



**Teresa Cristina da Mota
Falcão**

**Análise dos Consumos Energéticos de uma
Indústria Metalúrgica e Diagnóstico de
Funcionamento da ETARI**



**Teresa Cristina da Mota
Falcão**

**Análise dos Consumos Energéticos de uma
Indústria Metalúrgica e Diagnóstico de
Funcionamento da ETARI**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus avós pela força interior que sempre me deram.

o júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor Ricardo Jorge Nogueira dos Santos
Investigador Auxiliar da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

Orientador

Doutora Maria Isabel da Silva Nunes
Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer a todo o corpo docente, por todo o conhecimento que me transmitiu ao longo destes 6 anos, de maneira a poder chegar a esta fase da minha graduação.

À minha orientadora Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, por toda a ajuda, aprendizagem, correções, incentivo e apoio incondicional que me deu durante toda a realização desta dissertação.

Ao Senhor Fernando Henrique Araújo, por me ter dado a oportunidade de poder fazer o estágio curricular na sua empresa e a todos os seus colaboradores por todo o apoio, partilha de conhecimento e disponibilidade prestadas, bem como por todos momentos agradáveis que me possibilitaram.

Agradeço à minha família, em especial aos meus pais Maria da Graça dos Santos Mota Falcão e António José de Campos Falcão, à minha avó Maria Arlete Martins Correia de Campos Falcão e a minha tia Alcina Maria Campos Falcão, pelo incansável apoio, incentivo, amor e, por todas, as vezes que me ajudaram a reerguer nos momentos mais difíceis. Foram eles os principais motivadores do meu sucesso académico.

Por fim, mas não menos importante, aos meus amigos que são elementos fundamentais na minha vida, em particular à Nathália Pereira, Catarina Santiago, Catarina Cerqueira, Ana Alves, Joana Videira, Therine Pereira, Véronique Silva, Marlene Moreira, Beatriz Tavares, Filipa Abreu, Irene Fonseca por toda a paciência, motivação, carinho e incentivo e, principalmente, por acreditarem em mim.

“Cada adversidade, cada falhanço e cada desgosto trazem consigo a semente de um benefício equivalente ou ainda maior “

Napolean Hill

palavras-chave

Galvanização, Zinco, Crómio, Hexavalente, Trivalente, Tratamento de águas residuais

resumo

A empresa Metalúrgica Cruz de Malta é uma empresa pioneira na produção de abraçadeiras em Portugal. As abraçadeiras têm que passar por um tratamento de proteção de modo a evitar a degradação e a corrosão da peça metálica e do meio envolvente. Esse tratamento de proteção consiste no revestimento de um banho de zinco. Porém, todos os efluentes líquidos presentes no processo tem que ser tratados antes de voltarem a serem direcionados para o solo. Tendo em conta isto, e uma vez que há componentes bastantes prejudiciais à saúde humana como o crómio hexavalente, é necessário que todos os efluentes líquidos passem por uma estação de tratamento de águas residuais (ETARI). Assim sendo, o trabalho na empresa passou por controlar os dois processos envolvidos no estudo aqui apresentado, a galvanização e tratamento de efluentes líquidos, com vista a uma futura otimização no tratamento dos efluentes líquidos e uma melhor qualidade do efluente tratado. Nesse sentido, foram realizados na empresa um controlo diário dos caudais das várias correntes existentes na ETARI, bem como uma análise aprofundada dos consumos energéticos e de produtos químicos, e um levantamento dos históricos a nível energético e das análises feitas ao efluente tratado. Mediante o diagnóstico feito, determinou-se a relevância do crómio presente no processo e, como tal, verificou-se que não é necessário a sua redução dado que, neste momento, só existe crómio trivalente nos efluentes provenientes do processo de galvanização e, por isso, não é preciso a sua redução. Devido a isto, podem ser feitas alterações na estrutura da estação de tratamento e assim a diminuir os custos de consumíveis e energéticos, tornando-se num processo mais rentável.

keywords

Galvanization, Zinc, Chromium, Hexavalent, Trivalent, Wastewater treatment

abstract

The company Metalúrgica Cruz de Malta is a pioneer company in the production of clamps in Portugal. The clamps have to undergo a protective treatment in order to avoid degradation and corrosion of the metal part and the surrounding environment. This protection treatment consists of the coating of a zinc bath. However, all liquid effluents present in the process have to be treated before they are returned to the soil. Given this, and since there are quite harmful components to human health such as hexavalent chromium, it is necessary that all liquid effluents pass through a wastewater treatment plant (ETARI). Therefore, the work in the company was to control the two processes involved in the study presented here, the electroplating and treatment of liquid effluents, with a view to a future optimization in the treatment of liquid effluents and a better quality of treated effluent. In this sense, a daily control of the flows of the various streams in the ETARI was carried out in the company, as well as an in-depth analysis of the energy and chemical consumptions and a survey of energy history and analyzes of the treated effluent. Based on the diagnosis made, the relevance of the chromium present in the process was determined and it was verified that its reduction is not necessary because there is only trivalent chromium in the effluents from the galvanization process and, in that case, this is not necessary to reduce it. Because of this, changes can be made in the structure of the treatment plant and thus lower the costs of consumables and energy, making it a more profitable process.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e objetivos	1
1.2	O estágio	3
1.3	Estrutura da dissertação	3
2	Empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda.....	5
2.1	Caracterização da empresa.....	5
2.2	Enquadramento no mercado	6
2.3	A produção.....	6
2.3.1	Tipologia de produtos.....	6
2.3.2	Quantitativos de produção.....	7
2.4	Enquadramento legal em matéria ambiental.....	9
3	Metodologia	11
4	Sistema galvânico linear da MCM	13
4.1	Introdução	13
4.2	Processo de galvanização de peças metálicas.....	13
4.3	Correntes processuais e produtos químicos	16
4.4	Caracterização de consumos	19
4.5	Conclusões	21
5	Processos de remoção de crómio hexavalente das águas residuais	23
5.1	Introdução	23
5.2	Processos existentes no mercado	23
5.2.1	Reação de oxidação-redução seguida de precipitação	26
5.2.2	Eletroquímica redução-precipitação (eletrocoagulação).....	27
5.2.2.1	Eléttodos de ferro.....	28
5.2.2.2	Eléttodos de alumínio	30
5.2.2.3	Outros eléctttodos	32
5.2.3	Biossorção seguida de floculação/precipitação.....	33
5.3	Análise comparativa dos processos de remoção de Cr(VI)	35
6	Diagnóstico do funcionamento da ETARI da MCM	37
6.1	Processos de tratamento.....	37

6.1.1	Redução crómica	40
6.1.2	Neutralização.....	41
6.1.3	Floculação e sedimentação.....	41
6.2	Caracterização dos efluentes da ETARI	42
6.2.1	Histórico dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado.....	43
6.2.2	Tratamento de dados hidráulicos.....	45
6.2.2.1	Origem dos dados	45
6.2.2.2	Caudais volumétricos.....	47
6.2.2.3	Tempo de retenção hidráulico nas etapas de redução crómica e neutralização	50
6.3	Conclusões	51
7	Considerações finais	53
	Bibliografia.....	55
	Anexos.....	60

Índice de Figuras

<i>Figura 1 – Mapa com a localização da empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda.[6]</i>	<i>5</i>
<i>Figura 2 – Exemplos de abraçadeiras produzidas pela empresa MCM, nomeadamente das séries: (a) escápulas com parafuso[11]; (b) extra[12]; (c) gás[13].....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 3 – Quantitativos de produção de abraçadeiras,pela empresa CMC no ano 2017..</i>	<i>7</i>
<i>Figura 4 – Layout do processo de produção, de uma abraçadeira do tipo escápula, da empresa MCM.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 5 – Diagrama do processo galvânico da empresa MCM.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 6 – Evolução temporal dos consumos da empresa MCM entre 2015 e 2018: (a) consumo específico da energia elétrica; (b) consumo médio mensal específico</i>	<i>21</i>
<i>Figura 7 – Diagrama de Eh vs pH do crómio[32][40].....</i>	<i>25</i>
<i>Figura 8 – Zonas predominantes das diferentes espécies de Cr (VI) (○) H_2CrO_4 (◇) CrO_4^{2-} (▪) $HCrO_4^-$ (Δ) $Cr_2O_7^{2-}$ (fonte: [41]).</i>	<i>25</i>
<i>Figura 9 – Efeito do agente de redução e do pH na redução do Cr(VI): (a) Sulfato de ferro, (b) Metabissulfito de sódio (fonte: [42])......</i>	<i>26</i>
<i>Figura 10 – Efeito do pH na precipitação do crómio, usando diferentes bases (fonte: [42]).</i>	<i>27</i>
<i>Figura 11 – Esquema do que ocorre na eletrocoagulação (fonte: [45]).</i>	<i>28</i>
<i>Figura 12 – Instalação experimental de bioissorção usada por Liu et al. (2016) (fonte: [46])</i>	<i>34</i>
<i>Figura 13 – Tecnologia proposta para remoção do Cr(VI) das águas residuais provenientes da galvanização usando a bioissorção usada por Liu et al. (2016) (fonte: [46]).</i>	<i>34</i>
<i>Figura 14 – Esquema da ETARI da empresa MCM, Lda..</i>	<i>38</i>
<i>Figura 15 – Histórico de caracterização do efluente tratado na ETARI da MCM, Lda. relativamente aos parâmetros: (a) pH; (b) SST; (c) Crómio VI; (d) CQO; (e) Zinco e (f) Óleos e gorduras.</i>	<i>44</i>
<i>Figura 16 – Esquema das correntes de águas residuais da ETARI da MCM, Lda.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 17 – Registos pontuais do caudal volumétrico do efluente à saída da etapa de redução crómica.</i>	<i>47</i>
<i>Figura 18 – Registos pontuais do caudal volumétrico do efluente à saída da etapa de neutralização.</i>	<i>48</i>

Figura 19 – Variação temporal do caudal de efluente tratado da ETARI..... 49

Índice de Tabelas

<i>Tabela 1 – Legislação aplicada à ETARI[14]–[16]</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 2 – Valores Limite de Emissão de águas residuais que a MCM deve cumprir[15] 10</i>	
<i>Tabela 3 - Eficiência e valores das variáveis processuais do processo de eletrocoagulação com elétrodos de ferro e alumínio, visando a remoção de Cr(VI) (adaptado de [41]) ...</i>	<i>31</i>
<i>Tabela 4 - Parâmetros comparativos de diversos tipos de elétrodos usados na eletrocoagulação para remoção de Cr(VI) (fonte: [41]).</i>	<i>32</i>
<i>Tabela 5 – Vantagens e desvantagens de vários processos de remoção do Cr(VI) (fonte: [37][49])</i>	<i>36</i>
<i>Tabela 6 – Origem da informação para a caudais das correntes líquidas da ETARI da MCM, Lda.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabela 7 – Caudais das correntes líquidas da ETARI da MCM, Lda.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 8 – Tempos de retenção hidráulicos nas etapas de redução crómica e neutralização da ETARI da MCM, Lda.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela A1 – Registo de produção e consumo energético do ano 2017.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela A2 – Registo de produção e consumo energético do ano 2018.....</i>	<i>60</i>

Nomenclatura

Siglas e acrónimos

ADE	Âodos Dimensionalmente Estáveis
APA	Agência de Proteção Ambiental
BM	Balanço de Massa
BREF	Best Available Techniques Reference documents
CAE	Código de Atividade Económica
CCDRN	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte
CQO	Carência Química de Oxigénio
DEI	Direito das Emissões Industriais
EA	Entidade de Acolhimento
ETARI	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
IPQ	Instituto Português da Qualidade
MCM	Metalúrgica Cruz de Malta
MTD	Métodos de Tratamento Disponíveis
O&G	Óleos e Gorduras
PCIP	Prevenção e Controlo Integrado da Poluição
PME	Pequena-média empresa
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation of Chemicals
REI	Regime de Emissões Industriais
RVC	Carbono Vítreo Reticulado
SST	Sólidos Suspensos Totais
VLE	Valores Limites de Emissão

Nomenclatura química

Al	Alumínio
Al(OH) ₃	Hidróxido de alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de alumínio
CaOH ₂	Hidróxido de cálcio
CN ⁻	Anião cianeto
CrO ₄ ²⁻	Ião cromato

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	Ião dicromato
$\text{Cr}_2(\text{OH})_3$	Hidróxido de dicromato
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de crómio (III)
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}(\text{III})$	Crómio trivalente
$\text{Cr}(\text{VI})$	Crómio hexavalente
Cu	Cobre
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
Fe	Ferro
FeSO_4	Sulfato de ferro
HCrO_4^-	Hidrogenocromato
HSO_4^-	Hidrogenossulfato
H_2CrO_4	Ácido crómico
H_2O	Água
H_3O^+	Ião hidróxido
H_2SO_3	Ácido sulfuroso
H_2SO_4	Ácido sulfúrico
NaHSO_3	Bissulfito de sódio
NaHSO_4	Bissulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Dicromato de sódio
Na_2SO_4	Sulfato de sódio
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	Metabissulfito de sódio
Ni	Níquel
OH^-	Anião hidróxido
PANI	Polianilina
P.E.	Polietileno
Pt	Platina
RuO_2	Óxido de ruténio (IV)
SO_2	Dióxido de enxofre
Sn	Estanho
Ti	Titânio
TiO_7	Heptóxido de titânio

Zn	Zinco
Zn ²⁺	Catião de zinco
Zn(OH) ₂	Hidróxido de zinco
ZnO	Óxido de zinco

Símbolos

Eh	Potencial de redução	V
k	Constante de velocidade	h
Q	Caudal de alimentação do tanque	L/h
Vt	Volume do tanque	dm ³
τ	Tempo de residência	h

1 Introdução

1.1 Enquadramento e objetivos

A corrosão de metais é uma adversidade a nível global que apresenta elevados impactes ambientais, económicos e de segurança, representando “cerca de 20% do consumo da produção mundial de ferro”[1]. A nível nacional, este problema corresponde a custos elevados a rondarem os 5 mil milhões de euros, “o que corresponde a mais de 3% do produto interno bruto”[2].

Com a ação do meio ambiente ou de agentes corrosivos, os materiais, especialmente os metálicos, vão-se deteriorando e perdendo assim as suas propriedades, sofrendo desgastes e até alterações estruturais, o que leva à sua inutilidade. Para que o processo de corrosão seja evitado ou pelo menos retardado, é recorrente submeter as peças metálicas a diversos tratamentos de proteção sendo a galvanização um exemplo desses métodos de proteção. Este género de tratamentos visam em simultâneo proporcionar uma resistência ao desgaste da peça e melhorar o aspeto estético do produto final, onde no seu revestimento pode-se usar um metal eletroquimicamente mais ou menos nobre que o metal a proteger.

Recorre-se a revestimentos para que seja criada uma barreira física entre o meio agressivo e o metal a proteger, mas a sua eficácia depende da utilidade que a peça metálica vai ter bem como o seu comportamento perante a exposição ao meio agressivo.

A galvanização, normalmente, é aplicada em peças de aço e de ferro, sendo o aço constituído por ligas de ferro e carbono, com um teor carbónico entre os 0,25 e 1,7% e, como tal, consoante a quantidade de carbono presente no aço as características e propriedades deste metal também são diferentes[3].

Após vários estudos, verificou-se que em ambientes industriais e marítimos este género de proteção do aço e de ferro é mais eficaz do que em ambientes atmosféricos, embora os poluentes sejam muito prejudiciais a este tipo de liga sem proteção, daí ter uma grande importância o revestimento de peças metálicas com produtos de corrosão de zinco.

Para apresentar uma melhor qualidade das peças para os seus clientes, a empresa aqui retratada recorre a um processo de galvanização como método de prevenção, em que tanto nos produtos acabados como nas etapas intermédias da fabricação, a utilização de produtos com revestimento protetor é um pré-requisito.

No entanto, tais como muitos outros tratamentos, acarretam diversos resíduos no fim do processo que necessitam do devido tratamento antes de ser reutilizado ou “libertado” no meio ambiente, neste caso, tem-se a formação de águas residuais.

Sendo a água considerada um recurso imprescindível à vida e aos ecossistemas, a gestão deste recurso hídrico e o seu tratamento é essencial, de modo, a contribuir para um modelo de desenvolvimento sustentável e ser inserido nos parâmetros definidos nas políticas modernas de ambiente, considerando este o principal objetivo das políticas de gestão de recursos hídricos.

Porém, o seu consumo a nível industrial carece de um urgente controlo quantitativo representando cerca de $\frac{1}{4}$ do volume de água nas zonas desenvolvidas[4]. As águas provenientes das indústrias são uma fonte de potencial contaminação deste bem essencial, daí que a reconversão e recuperação da água seja uma implementação quase obrigatória.

Atualmente, a lei e proteção do ambiente são implementados nos processos industriais, de maneira a assegurar a sustentabilidade do setor e garantir assim o comportamento de uma produção limpa, onde esta tenta melhorar o ciclo de manufatura da indústria com a finalidade de reduzir significativamente as emissões industriais, obtendo-se uma maior eficácia produtiva e melhoramento da qualidade do produto.

Independentemente da proveniência da água utilizada pelas indústrias nos diversos processos de produção, esta, conseqüentemente, é convertida em água residual (efluente industrial). Estes efluentes têm diferentes designações dependendo da fase do processo em que estiveram envolvidos, tais como, águas de processo (quando usados diretamente no processo), águas de limpeza ou pluviais contaminadas (quando arrastam resíduos dos equipamentos ou instalações) e águas de refrigeração (quando utilizadas em usos sanitários ou eliminação de calor no processo)[5].

Todos os efluentes líquidos usados no processo de galvanização têm de ser direcionados para um sistema de tratamento de efluentes, ou melhor, uma Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI), de maneira, a que tenham o tratamento específico antes de serem reutilizados ou devolvidos para o meio ambiente.

Esta dissertação tem como objetivo melhorar o processo de tratamento de efluentes provenientes do tratamento de peças metálicas, e conseqüentemente o processo de galvanização, de maneira que haja uma diminuição dos custos envolvidos tanto a nível energético como material (reagentes), e também pretende-se que não haja desperdício de produtos utilizados nos processos aqui apresentados.

1.2 O estágio

Esta dissertação foi desenvolvida no âmbito de um estágio curricular em ambiente empresarial na Entidade de Acolhimento (EA) Metalúrgica Cruz de Malta, Lda. (MCM), uma empresa de fabricação de abraçadeiras, pioneira em Portugal nesta área da metalomecânica onde produz vários modelos de abraçadeiras conforme a exigência do cliente, mas a sua descrição e produção será descrita pormenorizadamente no Capítulo 2.

O estágio teve a duração de cerca de 5 meses, o equivalente a 810 horas de trabalho, com início a 5 de fevereiro de 2018 e término a 22 de Junho do mesmo ano.

