10 g/L em banho de agitação termostático.

	Amostra	Couve [g/L]	Lama [g/L]	pH
MALHA DE LÃ	1	50	1	Alcalino
	2			Ácido
	3			Neutro
	4	50	10	Alcalino
	5			Ácido
	6			Neutro
	7	50	0	Alcalino
	8			Ácido
	9			Neutro
	10	0	1	Alcalino
	11			Ácido
	12			Neutro
	13	0	10	Alcalino
	14			Ácido
	15			Neutro
MALHA DE ALGODÃO	16	50	1	Alcalino
	17			Ácido
	18			Neutro
	19	50	10	Alcalino
	20			Ácido
	21			Neutro
	22	50	0	Alcalino
	23			Ácido
	24			Neutro
	25	0	1	Alcalino
	26			Ácido
	27			Neutro
	28	0	10	Alcalino
	29			Ácido
	30			Neutro

Tabela 21 - Amostras de malha de lã e algodão tingidas com beterraba e lama C a 1 e 10 g/L em banho de agitação termostático.

	Amostra	Beterraba [g/L]	Lama [g/L]	pH
MALHA DE LÃ	1	50	1	Alcalino
	2			Ácido
	3			Neutro
	4	50	10	Alcalino
	5			Ácido
	6			Neutro
	7	50	0	Alcalino
	8			Ácido
	9			Neutro
MALHA DE ALGODÃO	10	50	1	Alcalino
	11			Ácido
	12			Neutro
	13	50	10	Alcalino
	14			Ácido
	15			Neutro
	16	50	0	Alcalino
	17			Ácido
	18			Neutro

Tabela 22 - Amostras de malhas de lã e algodão tingidas com lama C a 50 g/L em banho de agitação termostático.

	Amostra	Lama [g/L]	pH
MALHA DE LÃ	1	50	Alcalino
	2		Ácido
	3		Neutro
MALHA DE ALGODÃO	4		Alcalino
	5		Ácido
	6		Neutro

3.2 Tingimento na *Mathis*

Tabela 23 - Amostras de malhas de lã tingidas com lama D as concentrações de 10, 50 e 100 g/L na *Mathis*.

Amostra	Temperatura [°C]	Lama [g/L]	pH
1	40	10	Alcalino
2			Ácido
3			Neutro
4		50	Alcalino
5			Ácido
6			Neutro
7		100	Alcalino
8			Ácido
9			Neutro
10	60	10	Alcalino
11			Ácido
12			Neutro
13		50	Alcalino
14			Ácido
15			Neutro
16		100	Alcalino
17			Ácido
18			Neutro

Tabela 24 - Amostras de malhas de lã tingidas com lama C as concentrações de 10, 50 e 100 g/L na *Mathis*.

Amostra	Lama [g/L]	pH
1	10	Ácido
2		Neutro
3	50	Ácido
4		Neutro
5	100	Ácido
6		Neutro

Anexo 4 Resultados da Análise Colorimétrica para as Malhas de Lã Seleccionadas.

4.1 Tingimento em Banho de Agitação Termostático

Tabela 25 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de couve-roxa e lama C a 1 g/L a pH neutro.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	76,15	-5,74	4,83	30,08
1ª lavagem	77,19	-4,53	7,45	29,56
2ª lavagem	82,82	-2,44	10,83	32,00

Tabela 26 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de padrão de couve-roxa a pH neutro.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	77,01	-3,69	2,95	31,72
1ª lavagem	77,77	-4,19	3,51	32,53
2ª lavagem	82,17	-2,76	6,43	35,00

Tabela 27 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C 10 g/L a pH neutro.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	71,52	13,46	31,13	13,87
1ª lavagem	71,93	12,81	30,41	14,6
2ª lavagem	74,74	11,74	33,00	14,57

Tabela 28 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de beterraba e lama C 1 g/L a pH ácido.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	56,99	22,32	4,61	18,99
1ª lavagem	58,65	21,26	8,81	17,30
2ª lavagem	62,03	14,65	12,11	17,86

Tabela 29 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de beterraba e lama C 10 g/L a pH ácido.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	60,45	17,7	12,56	16,32
1ª lavagem	65,52	14,92	16,45	16,98
2ª lavagem	67,66	8,73	19,57	17,18

Tabela 30 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de padrão de beterraba a pH ácido.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	57,44	26,43	2,99	21,50
1ª lavagem	61,94	24,58	4,73	23,13
2ª lavagem	64,44	19,33	5,61	24,73

Tabela 31 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C 50 g/L a pH neutro.

