



**Sara Campos Ferreira Estudo do tratamento dos efluentes no processo de
Tratamento de Superfície e Cataforese**



**Sara Campos Ferreira Estudo do tratamento dos efluentes no processo de
Tratamento de Superfície e Cataforesse**

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 Doutora Luísa Seuanes Serafim, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e ao Engenheiro Alexandre Manuel Marques Cardoso, responsável do grupo técnico e manutenção da Pintura do Centro de Produção de Mangualde do Grupo PSA.

o júri

Presidente

Professor Doutor Carlos Manuel Santos da Silva
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professor Doutor João António Baptista Pereira de Oliveira
Professor Associado do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Luísa Alexandra Seuanes Serafim Martins Leal
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Gostaria de agradecer a todas as pessoas que ao longo do meu percurso me ajudaram e contribuíram para me tornar uma pessoa mais inteligente, motivada, resiliente e autónoma.

Quero agradecer primeiramente à minha orientadora, Prof. Dr.^a Luísa Serafim que me auxiliou na realização desta dissertação bem como à Eng.^a Ana Sales que sempre me apoiou e incutiu um espírito crítico no meu trabalho.

Ao Eng.^o Alexandre Cardoso e a toda a equipa da PSA-Mangualde que me receberam e apoiaram com o bom espírito de equipa presente.

A todos os professores que fizeram parte do meu percurso académico e aos meus colegas que me acompanharam, agradecendo de uma forma especial àqueles que me ajudaram na realização deste trabalho e aos que ao longo destes anos sempre me acompanharam.

Agradecer aos que não estão presentes, mas que estiveram e acreditaram em mim.

Aos meus avós e familiares mais próximos que me acarinharam profundamente ao longo de toda a minha vida.

Ao Fernando, um agradecimento muito especial pelo apoio incondicional que esteve sempre presente, por toda a motivação que me transmitiu, por todo o carinho e amor que me deu e pelo companheirismo essencial na fase de realização deste trabalho. Obrigado por teres caminhado ao meu lado, foste incansável e sem ti não tinha sido possível.

Por último, mas não menos importante, o agradecimento mais especial aos meus pais que tudo fizeram para que isto se tornasse possível. A eles e à minha irmã agradeço por todo o apoio e amor que me deram sempre. Obrigado pelos valores que me incutiram e pela pessoa que sou hoje, este trabalho também é vosso.

palavras-chave

Indústria automóvel, base mineral, tratamento de superfície, desengorduramento, Pintura, TTS, Cataforese

resumo

A indústria automóvel contribui significativamente para a economia portuguesa. O Centro de Produção de Mangualde do Groupe PSA (Peugeot/Citroen) é dos mais antigos a funcionar em Portugal e um dos maiores exportadores nacionais. Alguns dos modelos das duas marcas são produzidos de raiz em Mangualde e, por isso, esta unidade industrial divide-se nos seguintes sectores de fabricação: ferragem, pintura, montagem, qualidade e logística. Muitos dos compostos químicos utilizados durante o fabrico de um automóvel, além de contribuírem para um produto final de maior qualidade, devem ter um impacto mínimo a nível ambiental. Por esta razão, sempre que se introduz um novo composto químico, deve ser determinado o seu impacto no produto final, mas também o impacto a nível ambiental. O presente trabalho foi realizado no sector da pintura do Centro de Produção de Mangualde e o seu objetivo foi testar a aplicação de um novo desengordurante (BM 5411) ao nível do seu desempenho no processo de tratamento de superfície e cataforese e ao nível do impacto ambiental. Os dados obtidos permitiram comparar o desengordurante 5411 com o produto em uso na empresa (desengordurante BM 5176). As diferenças entre os desengordurantes 5411 e 5176 verificam-se ao nível da composição da base mineral visto que a nova base mineral não possui ácido bórico já que a nova legislação não permitirá o uso deste composto futuramente.

Numa primeira fase recolheram-se dados da Estação de Tratamentos de Águas e Resíduos Industriais (ETARI) da empresa durante a utilização do desengordurante BM 5411. Estes dados incluíram pH, CQO, caudal tratado e coagulante. Quando se comparou com o desengordurante BM 5176 verificou-se que não existiram diferenças significativas entre os períodos em que se utilizaram os dois desengordurantes.

De seguida, determinou-se a taxa de ataque dos desengordurantes 5411 e 5176 durante o processo de tratamento da chapa galvânica e da chapa de alumínio. Neste caso, verificou-se que a nova base mineral do desengordurante 5411 é menos eficaz na limpeza da chapa.

Finalmente estudou-se o efeito da utilização de uma nova base mineral no pH e na alcalinidade livre nas tinas de desengorduramento. Estes dois fatores permitem avaliar, diariamente, a possibilidade da utilização dos banhos ou da necessidade de descarte para a ETARI e substituição por uma nova mistura de desengorduramento. Verificou-se que o pH e de alcalinidade livre nos banhos com o desengordurante 5411 atingiram valores mais elevados no fim do seu tempo de ciclo. Isto significa que a utilização do desengordurante 5411, obriga a uma renovação de banhos ao fim de intervalos de tempo mais curtos o desengordurante 5176.

keywords

Automotive industry, mineral base, surface treatment, degreasing, painting, TTS, cataphoresis

abstract

The automotive industry contributes significantly to the Portuguese economy. The Mangualde Production Center of Groupe PSA (Peugeot / Citroen) is one of the oldest operating in Portugal and one of the largest national exporters. Some of the models of the two brands are produced in Mangualde and, therefore, this industrial unit is divided into the following manufacturing sectors: hardware, painting, assembly, quality and logistics. Many of the chemical compounds used during the manufacture of a car, in addition to contributing to a higher quality final product, should have a minimal impact on the environment. For this reason, whenever a new chemical is introduced, its impact on the final product must be determined, but also the impact on the environment. The present work was carried out in the paint sector of the Mangualde Production Center and its objective was to test the application of a new degreaser (BM 5411) to the level of its performance in the surface treatment and cataphoresis process and the environmental impact level. The data obtained allowed to compare the degreaser 5411 with the product in use in the company (degreasing agent BM 5176). The differences between the 5411 and 5176 degreasers were verified at the level of the mineral base, since the new one has no boric acid because the new legislation will not allow the use of this compound in the future.

In the first phase, data were collected from the Company's Wastewater Treatment Plant (ETARI) during the use of the BM 5411 degreaser. These data included pH, COD, treated flow and coagulant. When compared to the BM 5176 degreaser it was found that there were no significant differences between the periods in which the two degreasers were used.

Next, the rate of etching of the degreasers 5411 and 5176 was determined during the treatment process of the galvanic plate and the aluminum plate. In this case, it has been found that the new mineral base of the degreaser 5411 is less effective in cleaning the sheet.

Finally, the effect of the use of a new mineral base on pH and free alkalinity in the degreasing vats was studied. These two factors make it possible to evaluate daily the possibility of the use of the baths or the need for disposal for the ETARI and replacement with a new degreasing mixture. It was found that the pH and free alkalinity in the baths with the degreaser 5411 reached higher values at the end of their cycle time. This means that the use of the degreaser 5411 requires a renewal of baths after shorter intervals of the degreaser 5176.

Índice

LISTA DE FIGURAS.....	IX
TABELAS.....	XI
ACRÓNIMOS.....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. ESTADO DA ARTE	3
2.1 A empresa.....	3
2.2 Desenvolvimento da tecnologia de pintura automóvel.....	6
2.3 Processos de tratamento de chapa e pintura automóvel	9
2.3.1 Túnel de tratamento de superfície	10
2.3.2 Conversão de camada	10
2.3.3 Cataforese.....	12
2.3.4 Processo de Estanquidade.....	13
2.3.5 Pintura	14
2.3.5.1 Primário	14
2.3.5.2 Base	14
2.3.5.3 Verniz.....	15
2.4 Impacto ambiental e tratamento de efluentes na indústria automóvel	16
2.4.1 Processos “verdes”	16
2.4.2 A água como efluente	16
2.4.3 Floculação – tratamento de efluentes	17
2.4.4 Compostos orgânicos voláteis.....	17
2.5 Utilização de ácido bórico na indústria automóvel.....	18
2.6 Descrição dos processos de tratamento de chapa e pintura automóvel na PSA – Mangualde.....	18
2.6.1 Túnel de tratamento de superfície	18

2.6.2	Processo Oxsilan	19
2.6.3	Cataforese.....	20
2.6.4	Recuperação de solventes.....	20
2.6.5	Pintura e estanquidade.....	21
2.6.6	Processo de tratamento de efluentes	22
2.6.7	Ensaio de qualidade e testes de laboratório	22
2.7	Caracterização do desengordurante	23
2.7.1	Base mineral 5411.....	23
2.7.2	Razão da substituição da BM 5176 pela BM 5411	24
3.	OBJETIVOS DO TRABALHO	25
4.	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	27
4.1	Condições de operação das tinas do processo TTS	27
4.1.1	Descrição do funcionamento dos banhos.....	27
4.1.1.1	Tina 00	27
4.1.1.2	Tina 0.....	28
4.1.1.3	Tina 1.....	28
4.1.2	Renovação dos banhos	28
4.1.2.1	Tina 00	28
4.1.2.2	Tina 0.....	28
4.1.2.3	Tina 1.....	28
4.2	Recolha de dados.....	29
4.2.1	Tinas de desengorduramento	29
4.2.2	Tratamento de efluentes.....	29
4.2.3	Determinação da Taxa de ataque.....	29
4.2.4	Cálculos ANOVA.....	30
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5.1	Taxa de ataque: Aço galvanizado e Alumínio	31

5.2	Tinas de desengorduramento	32
5.2.1	Alcalinidade Livre.....	32
5.2.2	pH.....	38
5.2.3	Tina 00.....	43
5.2.4	Tina 0.....	44
5.2.5	Tina 1.....	45
5.3	Comparação do efeito dos desengordurantes 5176 e 5411 no funcionamento da ETARI	46
6.	CONCLUSÃO E TRABALHO FUTURO.....	53
7.	BIBLIOGRAFIA	55
8.	ANEXOS.....	57
8.1	Produtos e processos das tinas de tratamento na PSA – Mangualde	57
8.2	Amostra de resultados do controlo laboratorial das tinas na PSA – Mangualde	64