Foi feito um levantamento de todo o processo produtivo desde o corte da matéria-prima até ao embalamento da abraçadeira, onde foi verificado o tempo que cada máquina ou operador demorava a produzir determinado número de peças de um modelo específico.

Foram feitos levantamentos do histórico da empresa a nível de consumos, de produção e de análises ao efluente final, de maneira, a verificar se o processo de galvanização e a estação de tratamento de águas residuais industriais desempenham a sua função da forma correta e, de acordo, com os parâmetros pretendidos.

Realizou-se a medição de caudais de saída, verificou-se os reagentes utilizados no processo de tratamento para determinar se a ETARI era a mais adequada para o que se pretende tratar.

1.3 Estrutura da dissertação

Dados os objetivos referidos anteriormente, este trabalho terá a seguinte estrutura onde se iniciará uma explicação da EA, do que se produz bem como o enquadramento desta, tanto a nível legal como de mercado. De seguida, a descrição do sistema de galvanização linear e todos os aspetos envolventes, e por fim, a apresentação de todos os fundamentos presentes no processo de tratamentos de todos os efluentes líquidos que são utilizados na galvanização.

2 Empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda.

A entidade de acolhimento do estágio foi a empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda., e todo o estudo efetuado ao longo desta dissertação terá como base os processos utilizados para a fabricação dos produtos produzidos pela EA.

2.1 Caracterização da empresa

A MCM situada em Macieira da Maia (Figura 1), foi fundada em 1962 e foi pioneira no fabrico de abraçadeiras em Portugal. Atualmente continua a dedicar-se (quase) exclusivamente ao fabrico de abraçadeiras de vários tipos e para as mais diversas aplicações, tais como, indústria automóvel (construção e fornecimento de acessórios), construção civil (canalizações de água e gás), uso doméstico (jardim e rega), máquinas e equipamentos em geral. Esta empresa conta com 16 colaboradores.

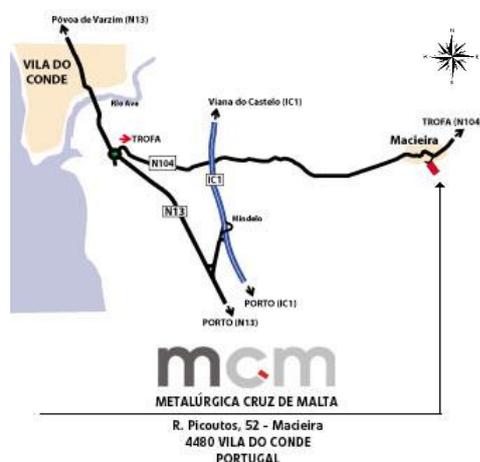


Figura 1 – Mapa com a localização da empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda.[6]

O reconhecimento da MCM, quer ao nível de qualidade quer de competitividade dos seus produtos, permite que tenha uma presença constante em prestigiadas marcas e distribuidores internacionais.

Como mencionado anteriormente, a empresa oferece um vasto catálogo de abraçadeiras, podendo ainda produzir peças por encomenda com as especificações pretendidas pelo cliente, de modo, a desenvolver novos produtos a partir da evolução do mercado e assim conquistar novos “nichos de mercado”.

Esta empresa apresenta uma política de responsabilidade social e ambiental visando minimizar aos impactes ambientais decorrentes da sua atividade, tratando os efluentes líquidos, promovendo a reciclagem dos resíduos e usando os recursos naturais de uma forma controlada.

2.2 Enquadramento no mercado

O código de atividade económica (CAE) é o 28, correspondendo a atividades de transformação de ferro e aço.

Em Portugal, o setor metalomecânico e eletromecânica contribui para o volume de negócios com cerca de 29% do valor total da indústria transformadora, em que dentro deste o associado ao CAE 28 destaca-se com uma contribuição de cerca de 19% [7], [8].

Em Portugal, existem cerca de 449 empresas produtoras e distribuidoras de abraçadeiras metálicas, sendo que a sua maioria se localiza no Norte e Centro do País. Nos concelhos de Porto e Lisboa é onde se encontra o maior número de empresas especializadas nesta área, apresentando igualmente o número de 87 empresas cada uma [9]. Através da distribuição das empresas por faturação é possível classificá-las, e assim, sabe-se que a maioria destas firmas são pequenas-médias empresas [10], e há apenas 3 grandes empresas em Portugal, designadamente: Irmãos Silva, S.A., Martifer - Construções Metalomecânicas, S.A. e a Embraer Portugal – Estruturas Metálicas, S.A.

A MCM tem uma faturação de cerca 300 mil euros anuais como tal é classificada como uma pequena-média empresa (PME), e tem como principais concorrentes as empresas SOIMPAS, Lda. e a LIFIAL, Lda.

2.3 A produção

Quanto ao processo de produção aplicado na EA tem como base, maioritariamente, mão-de-obra manual, em que em certas fases produtivas recorre-se a máquinas para se produzir as peças, por exemplo, para soldar a porca ou parafuso à tampa/fundo da abraçadeira. Porém, posteriormente, irá ser explicado detalhadamente o processo produtivo das abraçadeiras.

2.3.1 Tipologia de produtos

Como foi mencionado anteriormente, a Metalúrgica Cruz de Malta produz abraçadeiras de diversas tipologias; algumas delas podem ser visualizadas na figura seguinte.

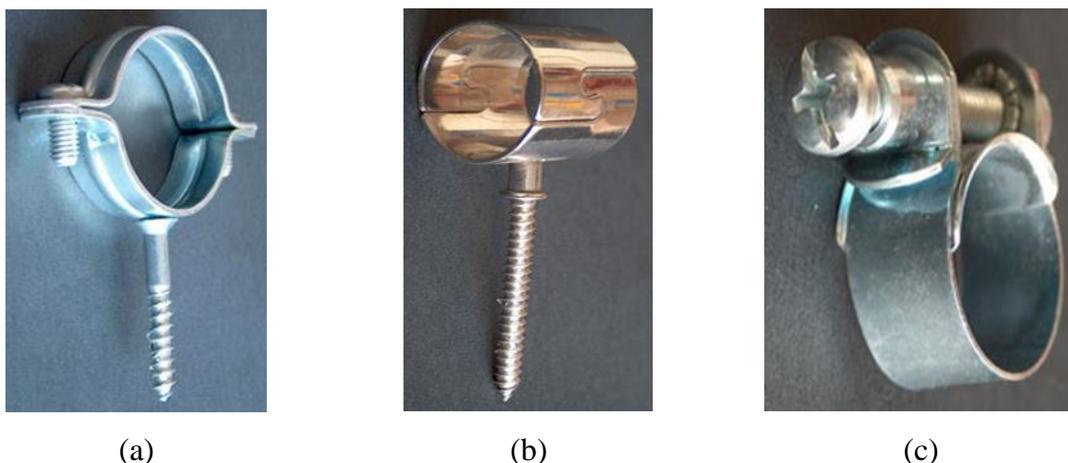


Figura 2 – Exemplos de abraçadeiras produzidas pela empresa MCM, nomeadamente das séries: (a) escápulas com parafuso[11]; (b) extra[12]; (c) gás[13]

2.3.2 Quantitativos de produção

No ano de 2017, o top 5 de vendas por tipo de abraçadeira é ilustrado na Figura 3, onde se pode verificar que a escápula com parafuso $\frac{3}{4}$ " 26 mm foi o produto mais produzido/vendido pela empresa.

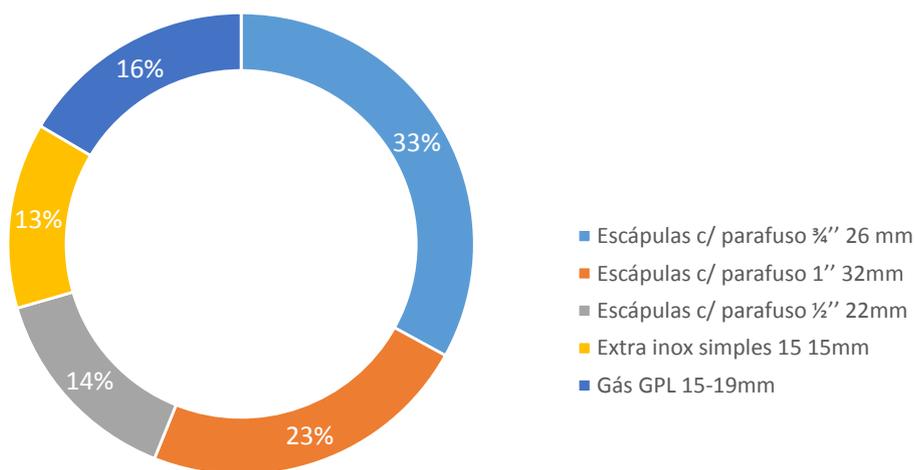


Figura 3 – Quantitativos de produção de abraçadeiras, pela empresa MCM no ano 2017.

A produção de uma abraçadeira compreende várias etapas, que diferem com o tipo de produto final pretendido. Por exemplo, as etapas de produção de uma escápula com parafuso não são as mesmas das de uma abraçadeira extra-inox, pois os métodos utilizados diferem.

Não sendo o enfoque deste trabalho o setor de produção da MCM, optou-se por descrever apenas o mais recorrente, que corresponde ao aplicado na produção de escápuas.

De uma forma simplista, o processo produtivo inicia-se após a receção da ordem de produção. Primeiro, o aço/liga metálica é cortado em tampas e fundos; os fundos correspondem à parte da abraçadeira onde é colocado o parafuso/porca, enquanto que as tampas consistem numa parte metálica onde é feita a estampagem/gravação do valor do diâmetro da peça (sendo este o que diferencia as várias abraçadeiras de uma mesma série). As tampas/fundos são posteriormente dobrados e os fundos seguem para a soldadura. As tampas, e os fundos após a etapa de soldadura, seguem para o processo de galvanização. Este processo é muito recorrente na indústria metalo-mecânica e visa proteger, através de um revestimento, as superfícies metálicas, minimizando a sua deterioração, quando exposto a vários fatores, que possibilitem o aparecimento de ferrugem e outros aspetos de corrosão.

Nota: este sistema de galvanização irá ser explicado mais detalhadamente no Capítulo 4.

Na penúltima etapa do processo produtivo, as tampas/fundos são roscados e aplicados os parafusos, que permitem a sua união. Este conjunto (tampa, fundo e parafuso) constitui a abraçadeira. Por fim, as abraçadeiras são embaladas (determinado quantitativo por embalagem) e expedidas para o cliente, de acordo com as especificações da nota de encomenda. Na Figura 4 ilustra-se um esquema do processo produtivo acima descrito.

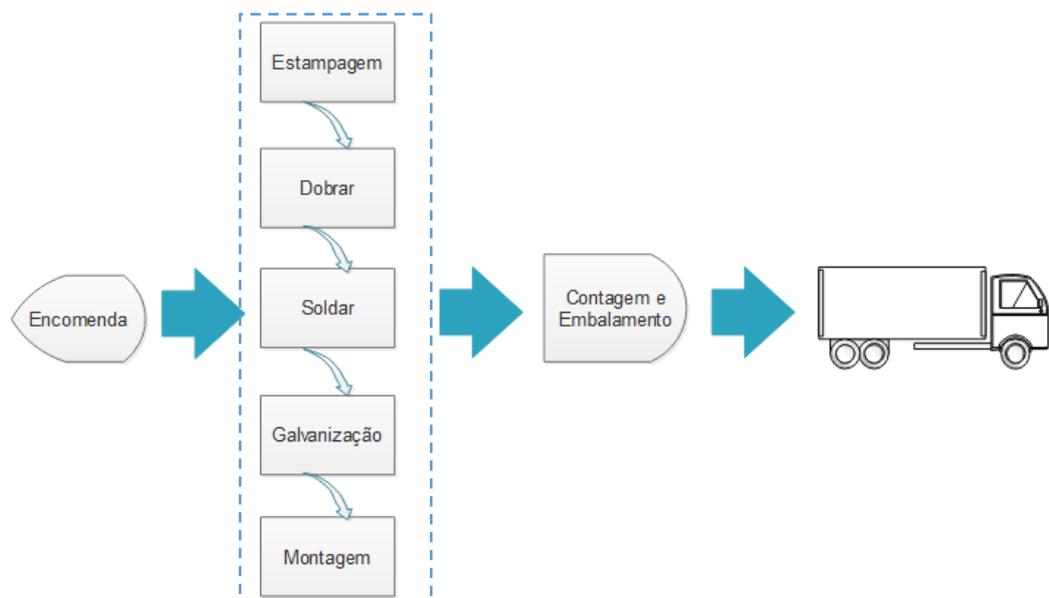


Figura 4 – Layout do processo de produção, de uma abraçadeira do tipo escápula, da empresa MCM.

2.4 Enquadramento legal em matéria ambiental

A reciclagem e o tratamento dos vários tipos de emissões (líquidas, gasosas e de resíduos sólidos) visam reduzir a contaminação ambiental e os consequentes impactes na saúde humana.

Para tal, o funcionamento e a produção das indústrias e suas instalações são definidas consoante a sua poluição, segundo a Diretiva nº 96/61/CE, do Conselho, de 24 de setembro onde é definido as atividades da Prevenção e Controlo Integrados da Poluição (PCIP) que contém estratégias de maneira a combater a poluição. Porém, estas instalações estão sujeitas à obtenção de uma licença ambiental autorizada e revogada por uma autoridade competente, que neste caso é a Agência Portuguesa do Ambiente (APA).

O setor da EA enquadra-se no Regime de Emissões Industriais (REI) reinvidicado pelo Decreto-Lei nº 127/2013, de 30 de Agosto, transpondo para o direito nacional das Emissões Industriais (DEI), revogando assim o Decreto-Lei nº 173/2008, de 26 de Agosto.

Em matéria de controlo de poluição das emissões líquidas, nomeadamente de águas residuais, a MCM possui uma ETARI compacta, a funcionar com regularidade e segundo os parâmetros legais ambientais previstos pela legislação Portuguesa e Europeia, da qual se elenca os documentos que constam na Tabela 1.

Tabela 1 – Legislação aplicada à ETARI[14]–[16]

Documento legal	Assunto
Lei nº 19/2014, de 14 de abril	Resíduos e efluentes
Lei nº 58/2005, de 29 de dezembro	Rejeição águas residuais
Decreto – Lei nº 198/2008, de 8 de outubro	
Portaria nº 1030/93, de 14 de outubro	Normas de descarga
Decreto – Lei nº 236/98, de 1 de agosto	

A Metalúrgica Cruz de Malta possui uma licença para a rejeição de águas residuais industriais provenientes das suas instalações – Licença Nº. 412/BHA/2006 -, que foi solicitada, à Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional do Norte (CCDRN), nos termos do Decreto – Lei nº. 236/98, de 1 de agosto e do Decreto-Lei nº.46/94, de 22 de fevereiro, revogado pela Lei nº 58/2005, de 29 de dezembro. O sistema de tratamento

implementado na entidade de acolhimento pretende eliminar os produtos poluentes de acordo com as normas em vigor (Anexo XVIII do Decreto - Lei 236/98 de 1 de agosto e portaria específica para o setor nº 1030/93, de 14 de outubro) em que terá um efluente que respeitará os valores limites de emissão fixados pela Agência Portuguesa do Ambiente (APA) e que se encontram na tabela seguinte.

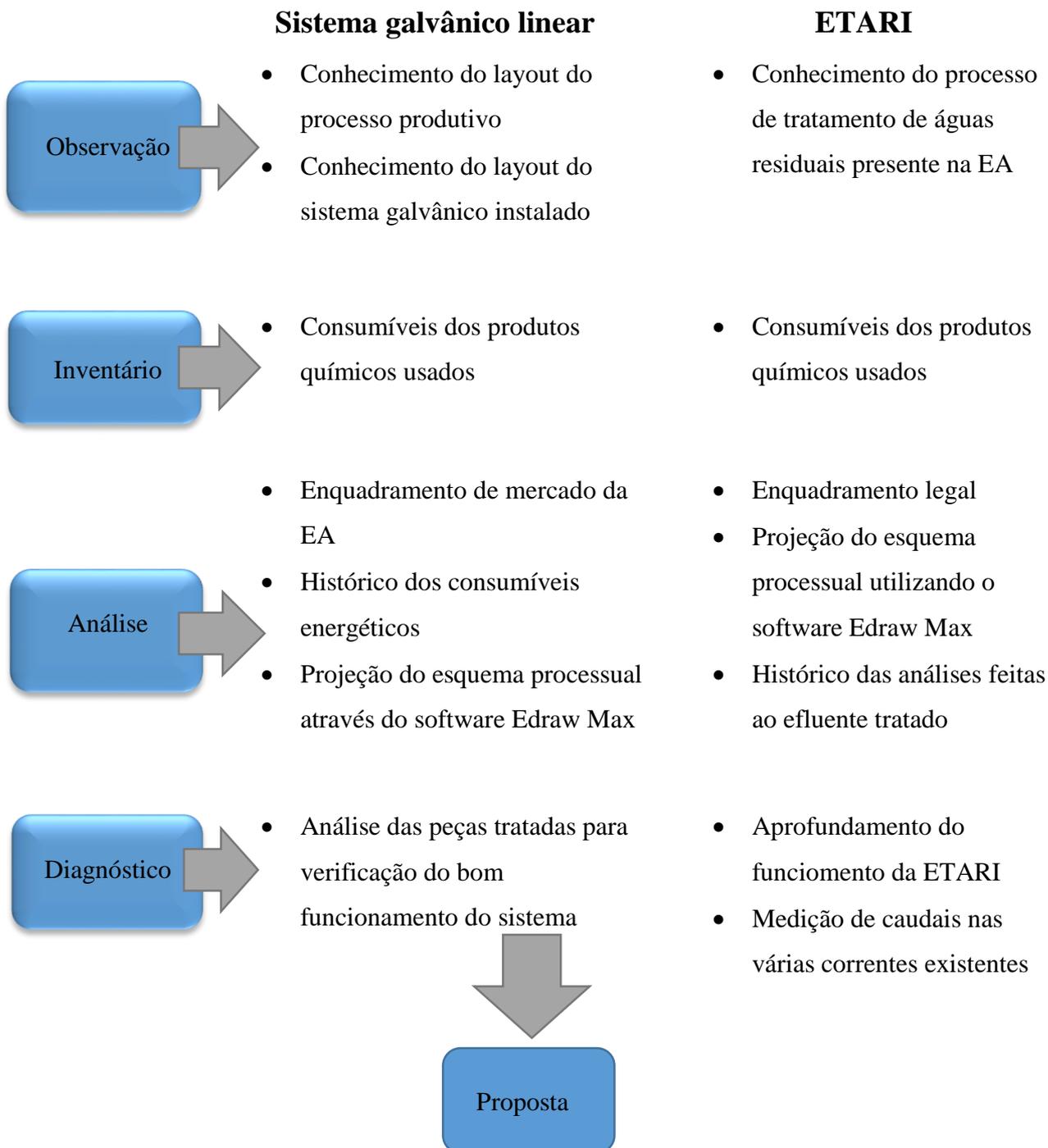
Tabela 2 – Valores Limite de Emissão de águas residuais que a MCM deve cumprir[15]

Parâmetros	Valores Limite de Emissão (VLE)
pH	6 – 9
Carência Química Oxigénio (CQO)	150 mg/L
Sólidos Suspensos Totais (SST)	60 mg/L
Óleos e Gorduras (O&G)	15 mg/L
Zinco	5,0 mg/L
Crómio (VI)	0,1 mg/L
Crómio Total	2,0 mg/L

Os metais utilizados na MCM (zinco e crómio) estão incluídos na lista II de famílias de grupo de substâncias do Anexo XIX do Decreto - Lei Nº 236/98, de 1 de agosto, conforme o Decreto – Lei nº 506/99, de 20 de novembro.