	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	% Refletância
Tingimento	60,05	19,63	34,28	7,3
1ª lavagem	50,48	20,28	34,47	6,75
2ª lavagem	63,46	20,69	37,17	8,00

4.2 Tingimento na *Mathis*

Tabela 32 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 10 g/L a pH ácido.

	L^*	a^*	b^*	% Refletância
Tingimento	55,88	21,80	36,40	5,25
2ª lavagem	65,05	16,81	32,25	10,30
1ª exposição	55,85	21,90	36,52	5,36
2ª exposição	54,87	22,00	35,95	5,24

Tabela 33 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 10 g/L a pH neutro.

	L^*	a^*	b^*	% Refletância
Tingimento	60,33	20,00	35,82	6,90
2ª lavagem	68,61	15,16	32,33	11,91
1ª exposição	62,34	18,62	34,57	8,17
2ª exposição	60,95	19,63	35,31	7,47

Tabela 34 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 50 g/L a pH ácido.

	L^*	a^*	b^*	% Refletância
Tingimento	51,72	22,8	35,79	4,19
2ª lavagem	59,03	19,94	33,74	7,23
1ª exposição	55,02	21,97	36,34	5,18
2ª exposição	55,78	21,2	35,57	5,53

Tabela 35 - Resultados da análise colorimétrica para a amostra de lama C a 50 g/L a pH neutro.

	L^*	a^*	b^*	% Refletância
Tingimento	49,64	23,30	35,88	3,67
2ª lavagem	57,43	20,82	34,55	6,42
1ª exposição	49,30	22,55	33,93	4,15
2ª exposição	48,82	22,76	34,02	4,00

Anexo 5 Fotografias e Imagens

5.1 Amostras Utilizadas Durante o Projeto



Figura 50 - Amostra da lama C.



Figura 51 - Amostra de lama D.