Lista de figuras

FIGURA 1: IMAGEM AÉREA DO CENTRO DE PRODUÇÃO AUTOMÓVEL DE MANGUALDE DO GRUPO PSA[4].....	4
FIGURA 2: LINHA DE PRODUÇÃO CONTÍNUA NA PSA-MANGUALDE	6
FIGURA 3: REPRESENTAÇÃO DAS DIFERENTES CAMADAS NA CHAPA AUTOMÓVEL (NÃO ESTÁ À ESCALA)[8]	10
FIGURA 4: REVESTIMENTO DE METAL SUJEITO A CORROSÃO[10]	11
FIGURA 5: REVESTIMENTOS DE TRATAMENTO E PINTURA AUTOMÓVEL SOB CAMADA DE METAL[14].....	16
FIGURA 6: ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE TTS NA PSA-MANGUALDE.....	19
FIGURA 7: TAXA DE ATAQUE PARA OS DESENGORDURANTES BM5176 E BM5411 EM AÇO GALVANIZADO.....	31
FIGURA 8: TAXA DE ATAQUE PARA OS DESENGORDURANTES BM5176 E BM5411 EM ALUMÍNIO	32
FIGURA 9: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5176	33
FIGURA 10: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5411 ANTES DA RENOVAÇÃO TOTAL DO BANHO DA TINA 1	35
FIGURA 11: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5411 DEPOIS DA RENOVAÇÃO TOTAL DO BANHO DA TINA 1.....	35
FIGURA 12: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5176	39
FIGURA 13: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5411 ANTES DA RENOVAÇÃO TOTAL DO BANHO DA TINA 1.....	40
FIGURA 14: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH REGISTRADOS NAS TINAS DE DESENGORDURAMENTO PARA O DESENGORDURANTE 5411 DEPOIS DA RENOVAÇÃO TOTAL DO BANHO DA TINA 1.....	41
FIGURA 15: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH E ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS PARA O DESENGORDURANTE 5411 NA TINA 00	43
FIGURA 16: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH E ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS PARA O DESENGORDURANTE 5411 NA TINA 0	45
FIGURA 17: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE PH E ALCALINIDADE LIVRE REGISTRADOS PARA O DESENGORDURANTE 5411 NA TINA 1	46
FIGURA 18: EVOLUÇÃO VALORES DE PH REGISTRADOS À ENTRADA E À SAÍDA DA ETARI DA PSA-MANGUALDE PARA OS DESENGORDURANTES 5176 E 5411.....	47
FIGURA 19: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE CQO REGISTRADOS À SAÍDA DA ETARI DA PSA-MANGUALDE PARA OS DESENGORDURANTES 5176 E 5411.....	48
FIGURA 20: EVOLUÇÃO DOS VALORES DO CONSUMO DE CAL NA ETARI DA PSA-MANGUALDE PARA OS DESENGORDURANTES 5176 E 5411.....	49

FIGURA 21: EVOLUÇÃO DOS VALORES DE VOLUME DE ÁGUA TRATADA NA ETARI DA PSA-MANGUALDE PARA OS
DESENGORDURANTES 5176 E 5411.....51

Tabelas

TABELA 1: DESCRIÇÃO DAS TINAS DO PROCESSO DE TTS NA PSA-MANGUALDE	27
TABELA 2: TABELA SUMÁRIA DA TINA 00 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA A ALCALINIDADE LIVRE	37
TABELA 3: RESULTADOS DA ANOVA PARA A ALCALINIDADE LIVRE USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 00	37
TABELA 4: TABELA SUMÁRIA DA TINA 0 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA A ALCALINIDADE LIVRE	37
TABELA 5: RESULTADOS DA ANOVA PARA A ALCALINIDADE LIVRE USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 0	38
TABELA 6: TABELA SUMÁRIA DA TINA 1 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA A ALCALINIDADE LIVRE	38
TABELA 7: RESULTADOS DA ANOVA PARA A ALCALINIDADE LIVRE USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 1	38
TABELA 8: TABELA SUMÁRIA DA TINA 00 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA O PH	41
TABELA 9: RESULTADOS DA ANOVA PARA O PH USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 00	42
TABELA 10: TABELA SUMÁRIA DA TINA 0 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA O PH	42
TABELA 11: RESULTADOS DA ANOVA PARA O PH USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 0	42
TABELA 12: TABELA SUMÁRIA DA TINA 1 TENDO EM CONTA OS DOIS DESENGORDURANTES PARA O PH	42
TABELA 13: RESULTADOS DA ANOVA PARA O PH USANDO AMBOS OS DESENGORDURANTES NA TINA 1	42
TABELA 14: GAMA DE VALORES ESTIPULADOS PELO FORNECEDOR DA BASE MINERAL 5411 (CHEMETALL) PARA A TINA 00	44
TABELA 15: GAMA DE VALORES ESTIPULADOS PELO FORNECEDOR DA BASE MINERAL 5411 (CHEMETALL) PARA A TINA 0	45
TABELA 16: GAMA DE VALORES ESTIPULADOS PELO FORNECEDOR DA BASE MINERAL 5411 (CHEMETALL) PARA A TINA 1	46
TABELA 17: VALORES MÉDIOS E RESPETIVO DESVIO PADRÃO DE PH NAS CORRENTES DE ENTRADA E SAÍDA DA ETARI DURANTE OS PERÍODOS DE UTILIZAÇÃO DOS DESENGORDURANTES 5411 E 5176	48
TABELA 18: VALORES MÉDIO E RESPETIVO DESVIO PADRÃO DE CQO REGISTRADOS À SAÍDA DA ETARI DURANTE OS PERÍODOS DE UTILIZAÇÃO DOS DESENGORDURANTES 5411 E 5176.....	49
TABELA 19: VALORES MÉDIOS E RESPETIVO DESVIO PADRÃO DO CONSUMO DE CAL HIDRATADA NA ETARI NOS PERÍODOS DE UTILIZAÇÃO DOS DESENGORDURANTES 5411 E 5176.....	50
TABELA 20: VALORES MÉDIOS E RESPETIVO DESVIO PADRÃO DE VOLUME DE ÁGUA TRATADA PELA ETARI DURANTE O PERÍODO EM QUE OS DESENGORDURANTES 5411 E 5176 ESTIVERAM EM LINHA DE PRODUÇÃO	51

Acrónimos

BM	Base Mineral
CATA	Cataforese
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CQO	Carência química de oxigénio
CV	<i>Cheval</i>
<i>E-coat</i>	Eletro-revestimento
ED	Electrodeposição
ETARI	Estação de Tratamento de Águas e Resíduos Industriais
F	Distribuição de Ficher
gl	Graus de liberdade
HS	<i>High solvent</i>
MS	<i>Medium solvent</i>
MQ	Média quadrada
P	Probabilidade
PSA	<i>Peugeot Societé Anonime</i>
PVC	Policloreto de Vinil
SQ	Soma dos quadrados
TTS	Túnel de Tratamento de Superfície
UF ou UFR	Ultrafiltrado
UFN	Ultrafiltrado novo
UV	Ultravioleta
valorP	<i>p-value</i>
VCL	Veículos comerciais ligeiros

1. Introdução

Com o aumento da população mundial, a disponibilidade de água potável diminuiu. A água é essencial não só para a sobrevivência dos seres vivos, mas também para o funcionamento das atividades humanas incluindo a indústria. Para atender aos requisitos industriais e agrícolas de água potável é necessário tratar as águas residuais, particularmente os efluentes urbanos industriais. [1]

Devido a uma maior regulamentação governamental e a uma maior consciencialização pública em relação à proteção ambiental, as indústrias não podem ignorar as questões ambientais se quiserem sobreviver no mercado global. Além de cumprir as regulamentações ambientais para a venda de produtos em determinados países, as empresas precisam implementar estratégias para reduzir voluntariamente os impactos ambientais de seus produtos e efluentes. [2]

Neste trabalho pretendeu-se, numa fase inicial, estudar o efeito de um novo desengordurante, em fase de teste, na qualidade do produto final, nos efluentes e no posterior tratamento dos mesmos. Este novo produto químico é um novo desengordurante que foi proposto pelo fornecedor visto que o produto utilizado pela empresa teria na sua composição, segundo a nova legislação, compostos químicos, como o ácido bórico, considerados prejudiciais ao ser humano e que de acordo com as novas diretrizes da União Europeia tem de ser retirado do mercado.

Para testar a eficácia do novo desengordurante foram estudados não só os impactos no tratamento de efluentes bem como a ação principal do produto que é a limpeza da chapa automóvel.

Tendo por base estes impactos é importante que as empresas sejam autossuficientes no que toca ao consumo de água e ao tratamento dos seus efluentes e é por isso necessário estudar as alterações e os impactos que novos produtos usados nos processos industriais possam causar no posterior tratamento dos mesmos.