3 Metodologia

A metodologia de trabalho adotada neste estágio, com vista a atingir os objetivos definidos no Capítulo 1, consistiu nas etapas apresentadas no seguinte esquema:



- Alteração do esquema do sistema de galvanização linear
- Alteração do esquema da estação de tratamento de águas residuais industriais
- Obtenção de um equipamento para a análise mais periódica do efluente final

4 Sistema galvânico linear da MCM

4.1 Introdução

O sistema galvânico linear tem como objetivo impedir a deterioração das peças devido à oxidação, corrosão ou ataque de bactérias. Ele é constituído por várias etapas, sendo uma delas a eletrozincagem. Esta, por sua vez, consiste na aplicação de uma camada protetora de zinco, ou ligas de zinco, numa superfície de aço ou ferro, de modo a formar um revestimento resistente à corrosão do substrato metálico. O zinco pode ainda ser usado como ânodo de sacrifício, que corresponde a uma proteção oferecida pelo próprio zinco, em que este sofrerá corrosão em caso de dano da superfície do material, mantendo o aço intacto[17][18].

O método mais utilizado num processo galvânico é a galvanização por imersão a quente, utilizado pela empresa MCM, e é descrito com mais detalhe na secção seguinte. No entanto, existem outros processos, tais como zincagem por aspersão térmica e galvanização eletrolítica (a frio)[1].

4.2 Processo de galvanização de peças metálicas

O processo de galvanização de peças metálicas[1], [17]–[22] compreende às seguintes etapas:

- i. **Desengorduramento** – é um tratamento químico que antecede à decapagem ácida, e visa a remoção de impurezas tais como ferrugem, óleos, tintas e outros contaminantes superficiais, através do uso de desengordurantes. Estes podem ser químicos ou eletrolíticos, e encontram-se em banhos aquosos aplicados a quente, normalmente, numa gama de temperaturas 35-40 °C;
- ii. **Decapagem ácida** - as peças são mergulhadas num banho aquoso ácido (10% de ácido clorídrico), a frio, visando a remoção total dos óxidos presentes na superfície das peças. No final desta etapa as peças deverão ser lavadas, com água, de modo a neutralizar o seu pH;
- iii. **Fluxagem** - consiste na deposição de uma camada de cloreto de zinco e cloreto de amónia na superfície da peça. Com isto, remove-se a película de

óxido que se forma na superfície de aço altamente reativa após a decapagem e, deste modo, evita-se a oxidação da peça antes da eletrozincagem.

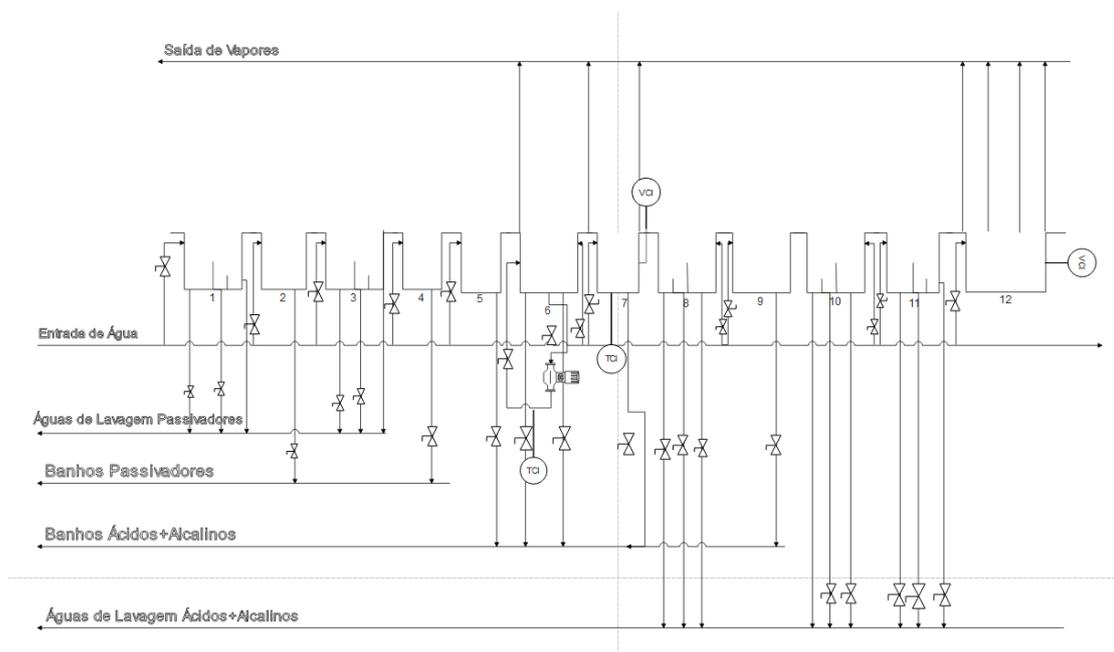
- iv. **Eletrozincagem ou “banho de zinco”** - utiliza-se uma solução com cerca de 98% de zinco com outros aditivos. As peças são imersas nesta solução e o zinco reage com o ferro do aço, formando uma série de camadas de ligas zinco-ferro, metalurgicamente ligadas com um revestimento uniforme. A espessura destas camadas é determinada pela massa do aço galvanizado. Para permitir esta formação de revestimento, as peças permanecem no banho até ser atingida a temperatura de fusão do zinco, i.e. uma temperatura entre 445-465°C.
- v. **Abrilhantamento e Arrefecimento** - Após o tratamento de eletrozincagem, as peças passam pela fase do passivador para ter o acabamento brilhante pretendido. Finalmente, as peças são transferidas para a sua última etapa que consiste no seu arrefecimento, este é feito recorrendo a uma centrifugadora a alta velocidade.

Nota: este processo de galvanização é abrangido pelas seguintes normas segundo o Instituto Português da Qualidade (IPQ) [23]:

- NP EN ISO 1461:2012 – Revestimentos de zinco por imersão a quente sobre produtos acabados de ferro e aço; especificações e métodos de ensaio;
- NP EN ISO 10684:2013 – Elementos de fixação; revestimentos por galvanização a quente;
- NP EN 10346:2015 – Galvanização por imersão em zinco quente de produtos planos de aço para conformação a frio;
- NP EN 10240:1998 – Revestimentos para proteção interior e/ou exterior de tubos de aço; especificações para os revestimentos de galvanização por imersão a quente em instalações automatizadas.

Para uma melhor perceção do processo de galvanização foi ilustrada a sequência das etapas na Figura 5, onde também se encontram representadas as correntes de entrada e de saída do processo, nomeadamente as correntes de entrada de água e as correntes de saída das águas de lavagem (passivadores, ácidos+alcalinos), dos banhos concentrados (passivadores, ácidos+alcalinos) e dos vapores produzidos na eletrozincagem e na etapa desengorduramento (químico e eletrolítico). Para a realização de algumas das etapas descritas anteriormente, existem tinas com soluções diluídas (tinas de lavagem) e com soluções concentradas (desengordurantes e decapantes). O processo contém também uma tina com passivador azul, que serve para dar o tom azulado à peça (contém crómio

trivalente[24], Cr(III)), e existe ainda um outro tipo de passivador, o amarelo (contém o crómio hexavalente, Cr(VI)), pouco utilizado, estando destinado a peças específicas.



Tina que contém: (1),(3),(8),(10),(11)- Águas de lavagem; (2)-Passivador azul; (4)-Passivador amarelo; (5)-Ativação; (6)-Desengordurante químico; (7)-Desengordurante eletrolítico anódico; (9)-Decapante ácido; (12)-Eletrozincagem

Figura 5 – Diagrama do processo galvanico da empresa MCM.

Sucintamente, o ciclo explicado anteriormente e ilustrado na figura anterior é o responsável pela adesão, fator fundamental para garantir a proteção e a resistência à corrosão. Para que ocorra uma adesão elevada, e ajudando a interpretar a figura anterior, deve ser implementado o seguinte procedimento e tendo-se assim uma melhor perceção do que está representado na Tina que contém: (1),(3),(8),(10),(11)- Águas de lavagem; (2)-Passivador azul; (4)-Passivador amarelo; (5)-Ativação; (6)-Desengordurante químico; (7)-Desengordurante eletrolítico anódico; (9)-Decapante ácido; (12)-Eletrozincagem

Figura 5 (sendo os números indicados em cada etapa correspondem à referência da tina na figura):

- i. Desengordurante químico (6)
- ii. Desengordurante eletrolítico anódico (7)
- iii. Lavagem (8)
- iv. Decapante ácido (9)
- v. Lavagem (10)

- vi. Eletrozincagem (12)
- vii. Lavagem (11)
- viii. Ativação do ácido nítrico 0.25-0.5% ou ácido sulfúrico 0.2-0.5% (5)
- ix. Passivador: azul ou amarelo (2, 4)
- x. Lavagem (3)
- xi. Lavagem (1)
- xii. Secagem

No caso aplicado pela EA, o passivador utilizado é o azul onde é usado ácido nítrico na etapa de ativação. A tina correspondente ao passivador amarelo (4) e a tina de lavagem (3) estão desativadas, pois como foi referido anteriormente este passivador é pouco utilizado. Todas as tinas utilizadas no processo de eletrozincagem tem as seguintes dimensões: 110 cm de altura e largura variável (consoante a etapa), sendo a altura de líquido em cada uma de 80 cm.

As tinas de lavagem possuem todas 150 cm de largura e contêm uma divisão interior. A água nelas existente tem que ser renovada constantemente durante o período de laboração, pelo que existe uma tubagem de entrada e uma saída. Em oposição, as restantes tinas não é acrescentada água no decorrer do processo, e não possuem tubagem de saída.

As águas residuais que são encaminhadas diretamente para a ETARI são águas provenientes das tinas de lavagem. Os efluentes líquidos provenientes dos banhos concentrados são direcionados para a ETARI e previamente armazenados num tanque próprio para depois serem reencaminhados de um modo doseado para determinados tanques para aí serem tratados. As etapas do tratamento dos efluentes líquidos será explicado mais pormenorizadamente no Capítulo 6 referente ao Diagnóstico do funcionamento da ETARI da MCM.

4.3 Correntes processuais e produtos químicos

No processo de galvanização usam-se vários produtos químicos, com vista a conseguir o melhor tratamento possível da superfície da peça metálica, bem como pode se agrupar os produtos químicos usados na MCM e as águas de lavagem correspondentes segundo as seguintes classes[25]:

- Efluentes crómicos – banhos de cromo em geral, passivadores e as suas águas de lavagem; As águas de lavagem estão constantemente a serem direcionadas para a ETARI ao longo do tempo de laboração para o tanque de redução crómica e os

passivadores são renovados após saturação e direcionados para o tanque de armazenamento de banhos concentrados crômicos. Os produtos químicos utilizados na MCM e que se englobam nesta classe de efluentes são:

- Imaconver ZL-492 – usado como passivador amarelo. É constituído por ácido crômico e contém anidrido crômico. Este passivador dá o tom e o acabamento acobreado às peças. Este produto é constituído por crómio hexavalente (Cr(VI)) e, por isso, tem de ser reduzido para crómio trivalente (Cr(III)) antes de ingressar na fase de neutralização, na ETARI ou destruído por acidificação;
- Passivador Az TRI 1240 – usado como passivador azul. Neste caso como é azul, produz um acabamento azul claro e brilhante nas superfícies de zinco eletrodepositado, apenas com uma só imersão. Após esta função, o efluente líquido gerado é enviado para a corrente de saída correspondente aos banhos passivadores.

- Efluentes cianídricos – banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, bório, certas soluções desengordurantes e as suas águas de lavagem; No caso da MCM, só existe banho de zinco e quando há uma redução de fluído no tanque devido à evaporação pois a tina onde este banho se encontra não tem corrente de saída, é acrescentado água e os produtos químicos necessários, para que este banho de zinco opere da melhor maneira, e esses produtos químicos são:
 - Zinco AC 2200 - usado na etapa eletrozincagem como base. Este produto consiste numa solução de zinco ligeiramente ácido, isento de amoníaco que substitui uma solução de zinco e cianetos, commumente usada nesta etapa, e com menores impactes ambientais. O “banho de zinco” onde este composto é usado atua com um pH de 4.6 ou 4.8.
 - Zinco AC – AB 2200 e Zinco AC – B 2200 – consistem em aditivos na etapa da eletrozincagem. O primeiro corresponde a um abrilhantador de manutenção usado para o brilho e garantir a penetração deste mesmo brilho; o segundo produto é usado em conjunto com o abrilhantador para corrigir e melhorar a estabilidade dos aditivos do processo do sistema;

- Efluentes gerais ácidos – soluções decapantes, soluções desoxidantes e as suas águas de lavagem; As águas de lavagem estão constantemente a serem direcionadas para a ETARI ao longo do tempo de laboração para o tanque de neutralização e os decapantes são renovados após saturação e direcionados para o tanque de armazenamento de banhos concentrados ácidos + alcalinos. Os produtos químicos envolvidos nesta classe de efluentes são:
 - Ácido Clorídrico (10%), com o registo REACH número 01-2119484862-27 é usado como decapante ácido. Serve para a remover totalmente os óxidos presentes na superfície das peças. É direcionado para a corrente de saída correspondente aos banhos ácidos+alcalinos;
 - Ácido Nítrico (33%) com o registo REACH número 01-2119487297-23 – usado como ativador. Serve para ativar o metal de maneira a que o passivador, quando passar à fase seguinte, consiga atuar e penetrar na peça, tendo assim o acabamento pretendido. O ativador segue pela corrente de saída dos banhos ácidos+alcalinos;

- Efluentes gerais alcalinos – desengordurantes químicos por imersão e eletrolíticos e as suas águas de lavagem. As águas de lavagem destes efluentes têm o mesmo destino das águas de lavagem provenientes dos efluentes gerais ácidos, bem como os desengordurantes são direcionados para o mesmo tanque de armazenamento referenciado no ponto anterior e os desengordurantes usados na MCM são:
 - PK – Clean 34/75 – é um desengordurante químico e, de acordo com a Directiva Europeia 2003/53/CE, tem uma composição isenta de derivados de nonilfenol, serve para eliminar a baixas temperaturas (35-40°C) a sujidade de difícil eliminação como os óleos e lubrificantes de estampagem. Contém uma mais-valia que é a ausência de complexantes fortes como o EDTA e assim, não se formam tantas espumas e o tratamento necessário aos efluentes industriais gerados é mais simples. Este composto contém soda cáustica, sódio metasilicato pentahidratado, álcool alcossilato e álcool etossilato. O efluente resultante da etapa onde o PK-Clean 34/75 é usado é encaminhado para a corrente de saída dos banhos ácidos+alcalinos;
 - PK – Clean 730 I consiste num desengordurante eletrolítico onde as peças são limpas eletroliticamente em fase anódica. Contém metasilicato de sódio

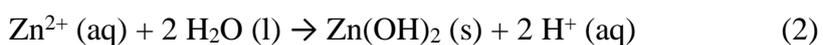
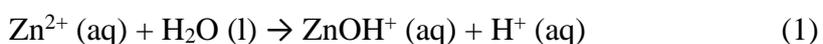
pentahidratado, soda cáustica e etilenodiaminotetraacetato de tetrassódio. O destino do efluente gerado na etapa onde este desengordurante é usado, é igual ao do anterior, i.e., para a corrente de saída correspondente aos banhos ácidos+alcalinos;

Quanto aos óleos tem de se avaliar as suas quantidades de descarga para definir se há necessidade de separá-los dos efluentes gerais, porém, neste caso, as suas quantidades são mínimas. Aquando das etapas do corte e da estampagem, há uma pequena quantidade de óleos que subsistem nas peças e que posteriormente serão removidos das mesmas na etapa de desengorduramento, daí seguem para a ETARI através das correntes de saída, proveniente das tinas de desengorduramento químico e eletrolítico, e que seguem para o tanque de armazenamento relativo aos banhos concentrados de ácidos+alcalinos. Dado que a quantidade de óleo que fica diluído nas tinas de desengorduramento é mínimo isso significa que não é preciso haver um tratamento diferente e separação dos efluentes gerais.

4.4 Caracterização de consumos

O ciclo completo do processo de galvanização demora cerca de uma hora e dez minutos. Normalmente, no banho de zinco é praticada uma tensão elétrica (ou diferença de potencial elétrico) de 5V (volts), mas quando este valor não é o suficiente e não se pretende adicionar mais base Zinco AC 2200, incrementa-se a tensão para 6V. Se a peça for constituída por ferro puro, como é o caso dos suportes de suspensão, aplica-se uma tensão elétrica de 7V para se obter uma peça nas condições pretendidas e sem qualquer falha nos acabamentos.

Durante o banho de zinco ocorrem várias reações na superfície da peça. Em ambientes aquosos e com um pH neutro, o zinco é dissolvido sendo que o catião de zinco (Zn^{2+}) reage com a água produzindo o catião de hidróxido de zinco ($ZnOH^+$). Por outro lado, a pH básico os catiões de zinco tornam-se insolúveis e precipitam-se sobre a peça metálica na forma de hidróxido de zinco ($Zn(OH)_2$) e óxido de zinco (ZnO), de acordo com as reações[26] seguintes.





Quanto aos consumos dos produtos químicos usados na galvanização, não há valores definidos pois são feitas adições empíricas e sem grande rigor, ou seja, não há uma medida certa da quantidade de produto que é adicionado ao processo.

Para este processo de galvanização funcionar é necessário que haja um fornecimento de energia e, como tal, é preciso haver um estudo para se conseguir diminuir o consumo energético e por consequência os custos de processo, sem influenciar o número de peças produzidas. Este estudo pode-se ver no tópico sobre a energia elétrica que será apresentado em seguida.

Energia elétrica

A única tipologia de energia consumida na empresa MCM é a elétrica. Esta pequena-média empresa (PME) não dispõe de contadores elétricos setoriais, existindo um único contador geral.