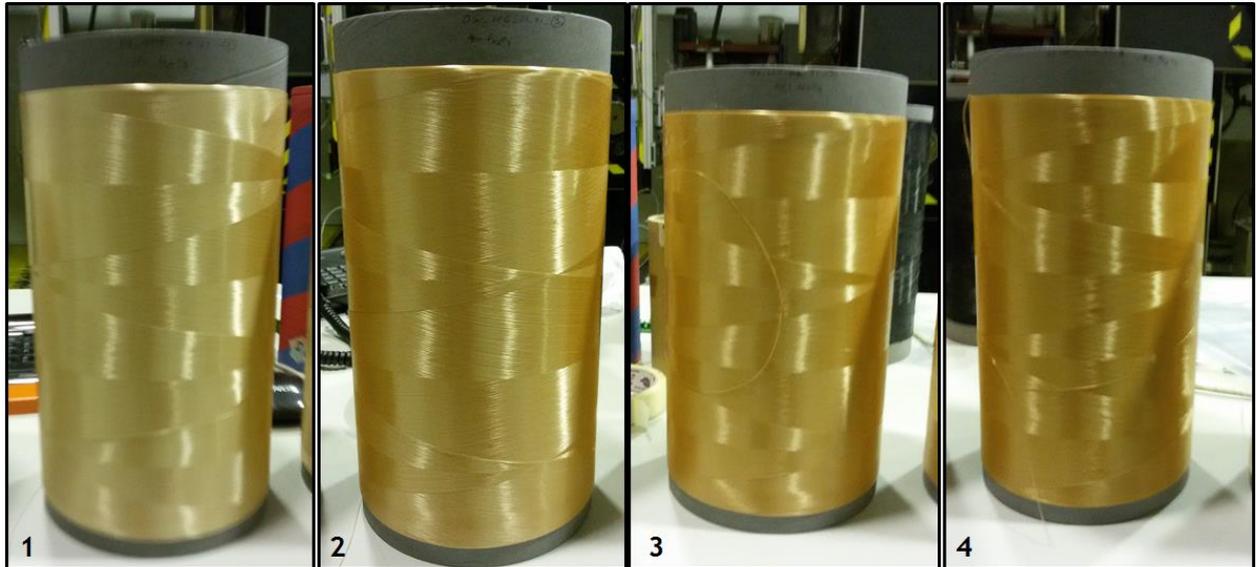


Figura 52 - Fibras extrudadas com a lama C: 1 - 20%; 2 - 40%; 3 - 60%; 4 - 80%.

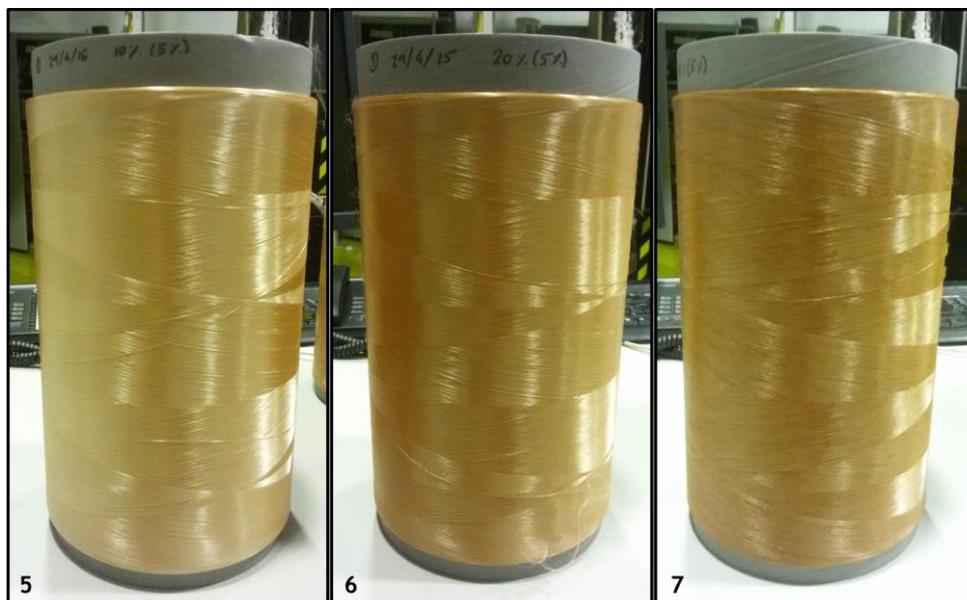


Figura 53 - Fibras extrudadas com a lama D: 5 - 10%; 6 - 20%; 7 - 40%.