2. Estado da Arte

2.1 A empresa

A PSA (*Peugeot Société Anonyme*) foi fundada em 1966 na França. Dez anos mais tarde ocorreu a fusão da Citroën S.A. e da Peugeot S.A. dando origem ao grupo *PSA Peugeot Citroën*. Em 1978 o grupo aproveitou os seus resultados sólidos para comprar a *Chrysler Europe*, tornando-se o grupo número um da Europa e número quatro do mundo no setor automóvel. As sucessivas presidências de Jacques Calvet e Jean-Martin Folz levaram a profundas reestruturações dentro do grupo. As sinergias foram aproveitadas para aprimorar a vantagem competitiva do grupo, incluindo plataformas comuns às duas marcas, uma estrutura organizacional técnica e produção harmonizada, juntamente com alianças estratégicas formadas com outros fabricantes de automóveis para melhorar os custos de produção, pesquisa e desenvolvimento. O grupo *PSA Peugeot Citroën* tem conseguido um crescimento robusto para construir uma presença internacional mais forte, principalmente em países de rápido crescimento, como China e Brasil. Nos anos 2000, o grupo PSA intensificou o seu crescimento internacional, sendo a primeira década marcada pelo *ramp-up* (fase inicial de produção industrial) de tecnologias proprietárias, iniciado pela invenção do filtro de partículas nesse mesmo ano e culminando no lançamento do motor *EB PureTech* de três cilindros em 2012, reduzindo as emissões de CO₂ em 18%. Em 2014 com um ambiente económico e social turbulento, a PSA seguiu três estratégias principais: a simplificação das gamas das suas três marcas, *Peugeot*, *Citroën* e o recém-criado DS; a otimização da sua base de produção; e o fortalecimento do Grupo internacionalmente. Em 2016, *PSA Peugeot Citroën* transformou-se em *PSA Groupe* e, um ano depois, a *Opel* e a *Vauxhall* passaram a pertencer ao grupo.[3]

O centro de produção de Mangualde foi projetado em Paris em 1962, mas só começou a funcionar em fevereiro de 1964 com a fabricação do carismático 2CV, com a produção de 472 veículos. O último modelo a nível mundial do 2CV foi produzido na PSA Mangualde em 1990.[4]

Desde 1998 que a PSA Mangualde produz os modelos de carrinhas *Peugeot Partner* e *Citroën Berlingo*. Desde 2018, também se produzem a *Peugeot Rifter* e a *Citroën Berlingo Van*, e em 2019 começaram também a ser fabricados os modelos *Opel Combo* e *Combo Furgão*. Em 2018, a PSA aumentou a sua produção 17,8% face ao ano anterior. Com 57 anos de história já produziu mais de 1,4 milhões de veículos e atualmente fabrica 321 veículos por dia, com três turnos de laboração. Em 2012, comemorando os 50 anos do centro de produção de Mangualde

atingiu-se o número de 1.000.000 de veículos produzido. A PSA Mangualde é a maior empresa do distrito de Viseu e uma das maiores a laborar em Portugal, Figura 1. Em 2015 ocupava o 10º lugar da classificação das maiores empresas exportadoras do país.[4]



Figura 1: Imagem aérea do centro de produção automóvel de Mangualde do grupo PSA[4]

Os princípios desta empresa assentam em três pilares fundamentais: segurança, qualidade e excelência, tendo como prioridade principal a satisfação do cliente. A segurança e saúde dos colaboradores são exigências traçadas pela empresa onde os lemas “zero acidentes” e “zero doenças profissionais” são o objetivo para estabelecer uma verdadeira cultura de saúde, segurança e condições de trabalho tendo como objetivo uma melhoria contínua. A proteção ambiental é um dos compromissos do Centro de Produção de Mangualde que canaliza os meios humanos e financeiros necessários para ampliar os esforços realizados nos últimos anos para reduzir o impacto ambiental da sua atividade industrial e melhorar a qualidade de vida envolvente.[4]

O Centro de Produção de Mangualde divide-se em vários sectores que correspondem ao processo de fabricação por completo dos automóveis, ferragem, pintura, montagem, qualidade e logística.[4]

O processo de fabrico do automóvel inicia-se na ferragem, onde as peças que fazem parte da carroçaria se unem através da soldadura por resistência. As peças são unidas por elementos mecânicos de acionamento elétrico e pneumático. Consoante os diferentes calibres pneumáticos, o seu tamanho e a sua complexidade, as peças, as mesmas são distribuídas por linhas de produção. Depois de fixas à carroçaria, as peças entram na linha de soldadura onde

são soldadas por grandes pinças electropneumáticas que fundem a chapa. De seguida, a carroçaria segue para a pintura. A pintura tem como objetivos proteger o automóvel das agressões físicas e químicas do meio envolvente e garantir estanquidade e estética. As operações fulcrais do setor da pintura são, o túnel de tratamento de superfície (TTS), a cataforese, a estanquidade, a tinta e verniz. O processo de TTS garante que a carroçaria, antes de ser pintada, se encontra limpa e desengordurada após a sua passagem na ferragem. Também garante uma capacidade de anti corrosão e aderência à tinta da chapa depois de a submeter a diversos banhos químicos. Na cataforese é aplicada a primeira camada de tinta através do processo de eletrodeposição. De seguida e após passagem na estufa para o cozimento da primeira camada de tinta, a carroçaria entra em cabines onde são aplicados diversos tipos de mástiques para impermeabilizá-la às agressões externas. No processo de aplicação de tinta existem dois processos, o primeiro é a *base coat 0* onde é aplicada a segunda camada de tinta e a *base coat 1/2* que confere a cor do veículo, que pode ser opaca ou com efeito metálico. Neste último caso o acabamento é feito com verniz que garante não só o brilho final, mas também confere resistência química e mecânica à chapa.

A montagem é dividida em várias etapas, tendo uma linha de montagem principal que é servida por várias linhas de montagem secundárias. Neste sector são montados todos os componentes que fazem parte do automóvel, desde cablagens passando pelos motores até ao revestimento interior. A etapa final da produção, designada de *Bout d'Usine*, tem como objetivo verificar a qualidade do produto, controlando aspeto, conformidades, esforço e ruídos. Os testes a que o automóvel é submetido abrangem todas as áreas de segurança, conforto, eletrónica, funcionamento mecânico e estética. O setor da logística é o centro de recolhe e distribui todos os componentes que fazem parte da linha de fabricação, entregando peças nas diferentes áreas no menor tempo possível garantindo qualidade e menor custo. A logística divide-se em dois armazéns, localizando-se um na montagem e outro na ferragem. Estes armazéns têm a zona de armazenamento de grandes contentores que abastecem bases rolantes e zona de preparação de carrinhos que são entregues às linhas. O transporte é feito em comboios de distribuição, bases rolantes ou por carrinhos sincronizados com fluxo de veículos na linha, todos estes transportes são 100% verdes e a única fonte de energia é elétrica. [4]

Na Figura 2 está exemplificada através de esquema a linha contínua de produção automóvel do Centro de Produção de Mangualde tal como foi descrita anteriormente.



Figura 2: Linha de produção contínua na PSA-Mangualde

2.2 Desenvolvimento da tecnologia de pintura automóvel

Nos primeiros tempos da indústria automóvel, os veículos eram pintados com um produto semelhante a um verniz que era lixado e suavizado e, em seguida, o produto era reaplicado e refinado para assim se formarem várias camadas de revestimento. Depois de várias camadas aplicadas, os veículos eram polidos para produzir superfícies brilhantes. Alguns fabricantes aplicavam uma combinação de escovagem, mergulho e até banho de aspersão para cobrir completamente as várias partes. Todos estes processos eram manuais e o veículo só se encontrava pronto para ser vendido 40 dias depois do início da sua pintura.[5]

Entre as décadas de 1920 e 1940, os revestimentos passaram a ser aplicados através de um equipamento de pulverização e designavam-se por “esmaltes de estufa” e tinham por base resinas alquídicas (obtidas pela condensação de poliálcoois com poliácidos ou anidridos). Esta tecnologia permitiu uma diminuição dos tempos de aplicação e secagem para uma semana ou menos. Além disso, os acabamentos de superfície eram mais uniformes e precisavam de menos processos abrasivos. Em 1923, E.I. DuPont De Nemours desenvolveu um sistema de laca nitrocelulósica que incluía escolha de cor e oferecia uma melhor aplicabilidade do uso de pistolas de tinta pulverizada. O sistema de lacas exigia a aplicação de 3 ou 4 camadas para obter as propriedades de superfície e composição química desejadas, mas as lacas tinham relativamente pouca resistência a compostos como o ácido clorídrico o que impedia a capacidade dos revestimentos suportarem ambientes ácidos. O desenvolvimento do esmalte alquídico que foi introduzido em alguns modelos de pinturas automóveis foi outra melhoria significativa na tecnologia de pintura. Este esmalte forma um filme durável devido às reações de ligação molecular que ocorrem após a pulverização da tinta sobre os veículos e passagem

num forno a temperatura elevada. Outra vantagem deste processo foi a diminuição do tempo de aplicação relativamente ao processo usado inicialmente na indústria automóvel que consistia na aplicação de várias camadas de verniz. A variedade de pigmentos orgânicos foi outra inovação que o processo de laca nitrocelulósica trouxe à indústria automóvel pois diversificou a variedade de cores disponíveis no mercado. A grande desvantagem era novamente a pouca resistência a ambientes ácidos e, também, à luz solar, o que fazia com que as cores perdessem coloração e brilho. Para ultrapassar o problema da durabilidade e resistência da tinta, nos anos 60 os acabamentos esmaltados melhoraram consideravelmente com a introdução de esmaltes em estufa acrílica. Estes eram aplicados usando uma pistola de pintura e seguido de cozimento no forno, resultando assim num acabamento brilhante e resiliente. No entanto, a pulverização de tinta era aplicado manualmente, o que resultava em espessuras de revestimento não uniformes durante a aplicação das múltiplas camadas necessárias.[5]

Nos anos 50, o processo de aplicação de revestimento por imersão levantou questões relacionadas com a segurança e problemas ambientais e de processamento. O uso de solventes e água nos tanques de imersão revelou um risco elevado de explosão e incêndio. De modo a resolver este problema, em meados da década de 1960 introduziram-se as tintas de eletrodeposição anódicas. Para melhorar ainda mais a aparência e durabilidade dos revestimentos um novo tipo de acabamento foi desenvolvido e introduzido no final dos anos 1970, o método iniciava-se com a aplicação de um revestimento fino e terminava com um verniz mais espesso. Este processo de pintura de acabamento começava pela aplicação de num revestimento de esmalte pigmentado (*basecoat*), seguindo-se um esmalte claro (*clearcoat*) para terminar. O sucesso desta tecnologia deveu-se ao desenvolvimento de verniz com durabilidade superior à dos anteriores em todos os climas. No entanto o custo do processo de pintura do método “*basecoat / clearcoat*” era insuportável para as linhas de automóveis mais baratas, sendo usado apenas em linhas de automóveis mais caras e de alta qualidade. Nos anos seguintes foram introduzidos refinamentos nas tecnologias de material e processamento que permitiram a redução dos custos e, no final da década de 1980, o uso do processo “*basecoat / clearcoat*” estendeu-se às gamas de automóveis mais baratas. Entretanto, a Opel introduziu na década de 1980 o primeiro revestimento à base de água. Desta forma, num curto período de tempo, os processos de revestimento automóvel evoluíram de modo a suprir as necessidades da indústria, como a capacidade de aplicar revestimentos uniformes com espessuras na gama de 100 µm a 140 µm com um rendimento elevado.[5]