Neste trabalho, como foi mencionado no Capítulo 3, inventariou-se o consumo mensal de eletricidade na MCM desde ano 2015 até ao último mês em que o estágio decorreu. Este inventário baseou-se nas faturas emitidas pela empresa distribuidora de eletricidade. A partir destes valores calculou-se o consumo específico de energia elétrica, para uma determinada base temporal, de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Consumo específico de energia elétrica [kWh/peça]} = \frac{\text{Consumo de energia [kWh]}}{\text{N}^\circ \text{ de peças produzidas}} \quad (4)$$

O consumo específico mensal de energia elétrica entre os anos 2015 e 2018 encontram-se ilustrados na Figura 6.

Nesta figura observa-se que o consumo tanto mensal como anual de energia tem diminuído, havendo assim uma diminuição a nível de custos de energéticos mas sem influenciar a quantidade de peças tratadas, pelo contrário, ao longo dos anos aqui referidos o número de peças produzidas tem vindo a aumentar, tendo-se assim um consumo específico de energia elétrica favorável à empresa.

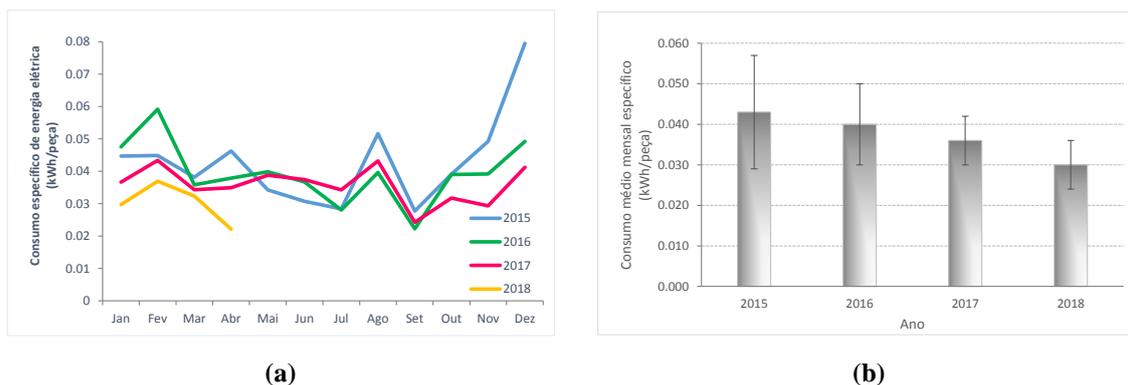


Figura 6 – Evolução temporal dos consumos da empresa MCM entre 2015 e 2018: (a) consumo específico da energia elétrica; (b) consumo médio mensal específico

Em novembro de 2017 foi adicionado um segundo compressor de ar mas com uma classe energética superior ao outro compressor já existente na EA. Esta alteração poderá ter contribuído para a diminuição do consumo médio mensal registado no ano 2018, i.e. cerca de 17% relativamente ao ano anterior (vide Anexo I).

4.5 Conclusões

Após o diagnóstico feito ao sistema de galvanização aplicado na EA, verificou-se que o método de proteção (das superfícies metálicas das peças) adotado é adequado, para garantir a melhor qualidade possível do produto final, pois analisando as peças que seguem para o cliente bem como o feedback dos clientes, pode-se afirmar a boa qualidade de produto tal como a satisfação do cliente. No entanto, e visando uma otimização do processo, foram identificados pontos que podem ser melhorados, como é o caso do doseamento dos produtos químicos usados no processo. Se o doseamento for realizado de forma automatizada, com base em valores de parâmetros de controlo com monitorização contínua (*online*), será possível reduzir os custos mensais/anuais da empresa. Além de se poupar neste recursos, também poderá ver-se reduzidos os quantitativos de efluentes líquidos a tratar na ETARI.

Outro aspeto que pode ser alterado é a remoção das duas tinas desativadas correspondentes ao passivador amarelo e à respetiva água de lavagem, pois assim haver uma diminuição significativa a nível do espaço utilizado para este processo de tratamento e, também por consequência terá se uma maior área para armazenar os produtos químicos ou para a colocação de uma nova máquina para a fabricação de abraçadeiras. No entanto, isso acarreta custos elevados para alterar toda a disposição do equipamento envolvente do processo de eletrozincagem e que pode não ser o mais favorável à EA neste momento.

Verificou-se também que com a instalação de um segundo compressor de ar houve um decréscimo dos consumos energéticos em 17% em comparação ao ano 2017, o que prova que se conseguiu otimizar fazendo com que se aumentasse a produção das peças e diminuísse os consumos energéticos, por consequência, os custos envolvidos neste processo sendo assim foi uma alteração favorável à empresa aqui retratada.

5 Processos de remoção de crómio hexavalente das águas residuais

5.1 Introdução

As ETARI têm como objetivo tratar as águas residuais industriais, de modo a descartá-las para coletores municipais ou no ambiente (domínio hídrico ou solo). O grau de tratamento a que a água residual deverá ser sujeita, depende dos valores (dos vários parâmetros de qualidade da água) definidos na licença ambiental, ou dos estipulados pela legislação em vigor (Decreto-Lei nº 236/94), ou ainda do estabelecido no contrato com a empresa de recolha e tratamento de águas residuais. Nos primeiros dois casos, a indústria descarta a água residual tratada no domínio hídrico ou no solo, e no segundo caso no coletor municipal.

A remoção dos poluentes de uma água residual poderá requerer alguns processos de tratamento tais como: físicos, químicos e biológicos. Depende da tratabilidade que se pretende obter bem como da contaminação do efluente industrial inicial, o sistema de tratamento poderá ser mais ou menos complexo[27].

As águas residuais provenientes do processo de galvanização da MCM são tratadas numa ETARI da empresa e posteriormente descarregadas no solo. As diversas etapas do tratamento são descritas no subcapítulo 6.2. Todavia, atendendo à especificidade das águas residuais desta empresa, nomeadamente o elevado teor de crómio, considerou-se pertinente explorar a química associada aos compostos de crómio, bem como os processos de tratamento disponíveis no mercado, de modo a avaliar e compreender, posteriormente, os instalados na ETARI da MCM.

5.2 Processos existentes no mercado

Muitos poluentes orgânicos e inorgânicos (e.g. metais) constituem um problema pois quando não são biodegradáveis, podem ser bioacumulados, por exemplo nos alimentos, e com isso desencadear distúrbios nos vários seres vivos. O crómio é um exemplo desses poluentes.

Este elemento químico pertencente aos metais de transição, como tal, pode ter vários estados de oxidação[28][29] desde o -2 ao +6, porém só o Cr(III) e Cr(VI) é que são as formas mais estáveis no ambiente. Em soluções aquosas, as espécies de Cr(VI) mais comuns[30][31] são o ião dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), ião cromato (CrO_4^{2-}), ácido crómico

(H_2CrO_4) e o hidrogenocromato (HCrO_4^-)[32]. Porém, a sua distribuição relativa depende do pH da solução, da concentração do crómio hexavalente e do potencial de oxidação-redução.

O corpo humano contém cerca de 0,03 ppm de crómio[33], sendo o Cr(III) um elemento essencial para o ser humano, pois contribui para o fator de tolerância necessário de glicose para a regulação da insulina no metabolismo, e a sua toxicidade é pouco provável, quando consumido através dos alimentos e da água potável. No entanto, o crómio hexavalente tem um impacto completamente oposto na saúde e no meio ambiente, por isso é considerado um composto perigoso e até cancerígeno, segundo A1040 da lista das características perigosas da convenção de Basileia[34].

Na saúde, os efeitos causados pela exposição ao Cr(VI) inclui diarreia, hemorragias intestinais e no estômago, danos no fígado e rins e, no pior dos casos, originar cancro. A sua dose letal é de aproximadamente 1-2 g e, por isso, na maioria dos países a concentração de crómio hexavalente é severamente restrita e, de acordo, com as diretrizes da APA estabelece um limite de legal nas águas residuais, potável e industriais de 0,1, 0,05 e 0,25 mg/L[14], [35], respetivamente.

O crómio é usado, por exemplo, na indústria como a metalúrgica e a galvanoplastia. Ele tem propriedades que ajudam a aumentar a resistência à corrosão, à mudança de cor da peça ou a dar um certo brilho metálico, daí ser frequentemente usado como passivador[36].

A título de curiosidade, as abraçadeiras para a construção civil, não tem havido objeção ao uso de crómio hexavalente na sua produção, mas no caso da indústria automóvel, é extritamente proibido usar-se este composto.

Como o crómio hexavalente apresenta uma grande toxicidade foi necessário desenvolver vários processos físico-químicos visando a sua redução. São vários os processos[37][38][39] para reduzir o crómio hexavalente, tais como: precipitação, filtração, oxidação-redução, osmose inversa, eletroquímica, permuta iónica, dessalinização, adsorção (e.g., carbono ativado, compósito cerâmico, nano-fibras de carbono), etc.

O sucesso de alguns dos processos elencados anteriormente passa por selecionar o pH de operação adequado, visto que o crómio em solução (aquosa) pode encontra-se sob diversas formas, umas mais estáveis do que outras. Na Figura 7 ilustra-se o diagrama de potencial de redução (Eh) em função do pH para crómio.

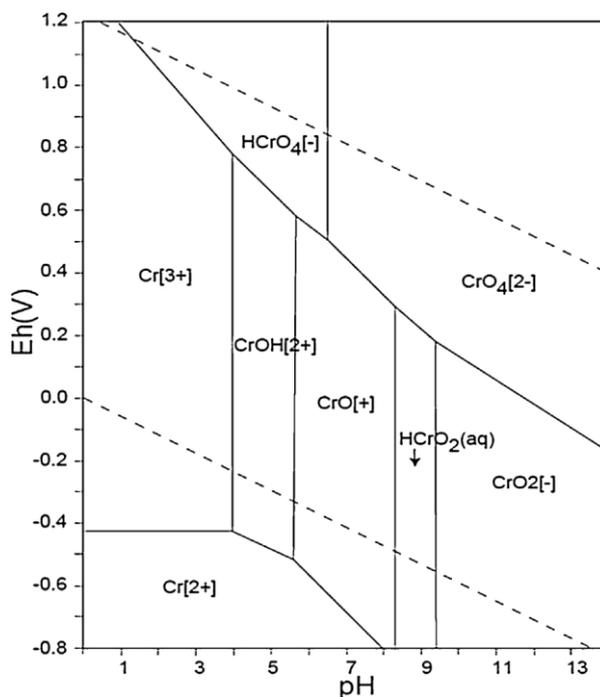


Figura 7 – Diagrama de Eh vs pH do crómio[32][40]

Neste diagrama é demonstrado a estabilidade do Cr(III) e do Cr(VI) bem como a importância do pH para a reação de oxidação-redução do crómio. Quanto maior o potencial de redução (Eh) mais as espécies oxidantes são favorecidas e vice-versa.

Entre o pH 1 e 6, as espécies aniónicas são estáveis a um alto potencial de redução, contudo com a diminuição deste, o equilíbrio do HCrO_4^- existe com o crómio trivalente a um pH entre 1 e 4.

As diferentes espécies do Cr(VI) referidas anteriormente as suas zonas predominantes variam consoante o pH como se pode ver na figura seguinte.

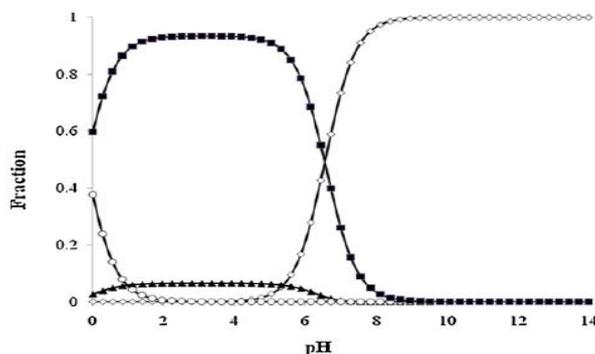


Figura 8 – Zonas predominantes das diferentes espécies de Cr (VI) (◊) H_2CrO_4 (◇) CrO_4^{2-} (▪) HCrO_4^- (Δ) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (fonte: [41]).

Como a solubilidade do crómio hexavalente é alta para vários valores de pH, é possível removê-lo da água através da sua redução para uma espécie menos solúvel (Cr^{3+}). A redução do Cr(VI) a Cr(III) ocorre na gama de pH baixos, entre 1 e 3.

De seguida, apresentam-se alguns exemplos e breve descrição de processos que se pode aplicar para a redução do crómio hexavalente e a sua recuperação.

5.2.1 Reação de oxidação-redução seguida de precipitação

A redução do Cr(VI) a Cr(III) seguindo-se a precipitação deste último, constitui um processo muito comum de remoção de crómio de soluções aquosas. Para este efeito, e numa primeira fase, é aplicado um agente de redução, sendo normalmente utilizado o metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), o sulfato de ferro (FeSO_4) ou o dióxido de enxofre (SO_2). O pH do meio reacional deve encontrar-se na gama de 1 a 3. Karale *et al.* (2007) [42] testaram o desempenho destes dois redutores, a diferentes pH ácidos, na remoção do Cr(VI); os resultados encontram-se na Figura 9.

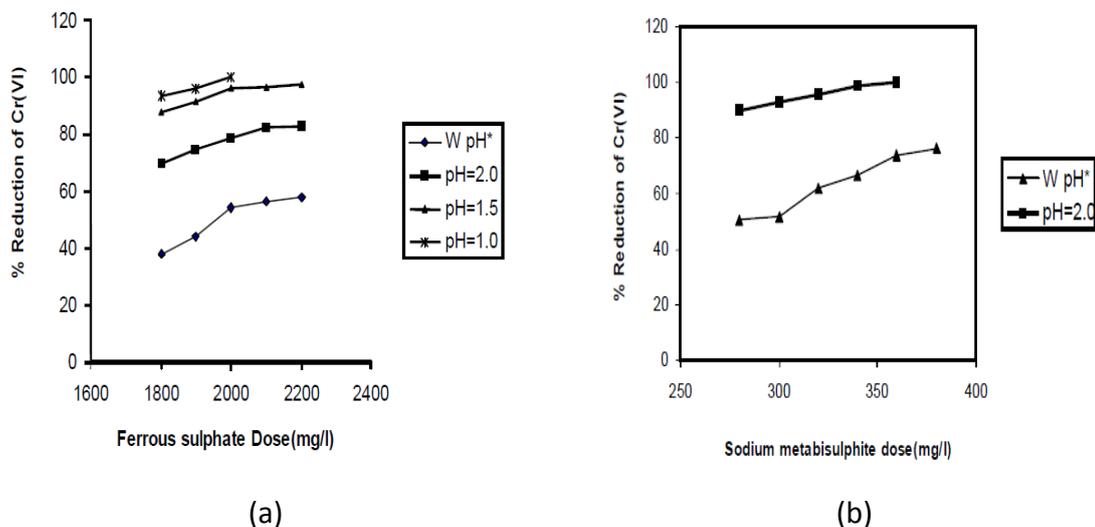


Figura 9 – Efeito do agente de redução e do pH na redução do Cr(VI): (a) Sulfato de ferro, (b) Metabissulfito de sódio (fonte: [42]).

Na Figura 9 observa-se que se a reação redox do Cr(VI) ocorrer sem adição de ácido para diminuir o pH da solução reacional, a remoção deste composto é pouco significativa, quando comparada com condições em que o pH é muito ácido. Comparando os dois agentes de redução, verifica-se que o metabissulfito de sódio é mais eficiente do que o sulfato de ferro. Para garantir uma remoção elevada com este último, são necessárias doses de reagente mais elevadas (da ordem dos 2000 mg/L), do que com o $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, e pH mais baixos; o que

implica uma maior quantidade de compostos químicos usados no processo e, por consequência, um maior custo e um maior tempo de operação de redução.

Numa segunda fase, o crômio trivalente é precipitado da solução, através de um incremento do pH, por exemplo, adicionando hidróxido de sódio (NaOH). O efeito que uma base tem na redução do Cr (III) pode observar-se na Figura 10.

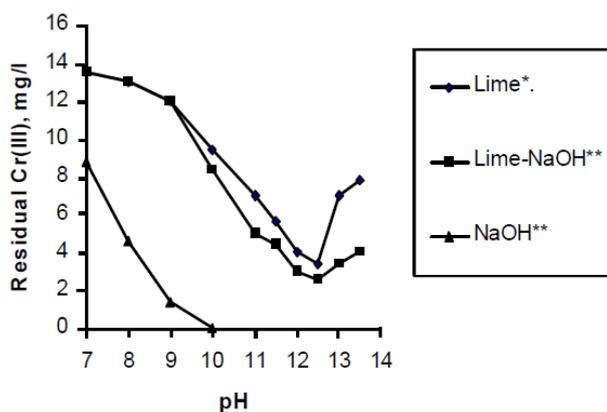


Figura 10 – Efeito do pH na precipitação do crômio, usando diferentes bases (fonte: [42]).

Na figura anterior observa-se que à medida que o pH aumenta (na região alcalina), a concentração de Cr (III) em solução diminuiu. Quando é usado o NaOH, a partir do pH 10 deixa que haver Cr(III) em solução. Por outro lado, quando é usada cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ou uma mistura de cal e NaOH, observa-se uma redução de Cr(III) em solução até pH=12, mas nunca se atinge uma remoção completa deste metal.

Uma desvantagem associada a este tratamento é a formação de lama, oriunda do processo de precipitação, que tem implícitas dificuldades de manuseamento, transporte e tratamento, e naturalmente os custos.

5.2.2 Eletroquímica redução-precipitação (eletrocoagulação)

Com vista a contornar algumas das desvantagens do processo de tratamento apresentado anteriormente (e.g. elevado consumo de reagentes e produção de elevado volume de lamas gerado), alguns investigadores[41], [43] têm desenvolvido novas técnicas alternativas de tratamento, como é o caso da eletroquímica redução-precipitação, onde tanto a redução como a precipitação ocorre numa única etapa, sem a adição de qualquer químico. Trata-se de uma opção de tratamento mais versátil e com maior compatibilidade ambiental, que permite tratar líquidos, gases e sólidos. Neste método, o principal reagente é o eletrão, o que é considerado um “reagente limpo”.

Esta tipologia de tratamento é também denominada de eletrocoagulação, e na Figura 11 pode observar-se um esquema do seu funcionamento.

No reator, existe um cátodo e um ânodo em que este último é dissolvido e sendo o eletrodo de sacrifício, geralmente é de alumínio (Al) ou ferro (Fe). Através do fornecimento de energia há a destabilização dos agentes de carga de modo a neutralizar a carga dos poluentes presentes na solução aquosa e a coagulação dos contaminantes. É considerada uma tecnologia limpa, do ponto de vista ambiental[44].