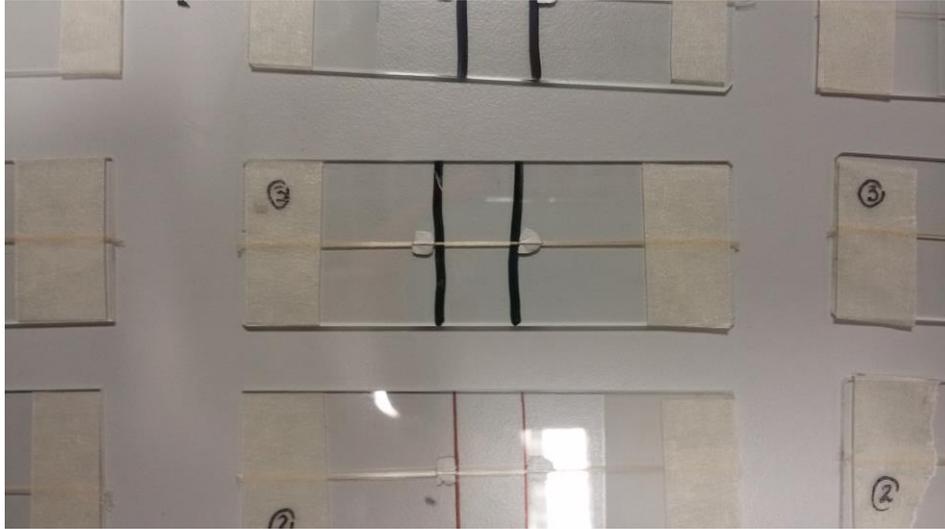


Figura 54 - Exemplo de uma amostra utilizada na determinação da resistência elétrica das fibras.

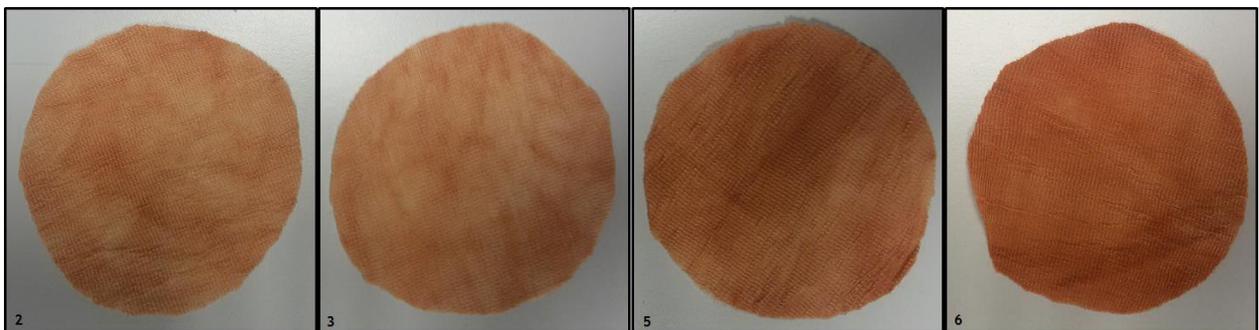


Figura 55 - Amostras de malha de lã tingidas com a lama D utilizadas na determinação da resistência elétrica superficial.

5.2 Equipamentos Utilizados



Figura 56 - Imagem do equipamento Pyris 1 TGA da Perkin Elmer^[25].



Figura 57 - Imagem do equipamento *Diamond DSC* da *Perkin Elmer*^[25].



Figura 58 - Imagem do equipamento ZETASIZER Nano-ZS90 da Malvern^[29].



Figura 59 - Ensaio de composição dos *pellets* por extrusão.

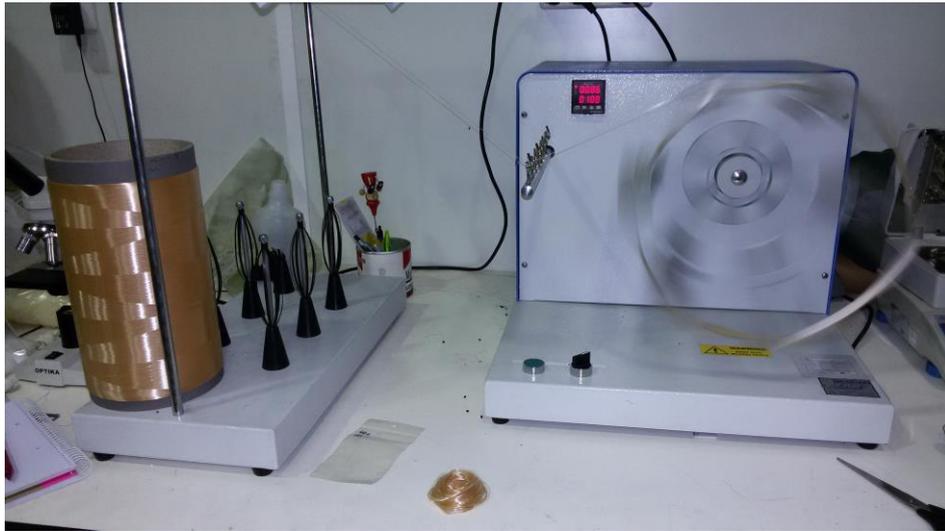


Figura 60 - Ensaio para a determinação da massa linear.