Em relação à aplicação da tinta, durante muito tempo, a pintura foi feita manualmente por pulverização, o que exigia uma habilidade significativa, devido à necessidade do revestimento ter uma espessura uniforme independentemente das áreas ou formas das superfícies. Hoje em dia, com pistolas robóticas de pulverização controladas por computador, a pintura manual foi drasticamente reduzida e, além disso, os processos automatizados garantem a segurança do trabalhador e a uniformização da tinta depositada na superfície. No entanto, as oficinas de pintura automóvel ainda são uma grande área de consumo de energia contribuindo significativamente para os custos operacionais de uma empresa de montagem automóvel, correspondendo a cerca de 30% a 50% dos custos totais de fabrico. Estes custos incluem a energia associada à ventilação das cabines de pintura para tratamento e condicionamento de ar bem como para secagem de tinta. As emissões geradas pelas gotículas de tinta não depositadas nas superfícies dos automóveis, assim como o solvente evaporado durante a pulverização contém vários poluentes regulamentados, como os compostos orgânicos voláteis (COVs), devem ser tratados na cabine de pintura. [5]

Os COVs são compostos químicos encontrados em várias tintas e solventes e são considerados prejudiciais ao meio ambiente. São substâncias químicas à base de carbono que nas condições ambiente (temperatura e pressão) evaporam criando partículas voláteis prejudiciais para o ser humano e ambiente. Os hidrocarbonetos são exemplos de COVs, estes reagem com a luz solar originando por exemplo as chuvas ácidas, são assim considerados de gases com efeito estufa pois aumentam a concentração de ozono na atmosfera. Estes compostos não são apenas prejudiciais para o meio ambiente, mas também para a saúde humana e animal e dependendo da exposição a atmosferas concentradas com estes compostos as consequências podem ir desde irritações a nível cutâneo e nas vias respiratórias até consequências graves como doenças cancerígenas e problemas cardíacos. [6]

Atualmente existem dois tipos de tintas utilizadas adequadas para uso em veículos antigos: uretanos ou esmalte de uretano de estágio único e uretanos de dois estágios. Os uretanos de dois estágios são extremamente duráveis, resistentes à formação lascas e a produtos químicos e mantêm o brilho ao longo do tempo. Os uretanos de estágio único são apenas similares aos antigos vernizes e esmaltes secos a ar, pois são um revestimento com a cor, brilho e proteção UV, tudo num único material que não requer um acabamento superior transparente. Todas as formulações são 2K, ou seja, é necessária a adição de um ativador de acordo com as instruções do fabricante, que curará quimicamente e endurecerá a tinta. Os uretanos de dois estágios

também conhecidos como “*base-clear*” também são formulações 2K que requerem um ativador, mas consistem apenas numa fina “base” de filme sem brilho. O verniz é posteriormente pulverizado sobre a parte superior revestida com múltiplas camadas de uretano transparente e é responsável por toda a resistência UV, brilho e proteção do revestimento de tinta. [7]

2.3 Processos de tratamento de chapa e pintura automóvel

O revestimento automotivo inclui a pintura automóvel e o tratamento prévio da carroçaria. Estes processos sofreram algumas alterações ao longo do tempo a fim de melhorar o aspeto final, a resistência ao meio e o envelhecimento, e também minimizar os impactos ambientais que destes métodos. [5]

Os métodos modernos de revestimento automotivo consistem atualmente em cinco etapas principais: pré-tratamento, ED, aplicação do isolante, aplicação do primário e acabamento. O pré-tratamento remove e limpa o excesso de metal e forma uma estrutura de superfície apropriada permitindo a ligação de uma camada de proteção contra corrosão. O passo seguinte é a ED da camada anticorrosiva ou de prevenção de ferrugem. De seguida aplica-se um isolante, como por exemplo policloreto de vinilo (PVC), para garantir anti-corrosão, eliminação de vazamentos de água e minimização de ruído de estilhaçamento e vibração. No passo seguinte é aplicado um primário para promover a adesão entre a superfície e o revestimento de base e também obter uma superfície mais lisa para as camadas subsequentes e com propriedades anti-lascagem. Finalmente, o acabamento com a aplicação de verniz, que providencia as propriedades de superfície com a cor, a aparência, o brilho, a suavidade e a resistência ao meio.[5]

A Figura 3 apresenta os diferentes tipos de revestimentos aplicados num automóvel durante o processo de pintura. Na figura estão esquematizadas as diferentes camadas que cobrem um veículo automóvel. Começando do topo da pilha de revestimento, aparece o verniz que é a camada que dá o brilho final ao corpo, abaixo desta está a base ou cor e de seguida o primário. A camada 4 é um revestimento de eletrodeposição (ED), e a camada 5 é o revestimento de conversão de fosfato. A camada de ativação abaixo da camada de fosfato, isto é, entre a camada de fosfato e o painel do corpo de aço, tipicamente consiste em titânio ou zinco, mas não tem espessura, porque é feito de partículas não contíguas aplicado sob especificações que exigem uma aplicação baseada em uma área de peso por unidade.[8]

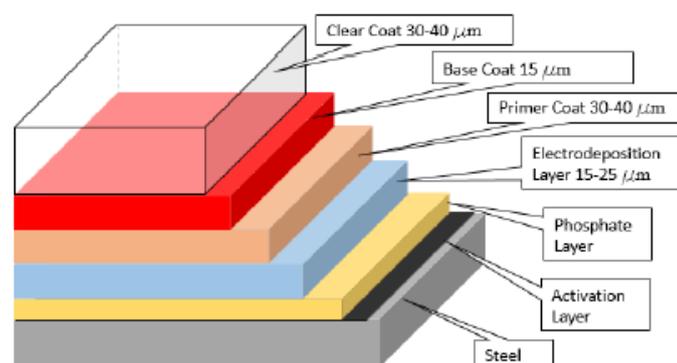


Figura 3: Representação das diferentes camadas na chapa automóvel (não está à escala)[8]

A primeira fase de tratamento da chapa automóvel é a sua limpeza, este processo de limpeza e desengorduramento da chapa denomina-se de Túnel de tratamento de superfície.

2.3.1 Túnel de tratamento de superfície

O processo de Túnel de tratamento de superfície (TTS) decorre de forma sequencial numa série de tinas industriais onde ocorrem a limpeza e o desengorduramento que conferem capacidade anti corrosão e de aderência da tinta da chapa.[9]

Para aumentar a eficácia do acabamento, as peças devem estar limpas antes do revestimento de conversão (processo seguinte). A limpeza aquosa e o desengorduramento são processos típicos de limpeza que dão à superfície melhor qualidade para o tratamento químico seguinte. Se este estágio de limpeza/pré-tratamento não remover os resíduos indesejáveis da superfície, as etapas subsequentes do processo não produzirão um revestimento de conversão uniforme e, portanto, não protegerão adequadamente a superfície do metal contra corrosão.[9] A Figura 4 ilustra o efeito do meio nas chapas metálicas quando estas são expostas sem qualquer tipo de tratamento químico.

2.3.2 Conversão de camada

Um revestimento de conversão de alta qualidade é essencial para a durabilidade da pintura, aumenta a área total da superfície e promove a adesão do filme orgânico posteriormente aplicado. Além disso, o revestimento de conversão altera a natureza química da superfície, o que aumenta a resistência à corrosão. Desta forma, o material fica preparado para a pintura posterior.[9] Na Figura 4 está representado o efeito da corrosão em revestimento metálico, através desta podemos ver que uma superfície metálica sem qualquer tipo de tratamento na

superfície e colocada às condições ambientais é corroída. A superfície é continuamente desgastada e há a formação de ferrugem.

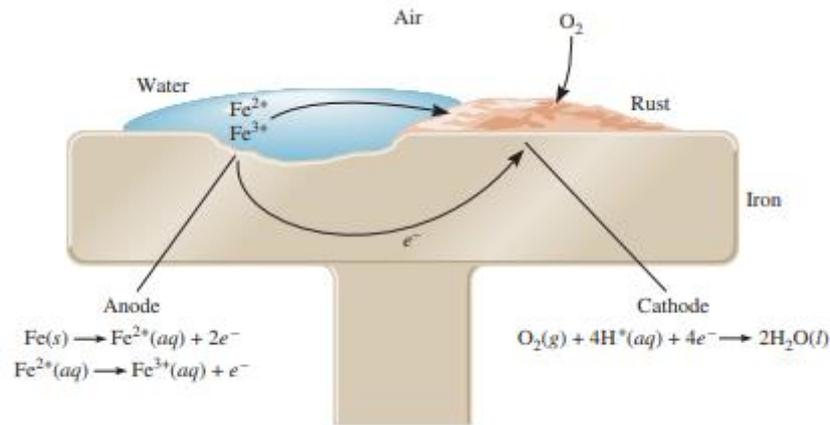


Figura 4: Revestimento de metal sujeito a corrosão[10]

Existem diferentes maneiras de controlar a corrosão, incluindo o uso de revestimentos, aplicação de proteção anódica/catódica, entre outros. Os revestimentos orgânicos são muito utilizados a nível industrial para a proteção de superfícies metálicas em ambientes agressivos. Os revestimentos de conversão são amplamente utilizados como tratamento de superfície antes da aplicação do revestimento orgânico, a fim de aumentar a força de aderência entre superfícies metálicas e revestimentos orgânicos e também melhorar o desempenho anticorrosivo do sistema de revestimento. Os revestimentos de conversão de cromato e fosfato são frequentemente aplicados para este fim como pré-tratamento comuns de superfícies industriais. O pré-tratamento à base de fosfato está a ser cada vez menos utilizado devido ao impacto ambiental negativo como por exemplo a eutrofização nas águas residuais deste processo. Já os revestimentos de conversão de cromato, que têm vindo a ser amplamente usados por muitos anos, contêm materiais cancerígenos. Com o objetivo de substituir estes revestimentos de conversão, tem sido desenvolvidos outros materiais baseados em zircónio, titânio, vanádio, cério e molibdénio, que têm demonstrado um menor impacto ambiental, menor consumo de energia e menos prejudiciais à saúde humana.[2]

O outro processo que combate a corrosão é a proteção anódica/catódica e o processo usado industrialmente denomina-se de cataforese.