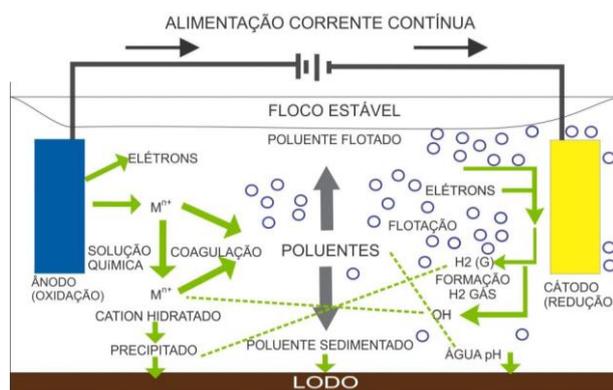
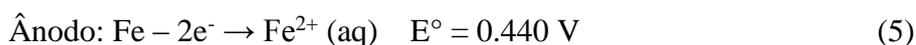


Figura 11 – Esquema do que ocorre na eletrocoagulação (fonte: [45]).

Este processo assemelha-se à coagulação química com sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), porém a lama na eletrocoagulação terá menos água, maior resistência à desagregação e, por fim, não é adicionada nenhum sal metálico ou polímero. Contudo, em algumas situações, para melhorar a eficiência do processo, são usados efetivamente compostos químicos. A natureza (química) do eletrodo de sacrifício é uma das variáveis do processo que influencia a eficiência do mesmo. Nos subcapítulos seguintes apresentam-se alguns tipos de eletrodos e respectivas especificidades.

5.2.2.1 Eléttodos de ferro

Quando o eletrodo de sacrifício é de ferro, as reações redox envolvidas nos ânodo e cátodo são:



A equação geral da reação que ocorre na solução aquosa para reduzir o Cr(VI) para Cr(III) usando o Fe(II) é a seguinte[43]:



Onde as diferentes espécies hidrolisadas/hidroxiladas dependem do pH da solução e, por isso, os seus valores de valência variam, $a=0-2$, $b=0-4$, $c=0-4$, $m=4-(b+3c)$ e $n=(b+3c+2m)-a$ [43].

A redução do Cr(VI) usando um eléctrodo de ferro com valência zero (Fe^0) procede da seguinte forma:



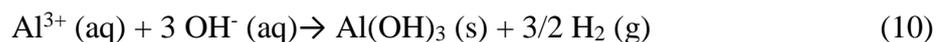
Assim, a eletroquímica redução-precipitação pode ser usada para reduzir a concentração do crómio hexavalente através do uso de um eléctrodo de aço leve e numa só etapa. O tempo de residência de lama nos equipamentos deste processo deve ser alto, de maneira, a que a lama seja menos tóxica. Quanto à relação estequiométrica, é baixa quando a redução do Cr(VI) é feita por Fe (II)/ Fe^0 e quando há depósitos de eléctrodo, há diminuição da redução do Cr(VI) por Fe^0 e o aumento da relação estequiométrica total de Fe (II)/Cr (III). A relação estequiométrica é afetada pela densidade da corrente celular e a concentração inicial do crómio hexavalente e, por consequência, o aumento do tempo de tratamento. Na eletrocoagulação as cargas das partículas são destabilizadas e deste modo ocorre a coagulação e a sua sedimentação. No entanto, acidificando a água residual a tratar (através da adição de um ácido) por este processo eletroquímico, consegue-se a precipitação do crómio. Este processo designa-se por eletrodissolução. Neste processo o ferro ionizado reage diretamente com o Cr(VI) reduzindo, ou seja, os iões de ferro (II) são libertados na solução aquosa através da oxidação do eléctrodo e estes iões tornam-se agentes redutores do Cr(VI), tendo-se assim a equação geral da reação que ocorre:



A principal diferença entre a eletrocoagulação e a eletrodissolução é o pH da solução. Assim, quando se usam eléctrodos de ferro a remoção de crómio hexavalente pode dar-se à custa da sua oxidação direta pelo Ferro (II), caso o pH da solução seja ácido, enquanto na eletrocoagulação a remoção de crómio hexavalente dá-se à custa da destabilização das cargas através do fornecimento de energia sem a acidificação da água residual. O controlo do pH no primeiro caso é fundamental, pois afetará a solubilidade do Fe(III).

5.2.2.2 *Eléttodos de alumínio*

Quando são usados eléctrodos de alumínio, o ânodo de alumínio serve para produzir catiões de alumínio de maneira a formar espécies hidroxiladas e assim os poluentes presentes na solução aquosa são destabilizados e adsorvidos pelo óxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$). A reação geral deste processo é[41]:



Contudo, o processo de eletrocoagulação com eléctrodos de alumínio não é o mais eficaz para a remoção do Cr(VI) das águas residuais, pois remove menos crómio hexavalente do que o eléctrodo de ferro, e é necessário uma maior quantidade de dose de coagulante de alumínio do que ferro para remover a mesma quantidade de crómio hexavalente[41].

Na Tabela 3 encontram-se compilados os valores das variáveis processuais deste processo quando são usados eléctrodos à base de ferro e alumínio, e respectivas eficiências na remoção de Cr(VI) de soluções aquosas.

Tabela 3 - Eficiência e valores das variáveis processuais do processo de eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio, visando a remoção de Cr(VI) (adaptado de [41])

Material do eletrodo	Corrente/ Voltagem	Taxa de fluxo/capacidade do reator	Eficiência do tratamento	Tipo de reator e conexão
Ferro-aço inoxidável	0,5 A	1000 ml	100%	Batch monopolar
Aço de ferro	0,5-0,2 A e 1-3 A	1200 ml	100%	Batch bipolar
Aço inoxidável	3,5-6,5 A	1800 ml	>90%	Batch sem conexão específica
Haste de aço	10 - 62 A cm ⁻²	2000 ml	≈100%	Batch monopolar
Pratos de alumínio	0-10 A, 10-24 V	540 ml	91,5%	Batch monopolar
Fe-Al	50 - 200 A m ⁻²	200 ml	100%	Semi-batch monopolar
Fe/Al aço inoxidável	50 A m ⁻²	500 ml	39-99%	Batch monopolar
Fe-Fe, Al-Al, Pt/Ti/Fe, Pt/Ti/Al	1 A m ⁻²	900 ml	<0,5 mg L ⁻¹	Batch monopolar

Analisando a Tabela 3, os eletrodos de ferro e de aço são os mais viáveis no processo de eletrocoagulação visando a redução de Cr (VI), usando um reator batch com diferentes conexões. Ao usar um eletrodo de aço de ferro, a taxa de fluxo a tratar é maior (1200 ml) do que quando se utilizada um eletrodo de aço inoxidável (1000 ml) porém ambos têm uma eficiência de 100%.

Ao utilizar o eletrodo de ferro-alumínio, apesar de ter uma eficiência de 100%, a sua capacidade de tratamento é muito inferior (200 ml) e é usado um reator semi-batch.

5.2.2.3 Outros elétrodos

Há outros tipos de elétrodos, alternativos aos de ferro e alumínio, que podem ser usados na redução do Cr(VI) através de processos eletroquímicos, tais como o carbono e grafite, polímeros condutores e o cobre.

O carbono e a grafite são uma ótima alternativa [41] para as técnicas atuais de eletroquímica e tem as seguintes vantagens: uma elevada razão entre superfície-volume, pouca reatividade na gama das condições necessárias para o processo ocorrer, tem um baixo custo e fácil manuseamento. No processo usando elétrodos de carbono e grafite recorre-se a elétrodos de carbono vítreo reticulado (RVC) e são afetados pela potência utilizada, pH da solução, concentração inicial do Cr(VI), a porosidade do eletrodo e a taxa do fluxo do eletrólito.

Os polímeros condutores são uma ótima alternativa para os elétrodos de RVC, um exemplo destes polímeros é a polianilina (PANI).

Quanto ao cobre apresenta propriedades como alta eficiência condutora e um alto controlo de reação por transferência de massa.

Os valores comparativos entre os diferentes elétrodos aqui referidos, serão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros comparativos de diversos tipos de elétrodos usados na eletrocoagulação para remoção de Cr(VI) (fonte: [41]).

Material do eletrodo	Corrente/Voltagem	Taxa de fluxo/capacidade do reator	Eficiência do tratamento	Tipo de reator e conexão
RVC e Ti/TiO ₂	0.7 V	80 mL min ⁻¹	70-100%	Contínuo monopolar
RuO ₂ (ADE)				
RVC e Ti/TiO ₂	1,6-4,6 A	0,33-0,09 m s ⁻¹	>99%	Contínuo com conexão não específica
RuO ₂ (ADE)				
RVC e RVC/PANI modificado	30 mA	0,013-0,27 m s ⁻¹	100%	Contínuo com conexão não específica
Malha de cobre	2 V	18,9 L min ⁻¹	>99%	Contínuo monopolar

RVC - carbono vítreo reticulado; PANI - polianilina; ADE – ânodos dimensionalmente estáveis;

Analisando a Tabela 4 verifica-se que os polímeros condutores (RVC e RVC/PANI modificado) são os elétrodos mais eficazes na redução do Cr(VI), com eficiência de tratamento de 100%.

Em alternativa aos processos eletroquímicos, apresentados anteriormente, usados na remoção de Cr(VI), existem os processos de sorção. No subcapítulo seguinte apresenta-se alguma informação relativa a uma subfamília deste últimos, a biossorção.

5.2.3 Biossorção seguida de floculação/precipitação

A biossorção é um processo amigo do ambiente, usado no tratamento de efluentes industriais com metais, onde o sorvente saturado é substituído por outro sorvente ou reutilizável através da dessorção do metal[46][47] [48][49]. Neste processo são usados como sorventes certos tipos de biomassa, como o café, de maneira a permitir que os iões metálicos presentes em soluções aquosas possam ser concentrados na biomassa selecionada para o procedimento da biossorção.

A remoção do Cr(VI) pode ser feita por adsorção usando resinas de troca iónica ou carvão ativado granular. Porém, este processo de adsorção é mais caro do que o eletroquímico, pois os sorventes devem ser reciclados, o que aumenta o custo do processo e, por vezes, inconvenientes, tais como exigir uma grande quantidade de resinas e elevadas concentrações de resíduos salinos no caso da permuta iónica, e a regeneração do carvão ativado granular em larga escala não tem uma relação eficiência/preço favorável, não sendo assim viável usar este sorvente quando se tem uma água residual em grande quantidade para tratamento. Com vista a reduzir estes custos de processo e de regeneração de sorventes, são vários os estudos (e.g. Quintelas (2007) [49], Metais, Biossorção e Resíduos (2006) [47]) que se encontram na literatura científica que visam testar diferentes tipos de biomassa para usar como sorvente.

Uma das desvantagens deste processo é que a quantidade de material necessária e a sua homogeneidade; em materiais preparados a partir de biomassa, não é possível garantir a todo o momento a sua homogeneidade.

Liu *et al.* (2016)[46] testaram, com sucesso, “exhausted coffee” (subproduto agrícola resultante da produção de café solúvel) como sorvente na remoção do Cr(VI) de águas residuais da indústria de galvanização. Na Figura 12 ilustra-se a instalação experimental de biossorção usada neste estudo.

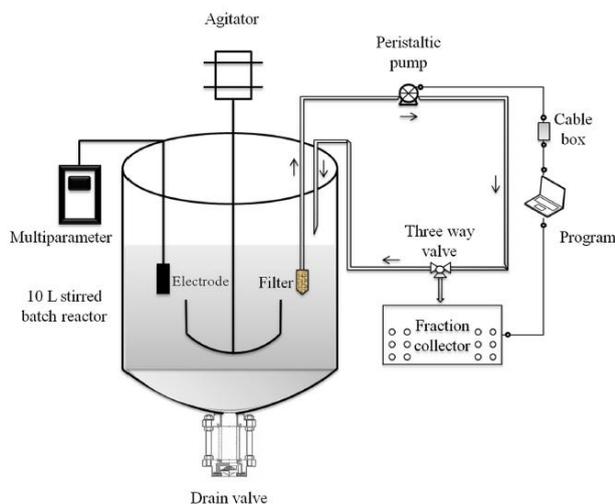


Figura 12 – Instalação experimental de bio-sorção usada por Liu et al. (2016) (fonte: [46])

A tecnologia proposta não se limita ao processo de bio-sorção (1ª etapa de tratamento), como ilustra a Figura 13. O efluente, após ser submetido a este processo de sorção, passa para uma segunda etapa de tratamento, correspondente a uma floculação/precipitação, enquanto os metais e o “exhausted coffee” são expelidos pela base do tanque da bio-sorção. Na segunda etapa do tratamento é adicionado o hidróxido de sódio como floculante e, no fim, desta fase segue para a filtração donde sai o efluente tratado, e pela base do tanque, as lamas [46], [50]. Este processo é monitorizado através da correlação entre os valores condutividade e de pH e concentração de crómio em vários estados de oxidação.

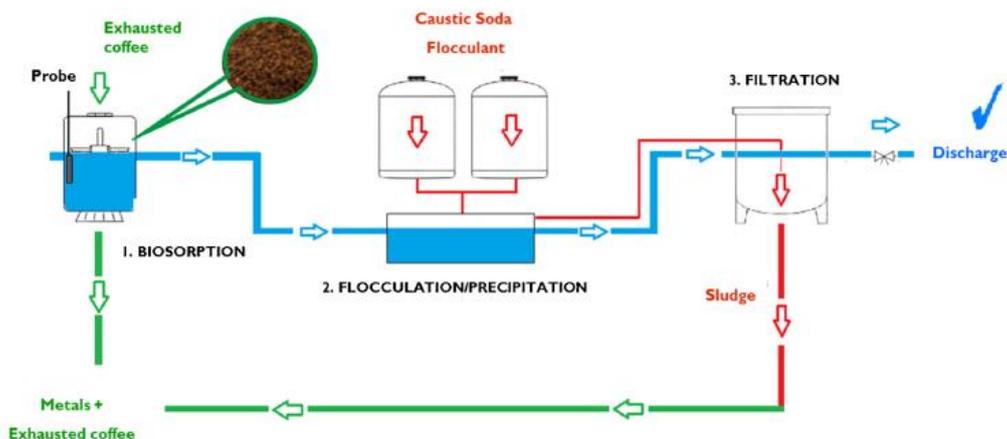


Figura 13 – Tecnologia proposta para remoção do Cr(VI) das águas residuais provenientes da galvanização usando a bio-sorção usada por Liu et al. (2016) (fonte: [46]).

Como foi referido anteriormente, a biossorção é amiga do ambiente e também é menos dispendiosa do que outros processos químicos ou eletroquímicos, no entanto, a sua eficiência pode não ser a melhor em comparação com outros métodos para a remoção do crómio hexavalente, como se pode verificar nos estudos apresentados em seguida.

Demir e Arisoy (2007) [51] e Quintelas (2007) [49] foram apresentados a comparação da remoção do Cr (VI) usando como sorvente a bactéria *Bacillus thuringiensis* e outro usando uma resina de troca iónica. Analisando os dados, o custo por litro relativo à remoção do Cr (VI) utilizando a troca iónica é de 0,24€ com uma eficiência de 99,68% enquanto na utilização da bactéria o custo por litro é de 0,14€ com uma eficiência de 59,3%. Daí conclui-se que apesar do valor de custo por litro e a eficiência ser mais alta quando se utiliza uma técnica de remoção química, ao se usar uma remoção biológica o impacto ambiental e para a saúde humana será menor e daí as empresas deviam ter preferência por método de biossorção em detrimento de um método químico.

5.3 Análise comparativa dos processos de remoção de Cr(VI)

Neste subcapítulo pretende compilar-se as vantagens e desvantagens associadas aos processos de remoção de crómio hexavalente. Assim, na tabela 5 encontra-se essa informação referente aos processos apresentados anteriormente, mas também a outros que não foram abordados.

Analisando os processos e as técnicas apresentados (vide Tabela 5), verifica-se a maioria das desvantagens reside nos elevados custos operacionais e de capital ou a eliminação da lama metálica residual, daí tem que se ter como base no licenciamento ambiental os documentos de referência sobre as Melhores Técnicas Disponíveis (MTD), (BREF). Porém, considera-se que a adsorção é o processo mais eficaz e economicamente viável para remover metais pesados da água contaminada, especialmente se for aplicado adsorventes de baixo custo e alta eficiência[52].

Tabela 5 – Vantagens e desvantagens de vários processos de remoção do Cr(VI) (fonte: [37][49])

Processo	Técnica	Vantagem	Desvantagem
Adsorção	Carbono ativado	Adsorvente mais eficaz de adsorção; Elevada capacidade e taxa de adsorção; Sorbente poroso.	Depende do carbono usado; É não-seletivo; Grande custo de reativação.
	Quitosana	Polímero natural; Elevada eficácia e seletividade na detoxificação das soluções.	Sorbente não-poroso; Depende do pH.
	Biosorventes	Baixo custo; Regeneração do biosorvente; Menor produção de lama biológico;	Necessita de uma grande quantidade de biosorvente; Sensível às diferentes condições de operação como o pH.
Filtração	Membrana inorgânica	Elevada estabilidade química.	Elevado custo.
	Membrana Polimérica	Necessita de pouco espaço.	Pouca estabilidade química e térmica.
	Membrana líquida	Elevada seletividade; Não há formação de lama.	Elevado custo; Concentração da alimentação deve ser monitorizada rigorosamente.
Eletroquímico	Precipitação Eletroquímica	Não é necessário a adição de reagentes químicos; Elevada seletividade; Baixo custo.	Produção de lama.

No processo aplicado na MCM ocorre uma reação oxidação-redução seguido por precipitação[53] e foi instalado e projetado pela Braitepe – Sociedade Técnica de Produtos e Equipamentos Lda, no entanto, há outras empresas a desenvolver esta técnica e a projetar/instalar nas empresas, é o caso da Yokogawa Electric Coporation e da Sensorex[54]. Dado que a redução do crómio hexavalente ocorre num gama baixa de pH [1-3], o pH aplicado na EA é de cerca de 2,6.

6 Diagnóstico do funcionamento da ETARI da MCM

A Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) da MCM, Lda. visa a eliminar todos os poluentes provenientes do setor de acabamentos de superfícies, arrastados nas águas de lavagem, bem como o tratamento dos banhos concentrados, uma vez chegados ao fim da sua vida útil de operação. Na ETARI não é tratada a água residual das instalações sanitárias da empresa.

Neste capítulo apresenta-se as várias etapas de tratamento a que a água residual industrial é submetida (Subcapítulo 6.1), assim como são apresentados e discutidos os dados relativos à caracterização do funcionamento da ETARI (Subcapítulo 6.2).