Figura 61 - Equipamento *Textechno Statimat M* da *Textechno*.

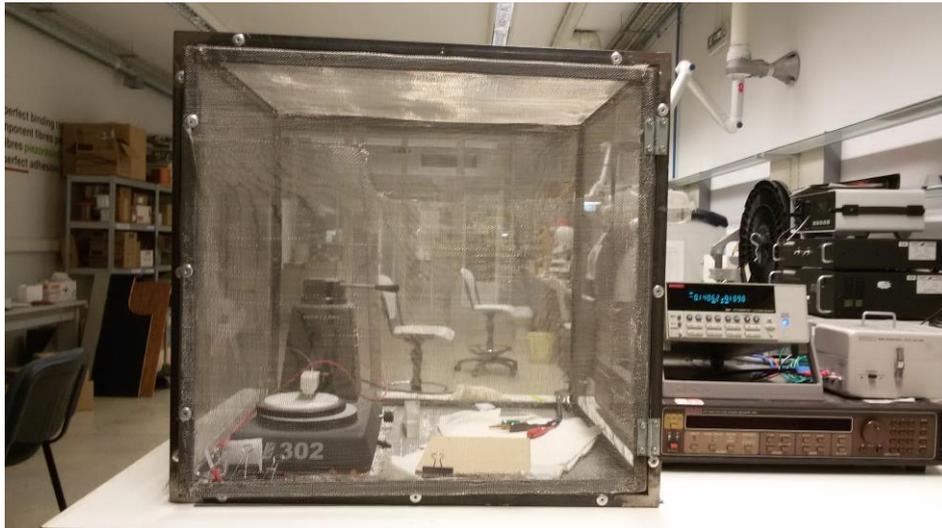


Figura 62 - Ensaio de determinação da resistência elétrica das fibras.



Figura 63 - Banho de agitação termostático Scansci BS-11.

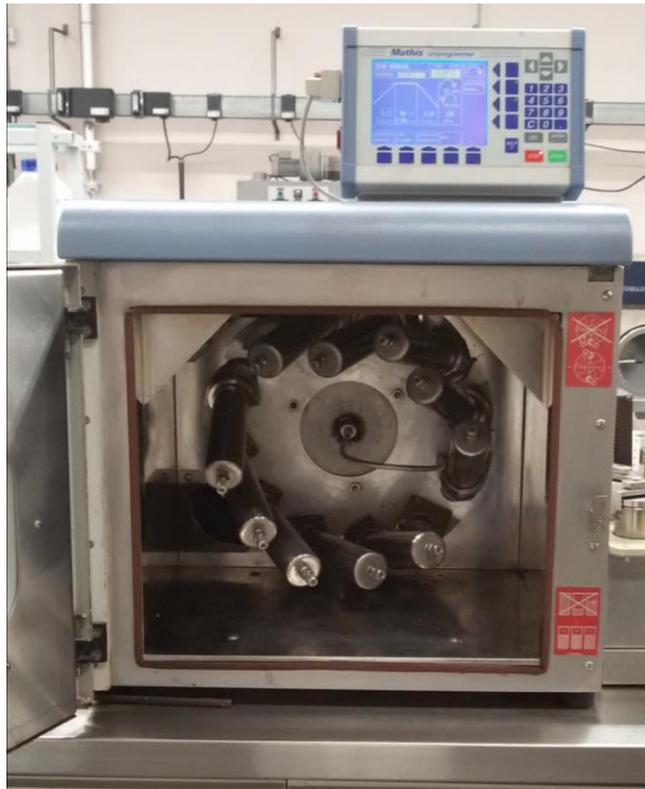


Figura 64 - Equipamento *Mathis Labomat BFA12* da *Werner Mathis AG*.



Figura 65 - Equipamento *Resistivity Test Fixture 8009* da *Keithley*.