2.3.3 Cataforese

O processo de cataforese consiste na aplicação da primeira camada de tinta por eletrodeposição e cujo principal objetivo é evitar a corrosão da chapa. O processo de pintura por eletrodeposição tem a capacidade específica de cobrir completamente um objeto de metal, mesmo quando a sua morfologia é complexa assegurando a pintura das regiões menos acessíveis. Outras características importantes deste processo são o alto grau de automação, a completa utilização da tinta e a baixa poluição. A eletrodeposição utilizada atualmente na indústria automóvel, é o revestimento catódico, que substituiu o revestimento anódico na década de 1970, pois garantia uma maior ação anticorrosiva. A tensão inicial constante aplicada foi substituída por uma tensão gradualmente crescente, que melhora a qualidade do primário, segunda camada de tinta que promove mais aderência e durabilidade da tinta pigmentada final que dá cor ao automóvel, graças à eliminação de seus defeitos locais.[11]

Esta técnica, eletrodeposição por cataforese, foi testada utilizando diferentes substratos (tipos de metais), diferentes tipos de revestimento (por exemplo, a sua morfologia) e diferentes condições de operação: temperatura de cura e tensão aplicada. A tensão aplicada entre ânodos e o objeto a ser pintado (cátodo) durante este processo é um importante parâmetro operacional pois gera o campo elétrico necessário que move e estabiliza a partícula de tinta colóide na superfície do objeto pintado (película de tinta). Como o filme depositado aumenta numa dada região, também aumenta sua resistência elétrica, que inibe o crescimento sucessivo do filme nessa região e o processo continua em regiões menos acessíveis, onde o filme ainda não foi depositado. O tempo de cozimento/cura também é um fator que influencia a qualidade final do revestimento pois demasiado tempo na estufa faz com que o cozimento seja demasiado provocando marcas na chapa. [11]

A agitação do banho de eletrodeposição no tanque é um parâmetro crítico do processo. A sua principal função é evitar a deposição e acumulação de partículas de tinta na superfície do automóvel, cujo efeito é uma maior fração de partículas de tinta na parte inferior do banho e uma menor no topo. A consequência é um revestimento espesso no fundo e uma fina camada no topo do objeto pintado devido à relação linear entre a fração de partículas depositadas do filme e a sua agitação. Uma agitação mais agressiva reduz a concentração de hidroxilos que resulta na coagulação das partículas coloidais acumuladas e no aumento da tensão de corte que remove a parte mais instável aderida do filme. No passado, foram efetuados testes experimentais para relacionar o movimento do banho com a coagulação de partículas de tinta

coloidal na etapa inicial da eletrodeposição. O efeito de remoção do movimento do banho de eletrodeposição torna-se provavelmente mais forte, quando é combinado com uma tensão aplicada pulsada durante o processo. Quando a tensão é interrompida, a película de tinta perde sua força atrativa eletrostática e sua estabilidade diminui formando coágulos à superfície na chapa.[11]

Após o banho de cataforese a carroçaria é sujeita a sucessivas lavagens em ultrafiltrado (UF), estas lavagens têm como finalidade remover o excesso de revestimento não depositado na superfície da carroçaria aperfeiçoando assim o aspeto do filme. Os banhos de lavagem em UF funcionam em cascata inversa saindo do último estágio de lavagem o ultrafiltrado novo (UFN) que é pulverizado pelas rampas de aspersão.[12]

O uso de ultrafiltração de fluxo cruzado para a recuperação de material de revestimento a partir de correntes aquosas começou com a tinta de eletrodeposição na indústria automóvel há cerca de 30 anos. O sucesso precoce da ultrafiltração para a recuperação da tinta de eletrodeposição deve-se à recuperação e concentração da tinta de eletrodeposição em níveis adequados para a sua reutilização. Do lado do permeado, a água é virtualmente livre de sólidos e pode ser reutilizada após com osmose reversa. Desta forma, a utilização de ultrafiltração apresenta uma série de vantagens económicas e ambientais.[13]

2.3.4 Processo de Estanquidade

Nesta etapa o objetivo principal é a aplicação do isolante que protege inibindo a formação de ferrugem e isola o interior do automóvel das agressões do meio externo, como por exemplo, a chuva e temperatura extremas, de possíveis entradas de detritos e do ruído do próprio automóvel e do exterior.

O isolante é aplicado em torno e dentro das portas, do capô, da mala e do tejadilho, é também colocado por baixo da carroçaria e na zona das rodas traseiras e dianteiras, e na parte frontal onde posteriormente será colocada toda a parte mecânica. A aplicação do isolante é realizada manualmente ou com robô. Os isolantes normalmente utilizados são PVC e acrílico-uretano, uma vez que fornecem proteção contra ruídos e amortecimento de vibrações. Na parte inferior da carroçaria o ruído e a vibração são transferidos do motor, do sistema de transmissão, do sistema de suspensão, do ruído dos pneus e do fluxo de ar, e os isolantes da parte inferior reduzem a transferência de ruído no interior do compartimento do automóvel. O revestimento

da parte inferior também fornece proteção contra corrosão e contra lascagem (tipicamente, é realizado usando robôs equipados com pulverizadores sem ar). [5]

2.3.5 Pintura

O passo final no processo de revestimento do veículo automóvel é a aplicação do acabamento, que consiste em três camadas: o primário, a base e o verniz. O revestimento de primário é o primeiro revestimento desta etapa e permite dar à carroçaria melhor aderência da cor fazendo com que a chapa esteja mais uniforme. Depois da deposição do primário, o corpo é revestido com uma camada de base que contém o pigmento responsável pela coloração, por fim o de verniz fornece uma camada protetora contra as agressões ambientais, corrosão e degradação pela luz UV, promove a retenção de cor e proporciona um acabamento suave, sem manchas e uniforme.[5]

2.3.5.1 Primário

Atualmente os primários usados na indústria automóvel podem ser à base de água, solvente ou pó. A principal razão para a aplicação de primários até 1990 era a melhor resistência às agressões do meio, aparência e resistência da tinta. Os primários em pó surgiram para reduzir a quantidade de COVs emitidos diretamente para a atmosfera ou em equipamentos de recolha e tratamento de poluentes. O principal objetivo dos primários, atualmente, é essencialmente melhorar a aderência entre a eletrodeposição e o acabamento, fornecer proteção contra estilhaçamento, melhorar a aparência da tinta e ser compatível com os regulamentos de emissões.[5]

O primário preenche e suaviza as pequenas imperfeições e as áreas de superfície mais deterioradas que foram sujeitas a abrasivos em etapas anteriores, atuando como um nivelador produzindo uma superfície acabada mais lisa.[5]

2.3.5.2 Base

O revestimento de base é a terceira camada adicionada ao carro após o primário e antes do verniz. Esta parte do acabamento é a responsável pela cor do automóvel. Existem centenas de milhares de cores de base, e, aproximadamente 1000 novas cores são adicionadas a esta lista a cada ano. Designações como leveza ou escuridão, matiz e croma, são termos padrão usados

na indústria de cor para descrever a natureza tridimensional da coloração criada usando pigmentos no revestimento de base de um automóvel. Os pigmentos implicam qualquer sólido particulado colorido, preto, branco ou fluorescente que seja insolúvel na tinta na qual o pigmento é incorporado. Com a variação na concentração de um pigmento pode ser modificada a saturação de croma ou cor, isto é, o nível de intensidade e riqueza da cor. Deste modo, com vários pigmentos e materiais de efeito, é possível criar um número ilimitado de acabamentos de automóveis com valores, tonalidades e croma únicos e distintos.[5]

Existem três tipos diferentes de revestimentos básicos que são usados na pintura automóvel: base de solvente (MS), elevado teor de solvente (HS) e à base de água. Os revestimentos básicos MS contêm 15% a 20% de níveis de sólidos e têm uma viscosidade de pulverização de 100 mPa.s a 1000 rpm. Os revestimentos básicos HS foram desenvolvidos a partir de revestimentos de base MS de modo a que os níveis de sólidos em tintas em *spray* à base de solvente aumentassem, e os solventes orgânicos diminuíssem para minimizar as emissões de COVs. Os revestimentos básicos à base de água tornaram-se o revestimento básico primário com mais benefícios ambientais, pois as tintas à base de solvente emitem 520 vezes mais COVs do que as tintas à base de água.[6][5]

2.3.5.3 Verniz

O revestimento final da superfície de um automóvel é o verniz. Este confere durabilidade, resistência a agressões físicas do meio (arranhões) e também a agressões químicas do meio como o desbotamento causado pelos raios UV do sol, confere um brilho e profundidade que de outra forma não seria tão duradoura nem visível. O dano físico resultante da corrosão está associado a uma perda localizada de material e deformação ou corrosão da superfície do verniz. Para conferir durabilidade UV são adicionados estabilizadores ao verniz que evitam a degradação induzida por radiação ultravioleta.[5]

A Figura 5 ilustra a deposição ordenada dos diferentes revestimentos descritos anteriormente, mostra a sua espessura relativamente uns aos outros embora a figura não se encontre à escala.