6.1 Processos de tratamento

Atendendo a que no processo produtivo de certas peças é utilizado um passivador amarelo, que contém Cr(VI), é necessário efetuar uma redução deste a Cr(III), através do processo de reação oxidação-redução seguido por precipitação, estado em que é inócuo. Por outro lado, do processo produtivo resultam correntes de águas residuais com caráter ácido e básico, pelo que também é necessária a sua neutralização geral de todos os constituintes. Assim, estas águas residuais industriais percorrem várias etapas de tratamento na ETARI existente na MCM, Lda. Na Figura 14 pode observar-se um esquema geral da referida ETARI, com as principais correntes, órgãos de tratamento e químicos usados.

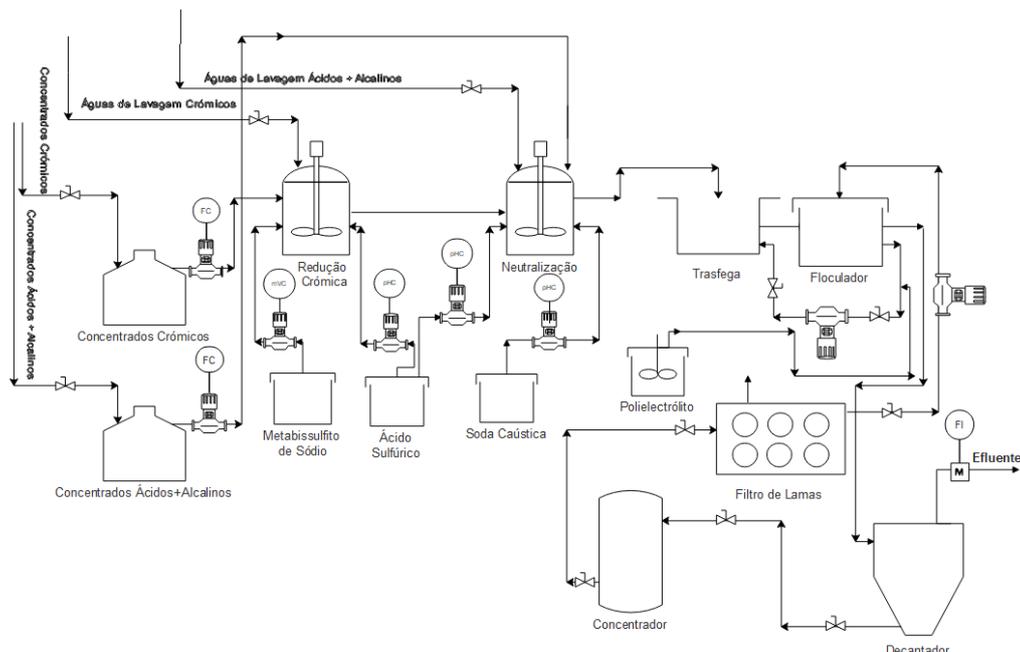


Figura 14 – Esquema da ETARI da empresa MCM, Lda..

A ETARI funciona de modo contínuo, com um caudal até 2,5 m³/h, e automatizada. É constituída por um sistema de tanques de armazenagem de concentrados, módulos de reação, um floculador, um decantador, um concentrador de lamas e um filtro de lamas.

As águas de lavagem provenientes dos passivadores, com um caudal de dimensionamento de 300 L/h, são enviadas ao módulo de redução de crómio, onde equipamentos de medida e controlo de pH e de potencial de oxidação-redução acionam bombas doseadoras, que introduzem os reagentes necessários: ácido sulfúrico ou metabissulfito de sódio, até se completarem as reações de redução do crómio hexavalente a trivalente.

Os passivadores por sua vez, no total de 1000 L, são enviados para um tanque de armazenagem de 3000 L de capacidade e posteriormente doseados no tanque de redução de crómio.

As águas de lavagem provenientes do setor de desgorduramento, decapagem e zincagem ácida, com um caudal até 1200 L/h, são enviadas ao módulo de neutralização.

Os banhos concentrados ácidos e alcalinos, no total de 3000 L, uma vez esgotados, são armazenados num tanque reservado para o efeito, e doseados no módulo de neutralização a fim de serem tratados de forma diluída e racionada, para que não afetem o rendimento dos processos de tratamento ajustante. Neste módulo, equipamentos de controlo de caudal e de monitorização do pH acionam bombas doseadoras que introduzem os reagentes necessários, ácido sulfúrico ou soda caústica (registo REACH número 01-2119457892-27), para corrigir

o pH a valores que permitam a formação de hidróxidos metálicos insolúveis. À corrente daqui resultante (neutralizada) é adicionado floculante, de maneira as partículas em suspensão se agreguem e haja a formação de flocos. Após a adição de floculante, a corrente é conduzida para um decantador de placa inclinada de alto rendimento. Neste decantador são precipitados os metais pesados e outros compostos químicos insolúveis, formando lamas - corrente de fundo – que serão transferidas para um concentrador, e posteriormente são filtradas (filtros “saco”). As lamas são secas ao ar e posteriormente enviadas para um aterro de resíduos perigosos. Por outro lado, a corrente de topo do decantador, já clarificada, corresponde ao efluente tratado, é descarregado/rejeitado no subsolo, num terreno contíguo às instalações da empresa MCM, Lda.

Nos subcapítulos 6.1.1, 6.1.2 e 6.1.3 descreve-se com maior detalhes as etapas de tratamento da redução crómica, da neutralização e da floculação e sedimentação, respetivamente.

Os principais equipamentos instalados nesta ETARI, por etapa (vide Figura 14), são:

- ***Etapa de redução crómica***
 - Tanque com 1000 L de capacidade em poliéster quimicamente resistente;
 - Equipamentos controladores de pH e de potencial redox[55], [56] com uma bomba doseadora de 20 L/h;
 - Tanques de reagentes em polietileno (P.E.), com 250 L de capacidade.
- ***Etapa de neutralização***
 - Módulo de neutralização com 1500 L de capacidade em poliéster quimicamente resistente;
 - Equipamento controlador de pH[55] com duas bombas doseadoras de 20 L/h;
 - Tanque de reagente de 250 L em P.E. com tampa.
- ***Etapa de separação de sólidos e efluente final***
 - Tanque em P.E. de 125 L para o floculante;
 - Bomba doseadora de 50 L/h com caudal regulável de 0 a 100%;
 - Floculador contínuo em poliéster com 1,2 x 0,3 x 0,8m;
 - Decantador de placa inclinada de alto rendimento construído em poliéster com 1 x 1 x 2,6 m;
 - Concentrador de lamas em poliéster com diâmetro 1,1 m por 1,8 m de altura;
 - Filtro de lamas por gravidade, de 8 sacos (aproximadamente 50 kg/cada), com 0,8 x 1,5 x 1,3 m;

- **Armazenamento de concentrados e águas de lavagem**
 - Dois tanques em P.E. de 3000 L um para os banhos concentrados esgotados, alcalinos e ácidos, o outro para banhos esgotados crómicos;
 - Duas bombas doseadoras com caudal de 50 L/h cada, regulável de 0 a 100% para os produtos existentes nos tanques de concentrados.

6.1.1 Redução crómica

Na etapa de redução crómica existem dois reagentes envolvidos (soluções aquosas): o ácido sulfúrico e o metabissulfito de sódio. O primeiro, usado na reação de oxidação-redução, tem o registo REACH número 01-2119531326, e o segundo reagente, com uma concentração de 95-99%, tem o registo REACH número 01-2119458838-20. O metabissulfito de sódio em solução aquosa encontra-se na forma de bissulfito de sódio, de acordo com a Equação 11[57].

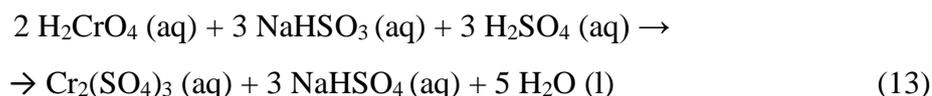


Em meio ácido, o bissulfito de sódio é convertido a ácido sulfuroso (H_2SO_3).

De acordo com o apresentado do Subcapítulo 5.2, a redução do crómio hexavalente é mais eficiente para $\text{pH} < 3$ (nesta ETARI esta etapa decorre a um pH de cerca de 2,6). Assim, o ácido sulfuroso reage com as espécies de Cr(VI), convertendo-as em Cr(III), como por exemplo:



A reação global desta redução crómica do crómio hexavalente para crómio trivalente, pode ser traduzida pela seguinte equação:



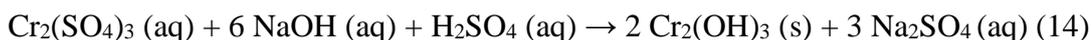
Como já foi mencionado anteriormente, a etapa de redução crómica é crucial neste tipo de água residual industrial, pois o crómio hexavalente é reconhecido como provável agente cancerígeno e como tal tem de ser reduzido a trivalente para poder ser descartado no meio recetor, com uma significativa redução dos impactes ambientais.

6.1.2 Neutralização

A água residual proveniente da etapa anterior (redução crômica) tem um caráter muito ácido, bem como correntes processuais ácidas, pelo que será neutralizada numa etapa subsequente com vista à remoção dos compostos de Cr(III) da solução aquosa, através da adição de uma base como a soda cáustica (i.e., hidróxido de sódio).

Por outro lado, chegam à ETARI correntes processuais básicas sendo necessário a adição de ácido sulfúrico para a sua neutralização.

Quando ocorre a junção do ácido sulfúrico com o hidróxido de sódio, ou seja, uma neutralização com um pH cerca de 7, obtém-se sulfato de sódio. Com a adição do hidróxido de sódio ao efluente promove-se a precipitação do hidróxido de crómio, sendo este componente químico pouco solúvel em água ($K_s = 6,3 \times 10^{-31}$). Assim, este composto precipita na solução de neutralização[58], de acordo com a seguinte reação geral:



O efluente resultante desta etapa, prossegue para etapa de floculação/sedimentação.

6.1.3 Floculação e sedimentação

Na etapa da floculação, à corrente líquida proveniente da neutralização é adicionado um polieletrólito, o floculante. Este permite uma aceleração do processo de floculação, promovendo a agregação das partículas de hidróxido de crómio, formando flocos densos.

Por fim, após o processo de floculação, o efluente líquido segue para o decantador onde ocorre a sedimentação dos flocos (que saem pela parte inferior do decantador) e o efluente tratado sai pelo topo do equipamento e é descarregado no subsolo.

Após a familiarização com processo de tratamento instalado na MCM, Lda. e um conhecimento pormenorizado das diferentes etapas, fez-se um levantamento do histórico da caracterização do efluente tratado à saída da ETARI, com base em informação arquivada pela empresa. Inventariou-se também os caudais das várias correntes da estação, medindo ou estimando os respetivos caudais. Os resultados são apresentados e discutidos no próximo subcapítulo.

6.2 Caracterização dos efluentes da ETARI

Neste subcapítulo é feito um diagnóstico e caracterização de todos produtos e efluentes líquidos que estão envolvidos/utilizados na ETARI da empresa MCM, Lda.

Os efluentes líquidos compreendem banhos químicos, águas de lavagem, resíduos de produtos auxiliares (desengordurantes, decapantes, passivadores) e possivelmente óleos solúveis existentes nas peças aquando do tratamento de revestimento.

A caracterização dos efluentes líquidos de uma indústria permite inferir sobre o seu (potencial) perfil poluente. No caso específico das indústrias de galvanização, os elementos mais prováveis de encontrar nas águas residuais da galvanização são: crómio hexavalente (Cr(VI)), crómio trivalente (Cr(III)), cianeto (CN⁻), ferro (Fe), zinco (Zn), cobre (Cu), níquel (Ni) e estanho (Sn). No caso da MCM, Lda. não existem cianetos nas correntes líquidas, uma vez que foram “banidos” do processo produtivo todos os produtos que contivessem cianeto de modo a reduzir a complexidade do processo de tratamento, o grau de tratamento, e também para prevenir eventuais contaminações do solo aquando a rejeição do efluente tratado.

Como já foi referido anteriormente, os efluentes líquidos na MCM, Lda., provenientes do processo de tratamento de peças metálicas, são agrupados em dois grupos principais: os concentrados e os diluídos. Os efluentes concentrados são substituídos periodicamente (mensalmente), e encaminhados para a ETARI, enquanto que os efluentes diluídos são direcionados de forma contínua, pois provêm das águas de lavagem das peças.

A caracterização das várias correntes líquidas da ETARI, em termos dos seus fluxos volúmicos, foi realizada com base em medições *in loco*, sempre que possível. Todavia, nos casos em que tal não foi possível, por restrições de acesso físico, recorreu-se a cálculos com base nas potências e regulação das bombas. Estes valores foram comparados com os de projeto na estação. Relativamente à caracterização físico-química destas correntes, foram compilados e analisados os dados constantes no histórico da ETARI, não tendo havido permissão para a realização de novas campanhas da caracterização. A empresa não dispunha de laboratório e equipamentos para o fazer, nem mostrou abertura para a subcontratação do serviço a uma entidade externa. Os resultados desta etapa do trabalho são apresentados nos próximos dois subcapítulos.

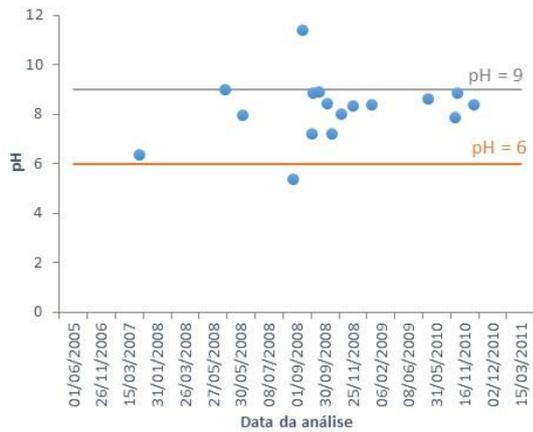
6.2.1 Histórico dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado

Desde a instalação da atual ETARI, em 2005, foram realizadas análises físico-químicas com vista à caracterização do seu efluente tratado, em entidades competentes/autorizadas para o efeito. Esta caracterização visava verificar se o efluente descarregado no solo se encontrava dentro dos parâmetros estabelecidos por lei, referidos no Capítulo 2.4 referente ao enquadramento legal em matéria ambiental.

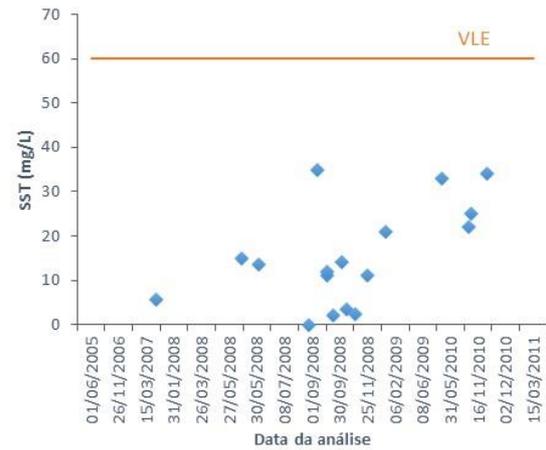
Após um levantamento do histórico das análises dos parâmetros físico-químicos do efluente tratado fez-se uma compilação dos valores de cada parâmetro analisado em diferentes alturas e do respetivo valor limite de emissão, de modo a verificar se cada parâmetro de análise estava dentro da regulação prevista como se pode observar na Figura 15.

Como se poderá analisar nos gráficos apresentados de seguida, os parâmetros do efluente tratado da ETARI encontraram-se, predominantemente, abaixo dos valores limite de emissão (VLE) estipulados na licença da empresa (vide Tabela 2). Sendo exceção algumas das caracterizações do ano 2008, nos valores de zinco e de pH.

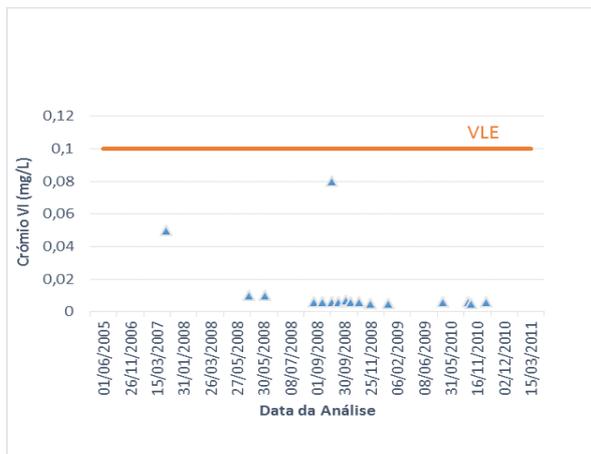
Constata-se que a caracterização foi interrompida em 2011, e desde então não existem dados.



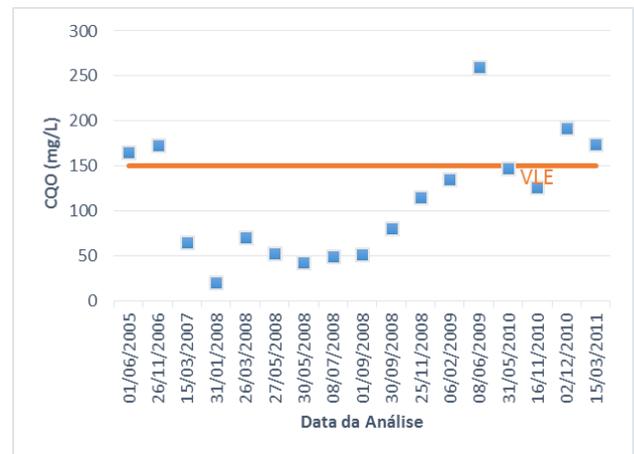
(a)



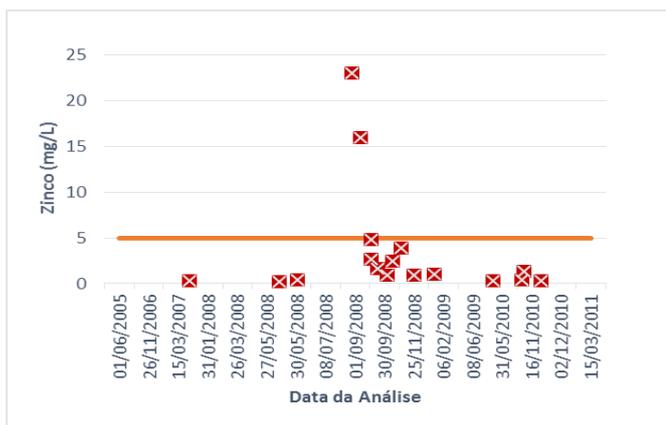
(b)



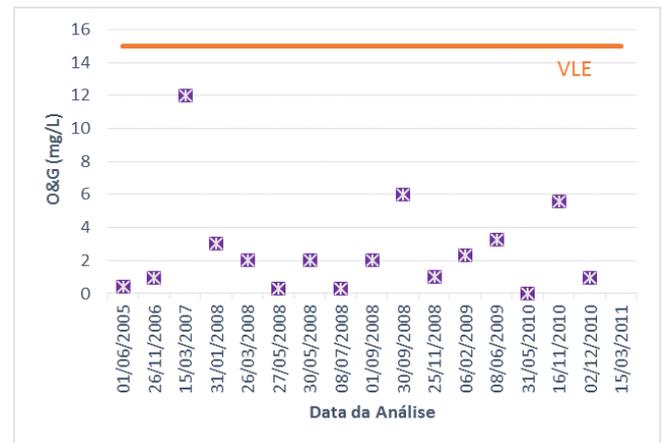
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 15 – Histórico de caracterização do efluente tratado na ETARI da MCM, Lda. relativamente aos parâmetros: (a) pH; (b) SST; (c) Crómio VI; (d) CQO; (e) Zinco e (f) Óleos e gorduras.

6.2.2 Tratamento de dados hidráulicos

Os dados retratados neste sub-capítulo foram obtidos no decorrer deste estágio. A medição dos caudais de saída das duas primeiras etapas de tratamento foi realizada durante 15 semanas, enquanto que o de efluente tratado foi feito durante 16 semanas.

6.2.2.1 Origem dos dados

Os caudais das várias correntes líquidas existentes na ETARI foram determinados de diversas formas (ver Tabela 6) e a designação para os mesmos, adotada neste trabalho, encontra-se na Figura 16.

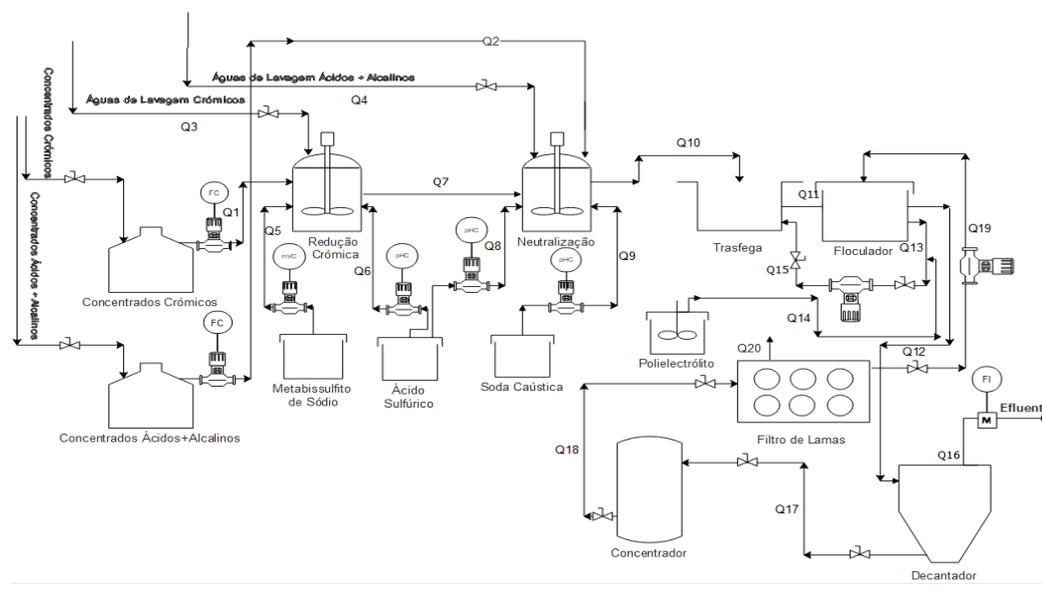


Figura 16 – Esquema das correntes de águas residuais da ETARI da MCM, Lda.

Tabela 6 – Origem da informação para a caudais das correntes líquidas da ETARI da MCM, Lda..

Referência	Origem da informação	Comentário
Q1	Calculado com base na informação constante no projeto	Bomba doseadora com caudal de 50 L/h regulada para funcionar a 6%
Q2	Calculado com base na informação constante no projeto	Bomba doseadora com caudal de 50 L/h regulada para funcionar a 6%
Q3	Especificado no projeto	Máximo = 300L/h
Q4	Especificado no projeto	Máximo = 1200L/h
Q5	Especificado no projeto	Reagente que é bombeado quando há variação de potencial (definido para 160 mV)

Q6	Especificado no projeto	Reagente bombeado quando há variação de pH (pH estabelecido a 2,6)
Q7	Determinado experimentalmente	Poderá ser também determinado por um balanço de massa (BM): $Q7 = Q1+Q3+Q5+Q6$.
Q8	Especificado no projeto	Reagente bombeado quando há variação de pH para uma mistura mais alcalina
Q9	Especificado no projeto	Reagente bombeado quando há variação de pH para uma mistura mais acidificada
Q10	Determinado experimentalmente	Poderá ser também determinado por um (BM): $Q10 = Q2+Q4+Q7+Q8+Q9$
Q11	Calculado $Q11 = Q10+Q15$	Poderá ser determinado por um BM, caso se saiba Q15
Q12	Calculado $Q12=Q16+Q17$ Ou $Q12=Q11+Q19 -Q13$	Poderá ser determinado por um BM caso se saiba Q17, ou Q11, Q19 e Q13
Q13	Calculado $Q13=Q11+Q19 - Q12$	Poderá ser determinado por um BM caso se saiba Q11, Q19 e Q12
Q14	Especificado no projeto	Bomba doseadora com caudal de 50 L/h regulada para funcionar a 6%
Q15	Calculado $Q15 = Q13+Q14$	Poderá ser determinado por um BM caso se saiba Q13
Q16	Equipamento instalado	Leitura dos valores registados por um volumétrmetro instalado (ver Subcapítulo 6.2.2.2)
Q17	Calculado $Q17 = Q12-Q16$	Poderá ser determinado por um BM caso se saiba Q12
Q18	$Q18 = Q17$	No concentrador só há um caudal de entrada e um de saída, então os dois caudais são iguais
Q19	Calculado $Q19=Q12+Q13-Q11$ Ou $Q19=Q18+Q20$	Poderá ser determinado por um BM caso se saiba Q12 , Q13 e Q11; ou Q18 e Q20
Q20	Especificado em projeto	Quantidade mássica de lamas à saída do equipamento

Analisando a tabela anterior identificam-se quatro casos no que concerne à determinação dos valores dos caudais das várias correntes:

- Existência de uma bomba doseadora regulada num determinado valor, nomeadamente para Q1, Q2, Q14. Neste caso o caudal foi calculado com base na capacidade máxima da respetiva bomba;

- Correntes intermitentes, correspondentes aos reagentes (Q5, Q6, Q8, Q9), cujas bombas doseadoras são acionadas sempre que o processo de tratamento o exija, debitando um caudal de 20L/h;
- Inexistência de bombas e equipamentos de medição de volumétrico (Q11, Q12, Q13, Q15, Q16, Q17, Q18 e Q19). Nesta situação recorreu-se a balanços mássicos para determinar os valores de caudal;
- Acessibilidade (física) para medição manual do caudal (Q7 e Q10) ou a existência de um volumétrico instalado (Q16). Neste caso procedeu-se à determinação manual ou leitura dos valores de volume.

No subcapítulo seguinte apresentam-se os valores dos diversos caudais, determinados destas diferentes formas anteriormente apresentadas.

6.2.2.2 Caudais volumétricos

Foram realizadas medições pontuais dos caudais volumétricos à saída da etapa de redução crómica (Q7) e da neutralização (Q10), com recurso a um recipiente de 0,5L e contabilizando o tempo necessário para o encher. O procedimento foi repetido três vezes. Os valores médios destas determinações encontram-se representados nas Figura 17 e Figura 18. Nestas figuras encontram-se representados, por uma linha horizontal o valor médio de Q7 e Q10, respetivamente, correspondentes à média aritmética de todos os valores determinados experimentalmente. Note-se que, como já referido anteriormente, as determinações foram realizadas todos os dias úteis do período de 14 de março a 22 de junho.

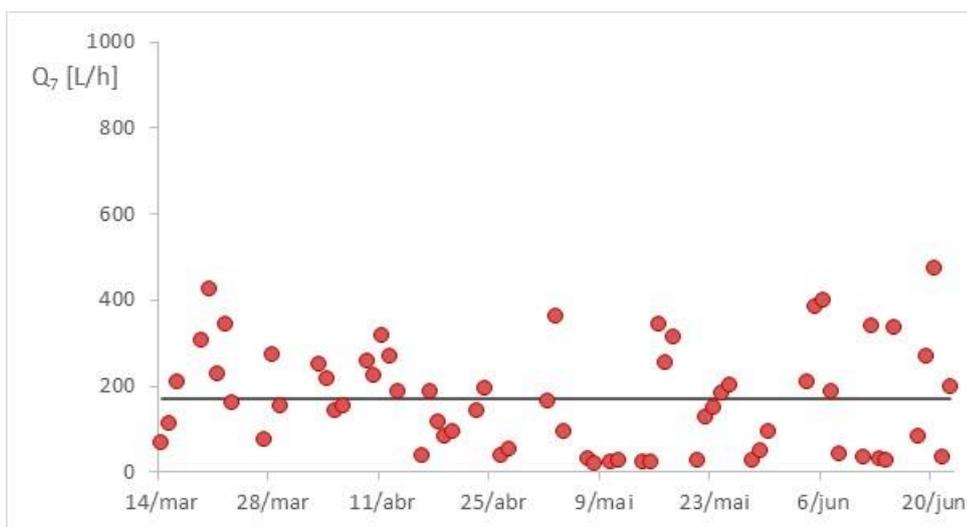


Figura 17 – Registos pontuais do caudal volumétrico do efluente à saída da etapa de redução crómica.

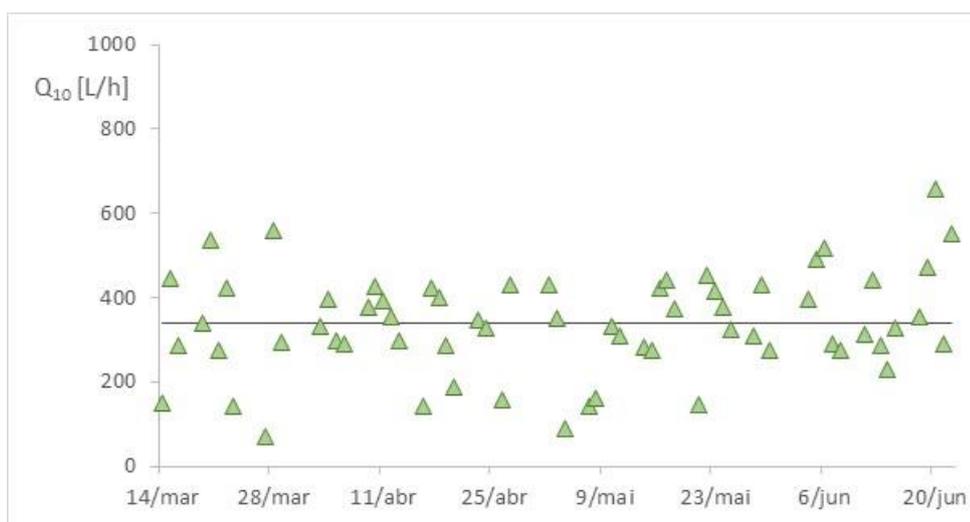


Figura 18 – Registos pontuais do caudal volumétrico do efluente à saída da etapa de neutralização.

A variabilidade do caudal do efluente à saída da etapa de redução crómica (Q7) é significativa (coeficiente de variação, CV de 70%), sendo o valor médio desvio padrão de 171 ± 120 L/h. O caudal do efluente à saída da etapa de neutralização (Q10) apresenta uma dispersão ao do Q7 (CV = 37%), com um valor médio de 338 ± 124 L/h.

Devido à grande variabilidade do caudal à saída das duas etapas referidas anteriormente, pode-se assumir que os caudais experimentais poderão atingir valores máximos de 291 L/h e 456 L/h para a redução crómica e a neutralização, respetivamente. Por isso, ao serem comparados com os valores dimensionados (Q7, Q10) referidos no Sub – Capítulo 6.2.2.1, verifica-se que há uma grande discrepância entre os valores medidos e os valores teóricos baseados na indicação do projeto, havendo um decréscimo a nível de dimensionamento de 15% na redução crómica e de 71% na neutralização.

Contudo, tem que se ter em conta que são medidas pontuais e uma estimativa, e também que estes caudais de saída variam ao longo do dia, pois são influenciados pelos caudais provenientes do processo de galvanização. Esta variação pode-se verificar nos gráficos sobre os caudais de redução crómica e neutralização, apresentados anteriormente na Figura 17 e 18, respetivamente.

Quanto ao efluente tratado, que é rejeitado no sub-solo, recorreu-se à leitura de um volumétrmetro, que se encontra à saída do decantador. As leituras decorreram entre o dia 5 de março e 22 de junho 2018 e determinou-se um caudal médio de 184 ± 107 L/h. Os valores registados encontram-se representados na Figura 19.

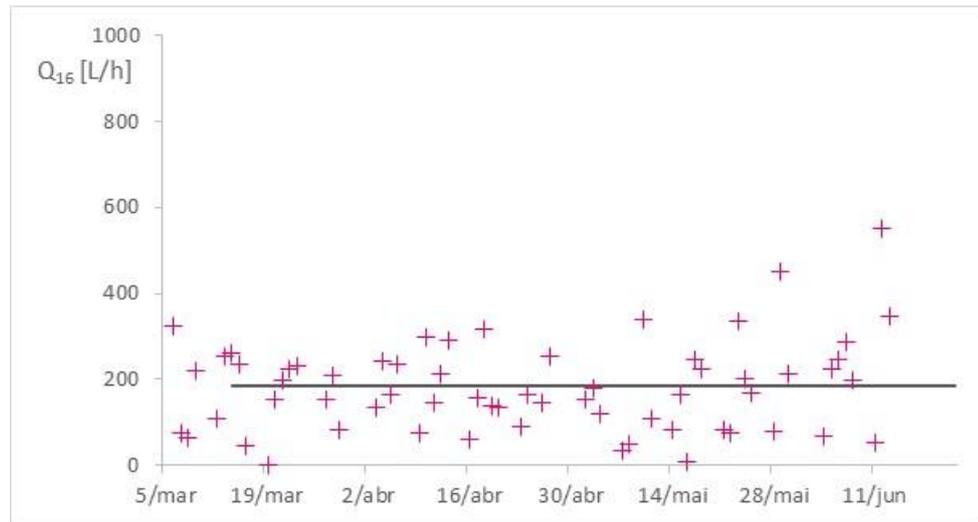


Figura 19 – Variação temporal do caudal de efluente tratado da ETARI.

De forma a haver uma melhor perceção dos caudais que são conhecidos através do projeto e dos que foram medidos, estes valores de caudais foram compilados na Tabela 7.

Tabela 7 – Caudais das correntes líquidas da ETARI da MCM, Lda.

Referência	Caudal (L/h)
Q1, Q2, Q14	3
Q3	300*
Q4	1200*
Q5, Q6, Q8, Q9	0 - 20
Q7	171 ± 120
Q10	338 ± 124
Q11	ND
Q12	ND
Q13	ND
Q15	ND
Q16	184 ± 107
Q17	ND
Q18	ND
Q19	ND
Q20	ND

*valores máximos de projeto; ND – não foi possível determinar por desconhecimento dos valores dos caudais envolvidos no BM.

6.2.2.3 *Tempo de retenção hidráulico nas etapas de redução crómica e neutralização*

O tempo de retenção hidráulico define-se como o quociente entre volume do tanque/vaso e o caudal de alimentação, de acordo com a equação:

$$\tau = \frac{V_t}{Q} \quad (15)$$

Onde:

τ – tempo de retenção hidráulico, h;

V_t - Volume do tanque, dm^3 ;

Q - Caudal de alimentação (efluente) do tanque, dm^3/h ;

Assumindo que o caudal de efluente à saída dos tanques de redução crómica e de neutralização é igual aos respetivos caudais de entrada, determinou-se o tempo de retenção nestas duas etapas. Os valores obtidos encontram-se resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 – Tempos de retenção hidráulicos nas etapas de redução crómica e neutralização da ETARI da MCM, Lda.

Etapa	Volume do equipamento [L]	τ [h]
Redução crómica	1000	5,86
Neutralização	1500	4,44
Trasfega	ND	ND
Floculador	288	ND
Decantador	2600	ND
Concentrador	1711	ND
Filtro de Lamas	ND	ND

A impossibilidade de determinar os caudais de várias correntes líquidas (vide Tabela 7), mas também de lamas, limita a determinação do tempo de retenção hidráulico da ETARI. Todavia, poder-se-á estimar este valor com base no caudal de efluente rejeitado (Q16), considerando que o caudal de produção de lamas é desprezável face a este (o que se inferiu

da experiência adquirida no estágio). Assim, considerando que o volume do floculador e decantador como um todo (2888 L) estimava-se um tempo de retenção de 15,7h.

6.3 Conclusões

Na estação de tratamento de águas residuais industriais, apesar da falta de equipamento e acessibilidade (física) para determinar os vários caudais existentes, foi feita uma medição (manual) grosseira, de maneira, a se obter a informação pretendida referente aos dois caudais de saída atingíveis (redução crômica e neutralização), e feita uma leitura de um totalizador de volume para determinar a quantidade de efluente líquido tratado.

Quanto aos caudais restantes, não foi possível usar o mesmo método mencionado anteriormente devido às tubagens entrarem diretamente no equipamento e não haver forma de ter acesso ao efluente líquido de entrada ou de saída para assim estabelecer o respetivo caudal. Porém, estabeleceu-se um valor teórico de caudal para as correntes de impossível acesso, recorrendo aos valores mencionados em projeto.

No entanto, observou-se que os caudais de entrada (águas de lavagem e banhos concentrados) não correspondem às informações referidas pelo construtor da ETARI, pois são caudais que não operam de forma constante ao longo do horário laboral e, por vezes, nem estão a funcionar a nível dos banhos concentrados (Q1, Q2).

Quanto aos reagentes adicionados aos tanques, o ácido e base, estes são inseridos aquando no medidor de pH são detetados valores fora da gama recomendada. Neste caso, são acionadas bombas doseadoras para que haja a adição de ácido sulfúrico ou hidróxido de sódio, consoante o cenário. O caudal destes reagentes pode então ser nulo ou de 20 L/h.

No tanque floculador e no trasfega, não há qualquer indicador da quantidade de polieletrólito que é doseado na etapa da floculação. Estimou-se um valor de 3L/h para este caudal (Q14) com base em dados do projeto da ETARI.

Como só há uma tubagem entre o floculador e o decantador, o caudal de saída do primeiro vai diretamente para o segundo equipamento referido anteriormente, sendo o único caudal de entrada, porém não se conhece a quantidade nem a periodicidade deste.

No decantador, o único valor sabido é o volume de efluente tratado que é rejeitado.

O caudal processado no concentrador não é monitorizado nem houve acessibilidade física para o fazer durante o estágio.