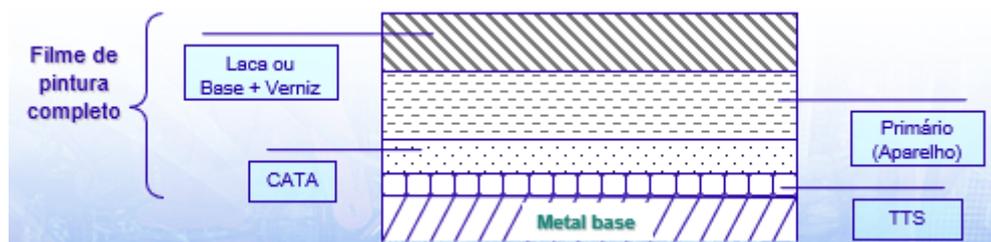


Figura 5: Revestimentos de tratamento e pintura automível sob camada de metal[14]

2.4 Impacto ambiental e tratamento de efluentes na indústria automível

2.4.1 Processos “verdes”

O processo de TTS usado na indústria automível (nomeadamente na PSA – Mangualde) é considerado um processo “verde” pois foi desenvolvido ou reformulado para ter um impacto ambiental reduzido. No desenvolvimento do processo minimizou-se, desde o consumo de matérias-primas e de energia bem como a geração de efluentes líquidos, sólidos ou gasosos. Embora seja denominado como processo “verde” por ser menos prejudicial a nível ambiental do que processos de TTS anteriores pensa-se que ainda existe alguma margem para melhorar.[15]

O termo de processo “verde” foi criado para refletir um novo paradigma de produção que emprega várias estratégias e técnicas com impacto ambiental reduzido para se tornar mais eco-eficiente. Estas estratégias incluem a criação de produtos/sistemas que consomem menos matérias-primas e energia, ou até mesmo a substituição de matérias-primas para reduzir saídas indesejadas ou promover a reciclagem de correntes.[15]

As alterações introduzidas resultam das alterações de mercado e tecnológicas. Embora o interesse em processos “verdes” aumente cada vez mais a nível industrial, é necessária uma melhor definição do termo para se diferenciar entre produção “verde” a nível operacional, a nível do processo e a nível do sistema.[15]

2.4.2 A água como efluente

A água é um dos efluentes tratados na estação de tratamento e o seu tratamento e posterior reutilização é essencial visto que é um recurso imprescindível para a vida na Terra, mas que infelizmente se encontra em escassez visto que a sua procura é demasiada tendo em conta a sua disponibilidade.[16] A crescente industrialização e a rápida urbanização aumentaram consideravelmente a taxa de poluição da água. Por isso é essencial que as

indústrias desenvolvam métodos que permitam a reciclagem e reutilização da água tratada. Esse tratamento depende principalmente da disponibilidade de tecnologia de processo adequada para a purificação da água, mas devido a grandes flutuações na qualidade do efluente industrial, isso torna-se mais desafiador. Com o aparecimento e desenvolvimento da tecnologia, por exemplo a utilização de membranas, e melhorias significativas na eficiência e na rentabilidade dos processos de tratamento a competitividade da reciclagem aumentou muito nos últimos anos.[17]

2.4.3 Floculação – tratamento de efluentes

Um dos processos mais comuns para o tratamento de efluentes industriais é a floculação. Este processo é usado na Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais (ETARI) da empresa em estudo. A floculação das águas que chegam a ETARI ocorre após adição de produtos químicos conhecidos como floculantes, estes podem ser de origem orgânica ou inorgânica. A ação do floculante é produzir o aumento das partículas coloidais em suspensão promovendo o depósito das mesmas no fundo do tanque. Entre os floculantes inorgânicos estão os sais de metais multivalentes como o alumínio e o ferro, que são aplicados com maior frequência. Os floculantes inorgânicos são usados em quantidades muito grandes, atuando em grandes quantidades de lodo e afetando fortemente o pH. Os floculantes orgânicos são tipicamente de natureza polimérica e, ao contrário dos inorgânicos, são eficazes em concentrações de ppm. Tanto polímeros sintéticos solúveis em água como naturais são usados como floculantes.[1]

2.4.4 Compostos orgânicos voláteis

Os COVs são os principais poluentes emitidos pelas cabines de pintura. O aumento da produção de veículos leva por consequência ao aumento de consumo de tintas para automóveis, o que gera preocupações sobre os riscos causados pela presença de COVs nas tintas. Para atender às exigências das regulamentações ambientais existentes e futuras, os fabricantes de automóveis têm mudado para produtos de baixo COV, como tintas à base de água. Tem sido relatado que as emissões geradas para pintar um carro diminuíram de 4,10 kg / carro em 2005 e 2,58 kg/carro em 2013, uma redução de 35,6% por veículo em 8 anos, devido ao uso de água tintas base como substituto de tintas à base de solvente. Para evitar a emissão direta de estes

compostos para a atmosfera são colocados nas chaminés filtros com carvão ativado que filtram em parte estes compostos através do processo de adsorção. [18]

2.5 Utilização de ácido bórico na indústria automóvel

O ácido bórico é um ácido fraco hidratado do óxido bórico com propriedades antissépticas, antifúngicas e antivirais suaves. Este composto também designado por borato de hidrogénio existe na forma de cristais incolores ou um pó branco que se dissolve na água.[19]

Na indústria automóvel, e em específico no Centro de Produção de Mangualde, o ácido bórico é usado na composição química do desengordurante que é utilizado no TTS.

Em termos de impactos o ácido bórico não se faz sentir em termos ambientais, mas sim em impactos para o ser humano, mais especificamente na gravidez e na fertilidade. Segundo a ECHA (European Chemical Agency) “O ácido bórico é identificado como uma substância que preenche os critérios do artigo 57.º, alínea c), do Regulamento (CE) n.º 1907/2006 (REACH) devido à sua classificação como tóxica para a reprodução (categoria 2).” Segundo o documento *“Member State Committee Draft Support document for identification of Boric Acid as a substance of very high concern because of its CMR properties”* a toxicidade do ácido bórico foi testada por várias vias (oral, inalação e dérmica) e constatou-se que a sua absorção por via oral e por inalação é de 100% enquanto que a dérmica é praticamente nula mas também se verificou que o organismo o elimina rapidamente. No caso de uma mulher grávida apurou-se que o ácido bórico atravessa a placenta podendo gerar malformações no feto. Também foram realizados testes de fertilidade que demonstraram que não apenas o sistema reprodutivo masculino, mas também o feminino, era um alvo para os efeitos tóxicos do ácido bórico.[20]

2.6 Descrição dos processos de tratamento de chapa e pintura automóvel na

PSA – Mangualde

2.6.1 Túnel de tratamento de superfície

Esta é a fase inicial do processo de limpeza da carroçaria à saída da ferragem (caixa), é submetida à remoção de todos os resíduos químicos ou físicos por sucessivas lavagens com desengordurante e água. É nesta fase que entra o produto em estudo e onde se incidiu o posterior tratamento de resultados obtidos.

A caixa sai da ferragem e é colocada numa armação que a mantém suspensa ao longo do processo seguinte. Entra num primeiro estágio (tina 00) onde é submetida a uma lavagem através duns aspersores que lavam a carrinha com água, desengordurante e tensio ativo. O grande objetivo da tina 00 é a pré-lavagem da caixa, onde se retiram qualquer tipo de limalhas ou detritos suspensos que se encontrem sobre a caixa, este processo é designado por *Power Washer*. A temperatura da água nesta tina e nas duas seguintes (desengorduramento) é cerca de 55°C. De seguida a carroçaria entra na tina 0 que contem metade da sua capacidade com uma solução de água, desengordurante e tensio ativo. Esta tina também tem aspersores que deitam a mesma solução. Aqui o principal objetivo é tirar todo o tipo de gorduras que a caixa possa ter para que a posterior penetração da tinta seja mais eficaz. A etapa seguinte (tina 1) é a última fase do desengorduramento. Nesta tina o processo ocorre por imersão, ou seja, a caixa é submersa no banho. Este banho tem as mesmas características dos banhos das tinas anteriores. Nas duas tinas seguintes ocorre a lavagem da caixa. Na primeira tina (2), a caixa é imersa na sua totalidade numa solução de água industrial. De seguida, na tina 3 a caixa é submetida a um banho de água desmineralizada por aspensão, dando-se por concluído o processo de lavagem industrial. Estes dois estágios do processo ocorrem à temperatura ambiente. Na Figura 6 está esquematizado o processo de TTS usado na PSA-Mangualde.

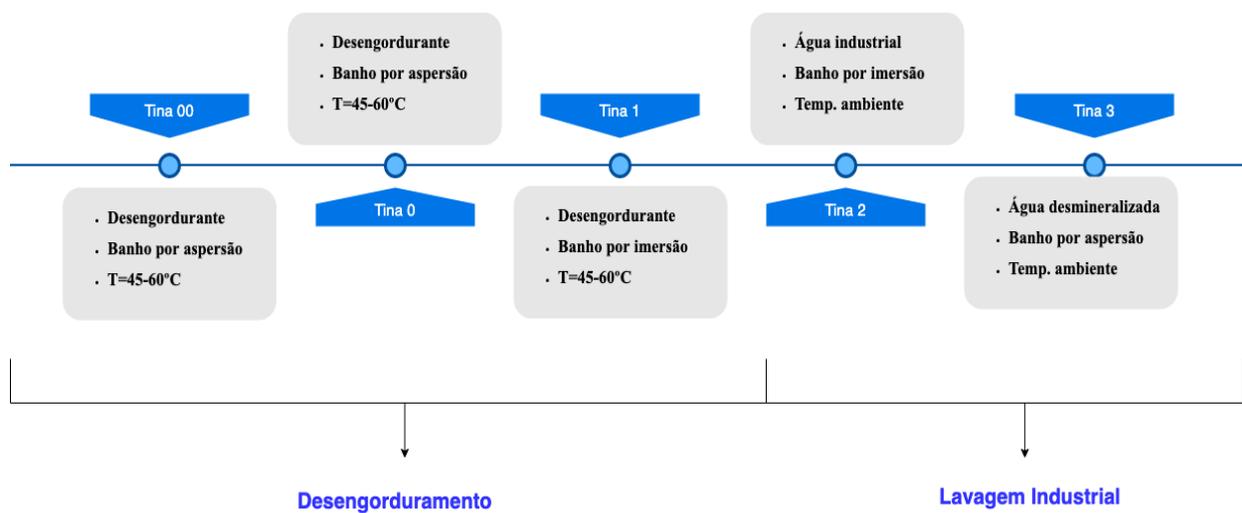


Figura 6: Esquema representativo do processo de TTS na PSA-Mangualde

2.6.2 Processo Oxsilan

Após o TTS, a caixa segue para a tina 4 que contém Oxsilan. O Oxsilan é óxido de zinco e é responsável pela inibição do surgimento de fungos na tinta. A composição química desta

tina promove a conversão do metal num óxido, hidróxido ou sal do metal, ou seja, passa de uma superfície ativa para uma superfície inativa promovendo a aderência da pintura e a resistência à corrosão. Nesta tina ocorre ainda a fosfatização que é a conversão do metal num sal, formando uma camada compacta através do ataque eletroquímico do ácido e posterior precipitação de cristais na superfície.[21] Nesta etapa a caixa é sujeita a um banho por imersão de água desmineralizada que contém, para além do produto principal, aditivos e corretores que garantem a presença de zircónio, silano e cobre e que mantêm o pH da mistura ácido. Nas etapas seguintes, tina 5 e 6, a caixa é sujeita a uma lavagem com banhos sucessivos de água desmineralizada.