O filtro de lamas contém oito sacos onde ficam retidas as lamas parcialmente desidratadas. A capacidade de cada saco é de aproximadamente 50kg e existem 8 sacos a operar em simultâneo.

Relativamente à caracterização do efluente final tratado, não foi possível providenciar análises ao efluente mais recentes, daí não se poder ter uma noção ou apresentar valores para verificar se os parâmetros cumprem (ou não) os valores limites de emissão.

Devido a todos os fatores supracitados anteriormente, não foi possível avaliar com algum rigor o funcionamento da ETARI existente na EA, e com isso inferir sobre o seu adequado dimensionamento às condições atuais do efluente bruto produzido no processo de galvanização da MCM, Lda.. No entanto, pelo histórico das análises ao efluente tratado pode-se dizer que a ETARI era adequada à função proposta, pois apresenta um valor quase nulo de Cr(VI) no efluente final.

Sugere-se que a ETARI seja modificada, pois o tanque (do processo de fabrico) onde é efetuada a coloração amarelada às peças, ou seja, no qual o passivador amarelo se encontra, está desativado. Deste modo, não há crómio hexavalente no efluente bruto pelo que não é necessária a etapa de redução crómica. Havendo apenas crómio trivalente no efluente bruto este pode ser direcionado diretamente para a neutralização.

Esta alteração implicaria uma redução de custos operacionais da ETARI, nomeadamente com os reagentes envolvidos na etapa de redução crómica e custos energéticos a ela associados.

Outra recomendação que se pode aplicar na EA é a compra de um fotómetro multi – parâmetros com sistema ótico avançado e entrada para elétrodo digital de pH fornecido pela Hanna Instruments[54], [59] que permitirá um maior controlo dos VLE do efluente tratado, de maneira, a ser possível detetar com uma maior rapidez algum erro ou método ou reagente de modo a que se possa alterar e obter-se o efluente final desejado.

7 Considerações finais

Analisando todo o estudo feito considera-se que o estágio na empresa Metalúrgica Cruz de Malta, Lda não cumpriu totalmente os objetivos inicialmente propostos. Apesar de terem sido propostas de melhorias que poderiam ser aplicadas no processo, nem todas foram implementadas pela EA. Porém, foi possível aplicar todos os ensinamentos transmitidos pelo corpo docente ao longo do percurso académico em ambiente empresarial e obter experiência a nível profissional com a contribuição e partilha de conhecimentos de todos os colaboradores.

Quanto à análise feita ao sistema de galvanização existente na EA, verificou-se que era o método de proteção mais adequado às peças produzidas, no entanto, há certos pontos que podem ser melhorados, é o caso do doseamento dos consumíveis em que pode haver um maior rigor na sua medição. Tal vai influenciar os custos mensais/anuais da empresa, pois pode provocar um desperdício de produto, bem como influenciar o tratamento do efluente proveniente das correntes processuais que são direcionadas para a ETARI.

Após a análise dos consumos energéticos ficou comprovada a otimização do processo galvânico através da instalação de um segundo compressor de ar, havendo um decréscimo de 17% em relação ao ano 2017 e um aumento da produção de abraçadeiras.

Na estação de tratamento de águas residuais industriais, foram feitas medições grosseiras, de maneira, a determinar os caudais de entrada e saída de todos os equipamentos instalados relativos ao processo de tratamento dos efluentes líquidos, porém não foi possível determinar todos os caudais envolvidos devido à falta de equipamento apropriado para quantificar os caudais e, também devido ao facto de determinadas correntes terem impossível acesso (físico).

Relativamente ao efluente final tratado, não foi possível providenciar análises ao efluente mais recentes, daí não se poder ter uma noção ou apresentar valores para comprovar se os parâmetros do efluente rejeitado estão de acordo com os valores limites de emissão.

Devido a todos os fatores supracitados anteriormente, não foi possível avaliar com algum rigor o funcionamento da ETARI existente na EA, e com isso inferir sobre o seu adequado dimensionamento às condições atuais do efluente bruto produzido no processo de galvanização da MCM, Lda. No entanto, pelo histórico das análises ao efluente tratado pode-se dizer que a ETARI cumpria a função ao qual foi dimensionada e construída, porém esta pode ser modificada face à nova realidade do processo, i.e. não é usado Cr(VI) no sistema de tratamento das peças, pelo que não há necessidade de se recorrer ao processo de redução

crômica, e assim o efluente líquido pode ser direcionado diretamente para a etapa de neutralização.

Esta mudança implica custos para as alterações da estrutura da ETARI mas pode vir a ser rentável pois implica um decréscimo nos custos dos reagentes envolvidos no processo bem como nos possíveis custos energéticos. Outra recomendação que se pode aplicar na EA é a compra de um fotómetro multi – parâmetros com sistema ótico avançado e entrada para eletrodo digital de pH fornecido pela Hanna Instruments[54], [59] que serve para que haja um maior controlo dos VLE do efluente tratado, de maneira, a ser possível detetar com uma maior rapidez algum erro ou método ou reagente de modo a que se possa alterar e obter-se o efluente final desejado.

Ao longo deste estágio, o tratamento seguiu determinados parâmetros para que o seu efluente final fosse depositado no solo, de maneira a que não fosse contaminado nem prejudicial ao ambiente e à saúde humana. Na parte final deste estágio, estava a começar a ser feita a instalação e ligação da ETARI à rede de saneamento público e, deste modo, os valores dos parâmetros para a rejeição do efluente serão outros, que podem ser mais rigorosos ou não, dependendo dos critérios apresentados pela empresa responsável pela concessão municipal para o tratamento de águas INDAQUA – Indústria e Gestão de Água, S.A..

Referências

- [1] L. N. Zempulski, M. Fernanda, and S. Zempulski, “Galvanização Eletrolítica,” 2007.
- [2] J. Barralis and G. Maeder, *Prontuário de metalurgia*. FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBEKIAN, 2005, ISBN: 972-31-1106-3
- [3] LNEG-Laboratório Nacional de Energia e Geologia, “Corrosão e Protecção de Materiais,” *Corrosão e Protecção Mater.*, vol. 33, 2014, pp. 12-17.
- [4] E. Cultural, “A água - Recurso imprescindível para a vida,” MMVIII., E. Aupper, Ed. 2008, pp. 3-7; 53-54; 87-94, ISBN: 978-84-8369-073-4
- [5] I. Rocha and D. F. Vieira, “Água,” 3^a. Edição, Porto Editora, 2000, pp. 13-17; 77-150; 176-180, ISBN: 972-0-06731-4
- [6] M. C. de Malta, “Mapa Local.” [Online]. Available: <http://www.mcm-metal.com/pt/contactos.html>. [Accessed: 14-Feb-2018].
- [7] Instituto Nacional de Estatística, “Classificação Portuguesa das Actividades Económicas,” 2007. [Online]. Available: https://www.ine.pt/ine_novidades/semin/cae/CAE_REV_3.pdf. [Accessed: 26-Apr-2018].
- [8] A. E. de Portugal, “METALOMECÂNICA RELATÓRIO DE CONJUNTURA,” 2005. [Online]. Available: <http://aeportugal.pt/Downloads/EstudosAEP/MetalomecanicaFEV2005.pdf>. [Accessed: 26-Apr-2018].
- [9] “Lista das empresas de INDÚSTRIA METALURGICA em Portugal,” *Jornal de Negócios*. [Online]. Available: <https://empresite.jornaldenegocios.pt/Actividade/INDUSTRIA-METALURGICA/>. [Accessed: 05-Oct-2018].
- [10] “Lista das empresas de ABRAÇADEIRAS METÁLICAS em Portugal,” *Jornal de Negócios*. [Online]. Available: <http://empresite.jornaldenegocios.pt/Actividade/ABRACADEIRAS-METALICAS/>. [Accessed: 07-Feb-2018].
- [11] M. C. de Malta, “escapulas.” [Online]. Available: <http://www.mcm-metal.com/pt/index.html>. [Accessed: 14-Feb-2018].
- [12] M. C. de Malta, “extra_inox.” [Online]. Available: <http://www.mcm-metal.com/pt/index.html>. [Accessed: 14-Feb-2018].
- [13] M. C. de Malta, “gas.” [Online]. Available: <http://www.mcm-metal.com/pt/index.html>. [Accessed: 14-Feb-2018].
- [14] B. Barraqué, *As Políticas da Água na Europa*. Instituto Piaget, 1995, ISBN: 972-8329-53-9
- [15] Agência Portuguesa do Ambiente, “APA - Políticas; Água; Legislação ; Nacional.”

- [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=7&sub2ref=15&sub3ref=93>. [Accessed: 03-Sep-2018].
- [16] Agência Portuguesa do Ambiente, “APA - Políticas; Resíduos,” 2017. [Online]. Available: <https://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84>. [Accessed: 03-Sep-2018].
- [17] L. P. de F. Profissional, *Tecnologia do Metal*. Plátano Editora, 1978.
- [18] J. D. Yoo, K. Ogle, and P. Volovitch, “The effect of synthetic zinc corrosion products on corrosion of electrogalvanized steel: I. Cathodic reactivity under zinc corrosion products,” *Corros. Sci.*, vol. 81, pp. 11–20, 2014.
- [19] “Processo de galvanização | Galvanizers Association of Australia.” [Online]. Available: <http://www.gaa.com.au/index.php?page=galvanizing-process>. [Accessed: 06-Feb-2018].
- [20] E. Håkansson, J. Hoffman, P. Predecki, and M. Kumosa, “The role of corrosion product deposition in galvanic corrosion of aluminum/carbon systems,” *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 10–16, 2017.
- [21] D. Filotás, B. M. Fernández-Pérez, J. Izquierdo, L. Nagy, G. Nagy, and R. M. Souto, “Novel dual microelectrode probe for the simultaneous visualization of local Zn²⁺ and pH distributions in galvanic corrosion processes,” *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 37–44, 2017.
- [22] S. Oh, Y. Kim, K. Jung, J. Kim, M. Shon, and H. Kwon, “Effects of Temperature and Operation Parameters on the Galvanic Corrosion of Cu Coupled to Au in Organic Solderability Preservatives Process,” *Met. Mater. Int.*, vol. 23, no. 2, pp. 290–297, 2017.
- [23] I. P. da Qualidade, “Lista de Normas de julho a distribuir aos Correspondentes IPQ.” [Online]. Available: www.ipq.pt. [Accessed: 22-Feb-2018].
- [24] W. Xue, X. Yang, J. Qiu, H. Liu, B. Zhao, H. Xia, X. Zhou, P. Huai, H. Liu and J. Wang, “Effects of Cr³⁺ on the corrosion of SiC in LiF–NaF–KF molten salt,” *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 96–101, 2017.
- [25] PONTE, Haroldo de Araújo - “TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS DE GALVANOPLASTIA.”, Universidade Federal do Paraná, setor de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, pp. 5-10, 12-35, 48-74
- [26] A. G. Marques, M. G. Taryba, A. S. Panão, S. V. Lamaka, and A. M. Simões, “Application of scanning electrode techniques for the evaluation of iron-zinc corrosion in nearly neutral chloride solutions,” *Corros. Sci.*, vol. 104, pp. 123–131, 2016.

- [27] Lenntech, “Water Treatment Solutions.” [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/Data-sheets/INDUSTRIAL-WATER-SUPPLY.pdf>. [Accessed: 25-Jul-2018].
- [28] S. Rengaraj, K.-H. Yeon, and S.-H. Moon, “Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 87, no. 1–3, pp. 273–287, Oct. 2001.
- [29] LIPTÁK, Béla G., “Process Control and Optimization”, volume II, Instrument Engineers' Handbook, fourth edition, pp. 2035-2042, 2006.
- [30] Royal Society of Chemistry, “Chromium.” [Online]. Available: <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.96962.html>. [Accessed: 22-Oct-2018].
- [31] R. Morrison and R. Boyd, *Química Orgânica*, 16 edição, FUNDAÇÃO CALOUSTE GULBEKIAN, pp. 293-300, 1207-1215, 2011.
- [32] D. Pradhan, L. B. Sukla, M. Sawyer, and P. K. S. M. Rahman, “Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review,” *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 55, pp. 1–20, 2017.
- [33] Lenntech, “Chromium (Cr) and water.” [Online]. Available: <https://www.lenntech.com/periodic/water/chromium/chromium-and-water.htm>. [Accessed: 25-Jul-2018].
- [34] Silva, C. R. V., Soler, F. D., “Gestão de resíduos sólidos: o que diz a lei”, Trevisan Editora, 2012.
- [35] Portaria nº 1030/93, de 14 de Outubro. *Diário da República-1 Série B Nº241*, 1993.Ministério da Indústria e Energia. Lisboa.
- [36] E. Vaiopoulou and P. Gikas, “Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review,” *Water Res.*, vol. 46, no. 3, pp. 549–570, Mar. 2012.
- [37] M. Owwad, M. K. Aroua, W. A. W. Daud, and S. Baroutian, “Removal of hexavalent chromium-contaminated water and wastewater: A review,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 59–77, 2009.
- [38] Patterson, J.W., “Industrial wastewater treatment technology”, Second edition. Butterworth Publishers, Stoneham, MA, 01-Jan-1985.
- [39] OECD, “Best Available Techniques for Preventing and Controlling Industrial Pollution, Activity 2: Approaches to Establishing Best Available Techniques (BAT) Around the World”, Health and Safety, Environment Directorate, 2018.
- [40] EPA, “Toxicological Review of HEXAVALENT CHROMIUM (CAS No. 18540-29-

- 9),” in *Review Literature And Arts Of The Americas*, vol. 39, no. 110, 2010, pp. 759–786.
- [41] C. E. Barrera-Díaz, V. Lugo-Lugo, and B. Bilyeu, “A review of chemical, electrochemical and biological methods for aqueous Cr(VI) reduction,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 223–224, pp. 1–12, 2012.
- [42] R. S. Karale, D. V. Wadkar, and P. B. Nangare, “Removal and Recovery of Hexavalent Chromium From Industrial Waste Water By Precipitation With Due Consideration To Cost Optimization,” *J. Environ. Research Dev.*, vol. 2, no. 2, pp. 209–216, 2007.
- [43] A. K. Golder, A. K. Chanda, A. N. Samanta, and S. Ray, “Removal of hexavalent chromium by electrochemical reduction-precipitation: Investigation of process performance and reaction stoichiometry,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 76, no. 3, pp. 345–350, 2011.
- [44] U. Tezcan Un, S. E. Onpeker, and E. Ozel, “The treatment of chromium containing wastewater using electrocoagulation and the production of ceramic pigments from the resulting sludge,” *J. Environ. Manage.*, vol. 200, pp. 196–203, Sep. 2017.
- [45] KEMIA-Tratamento de Efluente, “Tecnologias- ELETROCOAGULAÇÃO E ELETROFLOCULAÇÃO.” [Online]. Available: <http://www.kemia.com.br/tecnologias-pt/eletrocoagulacao-e-eletrofloculacao>. [Accessed: 08-Oct-2018].
- [46] C. Liu, N. Fiol, J. Poch, and I. Villaescusa, “A new technology for the treatment of chromium electroplating wastewater based on biosorption,” *J. Water Process Eng.*, vol. 11, pp. 143–151, 2016.
- [47] Vilar, J. P., Martins, R. J. E., Botelho, C. M. S, e Boaventura, R. A. R., “II-003 - remoção de metais por bioissorção em resíduos de algas granulados,” no. 1, XIII-SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, pp. 1–9, 2006.
- [48] Saha, B. and Orvig, C., “Biosorbents for hexavalent chromium elimination from industrial and municipal effluents,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 254, no. 23–24, pp. 2959–2972, Dec. 2010.
- [49] Quintelas, C. M. C. (2007) “Implementação e desenvolvimento de sistemas de bioissorção para fixação de metais pesados”. Tese de Doutorado em Engenharia Química e Biológica. Universidade do Minho
- [50] Berihun, D., “Removal of Chromium from Industrial Wastewater by Adsorption Using Coffee Husk,” *J. Mater. Sci. Eng.*, vol. 06, no. 02, pp. 6–11, 2017.
- [51] Demir, A. and Arisoy, M., “Biological and chemical removal of Cr (VI) from waste water: cost and benefit analysis,” *J. Hazard. Mater.*, 2007.

- [52] Song, D., Pan, P., Tariq, A., Azizullah, A., Sun, F., Li, Z. and Xiong, Q., “Adsorptive Removal of Toxic Chromium from Waste-Water Using Wheat Straw and Eupatorium adenophorum,” *PLoS One*, vol. 11, no. 12, 2016.
- [53] P. T. Sowmya, G. K. Mahadevraju, A. Ramesh, and V. Sreenivas, “Remmoval Of Hexavalent Chromium From Industrial Waste Water By Chemical Treatment,” *Int. J. Innov. Res. Dev.*, vol. 2, no. 5, pp. 1440–1446, 2013.
- [54] Sensorex, “Chrome Waste Wastereatment Hexavalent Chrome Waste Treatment,” pp. 4–5.
- [55] HANNA Instruments Portugal, “Mini-Controlador de pH.” [Online]. Available: <http://www.hannacom.pt/produtos.ver.php?idProd=354>. [Accessed: 30-Oct-2018].
- [56] HANNA Instruments Portugal, “Mini-Controlador de ORP.” [Online]. Available: <http://www.hannacom.pt/produtos.ver.php?idProd=357>. [Accessed: 30-Oct-2018].
- [57] Yokogawa, “Oxidation Monitoring in the Cyanide Wastewater Treatment Process,” p. 2, 2016.
- [58] “TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE CROMO (VI).” [Online]. Available: <http://geral.quimica.blumenau.ufsc.br/files/2014/05/Experiência-10.pdf>. [Accessed: 04-Jun-2018], Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil
- [59] HANNA Instruments Portugal, “Fotómetro Multi-Parâmetros para Tratamento de Águas,” 2018. [Online]. Available: <http://www.hannacom.pt/produtos.ver.php?idProd=2369>. [Accessed: 12-Oct-2018].

Anexos

Consumo energético

Neste anexo são apresentados os valores numéricos onde foi baseado a comparação e comprovação da otimização do consumo energético aquando da instalação de um segundo I. compressor de ar. É comparado os cinco primeiros meses do ano 2017 com os mesmos do ano 2018.

Tabela A1 – Registo de produção e consumo energético do ano 2017

Mês	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio
Consumo (kWh)	7234	7596	8095	7745	8525
Produção peças (unidade)	197239	175149	236037	221653	219779
Razão Consumo vs Peças (kWh/unidade)	0,03667	0,04337	0,03430	0,03494	0,03879

Tabela A2 – Registo de produção e consumo energético do ano 2018

Mês	Janeiro	Fevereiro	Março	Abril	Maio
Consumo (kWh)	6146	6622	7676	6863	6133
Produção peças (unidade)	206793	179103	237112	185995	208590
Razão Consumo vs Peças (kWh/unidade)	0,02972	0,03697	0,03237	0,03690	0,02940