2.6.3 Cataforese

A caixa sai do TTS, passa pelo processo de conversão de camada e entra diretamente na tina da cataforese. Na primeira tina, a caixa é submetida a um banho de imersão que contém água desmineralizada com pasta e ligante. Nesta fase a caixa é submetida a uma diferença de potencial entre a sua estrutura e o solvente que a envolve fazendo com que todo o solvente penetre em toda a superfície da caixa. As duas tinas seguintes são banhos de aspersão e imersão em que o banho destas tinas é proveniente da tina de cataforese sujeito a ultrafiltração, este processo de ultrafiltração ocorre paralelamente à cataforese. Resumidamente, a solução proveniente da tina 1 da cataforese é filtrada, separando a água dos restantes componentes e introduzida de novo na tina 2 e 3 da cataforese. Os componentes sólidos voltam a entrar na tina 1 e a água entra na tina 2. À saída da cataforese a caixa entra numa estufa a fim de secar por completo toda a sua superfície.

2.6.4 Recuperação de solventes

A água que resulta do banho da tina 00 e da tina 0 entram num circuito de aproveitamento de água. O caudal desta água é dividido por dois hidrociclones que vão separar a água dos compostos sólidos como limalhas que possam estar agarradas à caixa. Os resíduos sólidos saem do sistema enquanto que a solução aquosa passa num permutador de calor para voltar à temperatura inicial uma vez que esta passagem no hidrociclone faz com que a sua temperatura baixe. O banho da tina 1 passa também num hidrociclone, onde a parte sólida da solução a tratar volta de novo ao sistema e a solução líquida depois de passar num permutador a fim de aquecer a mesma até à temperatura a que se encontra o banho volta também ao banho.

Na tina 2 o aproveitamento da água desmineralizada é cíclico sem passar por qualquer tipo de tratamento. O excesso da água no banho de imersão é bombeado para as rampas de aspersão onde é novamente inserido no sistema, mas desta vez pelos pulverizadores.

Na tina 3 o nível do banho de imersão é menor, a água desmineralizada que compõe este banho, após atingir o nível máximo permitido nesta fase (controlador de nível), parte desta é reaproveitada para o banho da tina 2 uma vez que nesta etapa a água desmineralizada é mais “pura” do que na tina 2. Outra parte do excesso de água no banho é submetida à passagem nos filtros a fim de a purificar ao máximo caso haja algum tipo de resíduo proveniente dos estágios anteriores e volta de novo ao banho. A alimentação deste banho é somente a fonte de água desmineralizada interna que entra diretamente no banho através das rampas de aspersão.

Na tina 4 uma vez que o banho é diferente dos restantes, este apenas passa no sistema de filtro prensa para retirar qualquer tipo de resíduo e volta diretamente. A tina 5 embora seja água desmineralizada não é alimentada diretamente da fonte, a tina 6 é que é alimentada da fonte e o seu excesso é bombeado para a tina 5.

Nas tinas da cataforese existe uma unidade de ultrafiltração, com membranas compatíveis com as pinturas catiónicas, que faz com que os compostos sólidos e água sejam continuamente renovados.

2.6.5 Pintura e estanquidade

Define-se como sendo uma sucessão de operações que vão conferir ao veículo capacidade de responder às exigências de resistência às agressões do meio exterior (mecânicas, químicas, etc.), de estanquidade e estética.

Ao sair da estufa da cataforese a caixa entra na *Cabine Mástique*, nesta fase toda a caixa é isolada através da aplicação de mástique. Aqui existe também uma avaliação à qualidade de aplicação da primeira tinta e a aplicação de proteções isolantes do veículo. A segunda etapa do circuito da pintura é a *Cabine Aparelho*, aqui é colocado o primário, segunda camada de tinta, dentro e fora da caixa. Posteriormente a caixa é pintada com a cor da tinta definitiva e depois, consoante o pedido, é ou não aplicado o verniz. Seguidamente a caixa entra de novo na estufa onde a tinta e o mástique aplicado é cozido. A fase final do processo de pintura é a lustragem constituída pela verificação pormenorizada da qualidade de pintura. Se existir algum tipo de anomalia nesta fase a caixa volta para trás e dependendo da anomalia é sujeita apenas a uma correção e pintura manual, se a anomalia for de grandes proporções a

caixa é submetida novamente a todo o processo de pintura depois de se retirar a última camada de tinta a toda a caixa.

2.6.6 Processo de tratamento de efluentes

Os efluentes tratados na ETARI são os banhos provenientes do TTS, da lavagem industrial e água das cabines de pintura.

A água, proveniente essencialmente das tinas de TTS e lavagem industrial, entra num depósito situado na ETARI onde é armazenada e em seguida passa através dumas membranas com reduzida porosidade, onde se acumulam os detritos, formando umas lamas que se depositam num contentor e que posteriormente são tratadas. A água segue para a ETARI municipal.

A água mais os restos de tinta provenientes das cabines de pintura entram noutra tanque onde se adicionam anti espumas e posteriormente forma-se uma camada de espuma/lama superficial que se vai depositar num reservatório externo consoante o nível da água a tratar aumenta. A água tratada volta às cabines de pintura. A este processo denomina-se de Flocculação.

Então toda a água na pintura (tinas, cabines, etc.) é proveniente de um furo da fábrica, de água municipal e de água desmineralizada produzida internamente (proveniente da ETARI).

2.6.7 Ensaios de qualidade e testes de laboratório

Todos os dias são realizados teste no laboratório da PSA com a finalidade de controlar os parâmetros das tinas para entender se estas estão conforme as normas. A periodicidade das amostras recolhidas para testes depende de cada tina. No TTS é retirada uma amostra de cada tina uma vez por turno, na tina 4 é retirada duas vezes por turno e na cataforese é recolhida uma amostra de cada tina no segundo e último dia da semana.

Os testes realizados são os seguintes, os seus procedimentos estão explicados no Anexo 8.1:

- ✓ pH
- ✓ Alcalinidade Livre
- ✓ Condutividade
- ✓ Teor de cobre

- ✓ Medição de fluoretos

- ✓ Extrato seco

Também são realizados teste à qualidade do filme de pintura, ou seja, após o processo de pintura da carroçaria, corta-se a chapa do automóvel em pedaços pequeno para se realizarem testes. Estes testes servem para determinar se a pintura do automóvel está preparada para suportar condições externas limites.

- ✓ Embutido de Ericksen

- ✓ Grivilha

- ✓ Blistering

- ✓ Bac Ford

- ✓ Autocalave

- ✓ Xileno + Etanol

- ✓ Dureza Persoz

- ✓ Comparação de cor

- ✓ Crokmeter

- ✓ Aderência

- ✓ Gasóleo, gasolina e lava-vidro

- ✓ Ácido sulfúrico

2.7 Caracterização do desengordurante

2.7.1 Base mineral 5411

O composto químico designado Gardoclean S 5411 é um desengordurante alcalino forte, apresenta-se no estado líquido e caracteriza-se pela ausência de silicatos e boratos. Foi originalmente para o desengorduramento de aço e aço galvanizado (também pré-fosfatado), mas também é adequado para o desengorduramento de alumínio. Aplica-se tanto em desengorduramento por aspersão como por imersão.[22]

2.7.2 Razão da substituição da BM 5176 pela BM 5411

O fornecedor do desengordurante (Chemetall), enviou a seguinte informação à PSA-Groupe a justificar a mudança: “O regulamento REACH recomenda a substituição de produtos feitos de ácido bórico. Esta matéria-prima estará sujeita a autorização no final de 2019. O desengordurante abrangido por esta legislação no âmbito do PSA Groupe é o Gardoclean S 5176.

Desenvolvemos o Gardoclean S 5411, desengordurante livre de borato e silicato, compatível com processos de fosfatação tri-catião, fosfatação livre de níquel e Oxsilan®.

Este novo desengordurante possui excelente estabilidade ao longo do tempo, o que permite prolongar o tempo entre 2 trocas de banho e passar de 6 semanas a 9 semanas. O objetivo a longo prazo é implantar o Gardoclean S 5411 em todas as fábricas do Grupo PSA. (...) Informamos que esta oferta será revisada como parte do *start-up* do novo veículo K9 com uma tampa de alumínio, exigindo o uso de aditivos adicionais.”

3. Objetivos do trabalho

O objetivo principal do presente trabalho foi averiguar a eficácia e impacto da utilização dum novo desengordurante nas tinas de desengorduramento usadas na linha de produção da pintura na PSA-Mangualde visto que o desengordurante usado será retirado do mercado, uma vez que contém ácido bórico, composto cujo uso foi proibido pela União Europeia. Durante este estudo compararam-se dois desengordurantes, o anterior com ácido bórico e o novo sem este ácido, nas mesmas condições com a finalidade de verificar qual o mais vantajoso para a empresa em relação à qualidade do produto final e no impacto no tratamento de efluentes.

O principal objetivo da fase onde o desengordurante é utilizado, o TTS, é a obtenção de uma chapa com a qualidade necessária para posterior pintura. Esta qualidade depende do desempenho da limpeza do desengordurante que é aferida pela taxa de ataque, foi calculada para os dois desengordurantes de modo a comparar a eficácia final.

Além disso, nas tinas onde os produtos em estudo foram utilizados são controlados diariamente, e considerados parâmetros prioritários, a alcalinidade livre e o pH. Estes dois parâmetros foram medidos ao longo do tempo de aplicação de cada um dos desengordurantes e, posteriormente, comparados.

Na ETARI, durante as fases de testes recolheram-se alguns parâmetros como o pH à entrada e à saída da ETARI, Carência Química de Oxigénio (CQO), quantidades de produtos de tratamento usados (por exemplo cal hidratada), entre outros a fim de verificar se o novo desengordurante precisava de maior quantidade de produtos para ser tratado.

4. Métodos experimentais

4.1 Condições de operação das tinas do processo TTS

Na Tabela 1 descrevem-se as principais condições de operação das tinas do processo TTS estudadas no presente trabalho. De seguida cada tina é descrita mais detalhadamente.

Tabela 1: Descrição das tinas do processo de TTS na PSA-Mangualde

Parâmetros	Tinas					
	00	0	1	2	3	
Tipo de lavagem	Aspersão	Aspersão	Imersão	Imersão	Aspersão	
Solução	Base mineral	Base mineral	Base mineral	Água industrial	Água desmineralizada	
Volume (m ³)	5	20	35	35	15	
Temperatura (°C)	45 - 60	45 - 60	45 - 60	Ambiente	Ambiente	
pH	10 - 11	10 - 11	11 - 12		5 - 10	
Alcalinidade	1,5 – 3,5	1,5 – 4,5	2,0 – 5,0			
Renovação banho	Parcial	Parcial	Parcial	Total	Total	Total
	Semanal	3 em 3 semanas	3 em 3 semanas	6 em 6 semanas	3 em 3 semanas	3 em 3 semanas

4.1.1 Descrição do funcionamento dos banhos

4.1.1.1 Tina 00

Esta etapa do processo é caracterizada pela primeira lavagem da chapa imediatamente após a sua saída da Ferragem e entrada na Pintura. A primeira lavagem tem como objetivo principal a remoção da sujidade mais superficial que a caixa tem devido aos pequenos detritos que ficam agarrados à superfície durante toda a sua passagem no processo de ferragem.

A lavagem é feita por aspersão de água industrial à temperatura ambiente com desengordurante e tensoativo. A aspersão é feita por um *body washer* e dois *power washer*. O *body washer* é composto por rampas com pulverizadores, a água é lançada com pressão e tem como finalidade lavar o exterior da caixa, o *power washer* é caracterizado por pulverizadores de elevado débito sem pressão direcionados para o interior da caixa e tem como objetivo limpar e retirar as limalhas no interior da mesma.

4.1.1.2 Tina 0

Nesta tina o desgorduramento ocorre por aspersão de uma solução aquosa alcalina que contém água industrial e o desgordurante, um tensoativo e o corretor de pH, a uma temperatura aproximada de aproximadamente 55°C (Anexo 8.2). A aspersão é feita por rampas de pulverizadores com e sem pressão com os mesmos funcionamento e objetivo da tina anterior.

4.1.1.3 Tina 1

Nesta tina a lavagem ocorre por imersão da caixa numa solução aquosa alcalina, é a solução da tina anterior e também funciona a uma temperatura aproximada de 55°C.

4.1.2 Renovação dos banhos

4.1.2.1 Tina 00

A renovação deste banho é semanal. A capacidade da tina é de 5 m³ e adicionam-se 7g/L de desgordurante e 1 g/L de tensoativo (Anexo 8.2). A sua alimentação é contínua e cíclica (internamente) com dosagem automática dos compostos.

4.1.2.2 Tina 0

A tina 0 contém por 20 m³ de solução e a sua renovação é feita de 3 em 3 semanas com a solução proveniente da tina 1. A dosagem dos compostos é em contínuo e de forma automática.

4.1.2.3 Tina 1

A tina 1 contém 35 m³ de solução e é renovada parcialmente de 3 em 3 semanas e de forma total de 6 em 6 semanas. A renovação parcial é feita transferindo 20 m³ para a tina 0 e repondo com água industrial e adicionando os componentes da solução que compõe o banho na proporção estipulada pelo fabricante. A renovação total consiste em esvaziar totalmente a tina e preparar um banho novo adicionando as quantidades sugeridas pelo fabricante para este efeito. Com o novo desgordurante a renovação total passaria a ser feita de 9 em 9 semanas.

4.2 Recolha de dados

4.2.1 Tinas de desengorduramento

Diariamente foram recolhidas dos vários banhos para determinação do pH e da alcalinidade livre.

As amostras provenientes da tina 00 e 0 são arrefecidas até atingirem a temperatura ambiente, pois todas as amostras são testadas nas mesmas condições de temperatura e pressão (neste caso são as condições ambiente).

O pH das soluções é determinado através de um medidor de pH que é calibrado antes do processo, com uma solução padrão de 7 e 10 as restantes soluções são medidas com um medidor de pH calibrado com uma solução padrão de pH 7 e outra solução com pH 4.

A alcalinidade livre e total é medida usando o método da titulação em que o titulante é o ácido sulfúrico (0,1N) e o indicador é a fenolftaleína e o verde de Bromocérol (alcalinidade livre e total, respetivamente).

Colocaram-se 10 ml de amostra do banho para um erlenmeyer de 250 mL adicionando de seguida 4 a 5 gotas de indicador Fenolftaleína. Titulou-se com Ácido Sulfúrico 0,1N até viragem do indicador de rosa a incolor.

O valor de alcalinidade livre apresenta-se como volume de ácido sulfúrico gasto na titulação.

4.2.2 Tratamento de efluentes

Os valores de CQO, pH, quantidade de água tratada, consumo de Cal hidratada, que foram posteriormente utilizados no tratamento de resultados, foram recolhidos durante a fase de teste do novo desengordurante e durante um período em que o desengordurante usado era o comum. Estes dados foram recolhidos a partir da base de dados em que diariamente se inserem os valores registados pelos instrumentos da ETARI.

4.2.3 Determinação da Taxa de ataque

Inicialmente procedeu-se à recolha de chapas e fizeram-se as respetivas medições de peso e área de cada chapa. Foram usadas duas chapas de material diferente, aço galvanizado (galva) e alumínio, isto porque o automóvel é composto por estes dois tipos de metal. O processo de lavagem das chapas decorreu nas tinas de desengorduramento e no final do processo foram levadas para o laboratório da empresa para serem analisadas.

Começou-se o procedimento do método selecionando-se duas chapas existentes no laboratório, uma de alumínio e outra galvânica, de seguida mediram-se, com auxílio de uma régua, as chapas selecionadas calculando as respectivas áreas. Limpou-se bem as mesmas com álcool isopropílico e de seguida secaram-se com a pistola de pressão de ar. Dobram-se as chapas, com a finalidade de caber na balança, e pesaram-se, voltou-se a colocar a chapa na forma inicial e prenderam-se as chapas num suporte metálico, de seguida levou-se o material para a zona onde ocorre o processo industrial. Na zona de passagem da ferragem, imediatamente antes da tina 00, para a pintura colocou-se o suporte com as chapas na zona do vidro do carro. Acompanhou-se o processo de desgorduramento da carroçaria que continha o suporte com as chapas e forçou-se a paragem da mesma antes da tina 4, zona em que termina o TTS. Retirou-se o suporte da caixa e voltou-se a dar seguimento à carroçaria. As chapas foram tiradas do suporte e colocadas na estufa durante 20 minutos a 105°C e de seguida colocadas no exsiccador cerca de 20 minutos. Pesaram-se novamente as chapas e concluído o processo colocaram-se as mesmas para a sucata. A diferença entre os pesos medidos relativamente à área da chapa calculada é o valor da taxa de ataque.

A taxa de ataque calcula-se segundo a seguinte fórmula:

$$\text{Taxa de ataque} = \frac{\text{massa da chapa}_{\text{antes do processo}} - \text{massa da chapa}_{\text{depois do processo}}}{\text{área da chapa}} \left(\frac{\text{mg}}{\text{m}^2} \right) \quad (2)$$

4.2.4 Cálculos ANOVA

No tratamento dos resultados adquiridos fez-se a análise de variância (ANOVA), no Excel, para verificar se as médias das diferentes populações, neste caso os dois desgordurantes, seriam semelhantes e, assim, provar se pequenos desvios foram meramente casuais e não interferem ou se de facto existe diferença nas duas amostras. Para isso formularam-se de início duas hipóteses:

- Hipótese nula (H0): as médias populacionais são significativamente semelhantes.
- Hipótese alternativa (H1): as médias populacionais são diferentes.

Sempre que F maior que F crítico reprovase H0 e considera-se H1 a hipótese verdadeira.

Fez-se este estudo para todas as tinas (00, 0 e 1) comparando o pH registado para os dois desgordurantes bem como a alcalinidade livre.

5. Resultados e Discussão

5.1 Taxa de ataque: Aço galvanizado e Alumínio

A taxa de ataque é um parâmetro essencial para se concluir a eficiência do desengordurante na chapa, pois esta fornece o grau de limpeza da mesma à saída do TTS. Este parâmetro é medido para chapas em aço galvanizado e alumínio pois, como já foi citado anteriormente, o automóvel é composto por estes dois metais.

Para verificar a eficácia de limpeza do desengordurante na chapa fizeram-se oito ensaios para cada tipo de chapa, nas mesmas condições, para os dois desengordurantes e calculou-se a taxa de ataque. Os resultados obtidos as para chapas em aço galvanizado apresentam-se na Figura 7 e para chapas em alumínio na Figura 8, os limites máximos e mínimos são valores *standard* impostos pelo fornecedor dos desengordurantes.

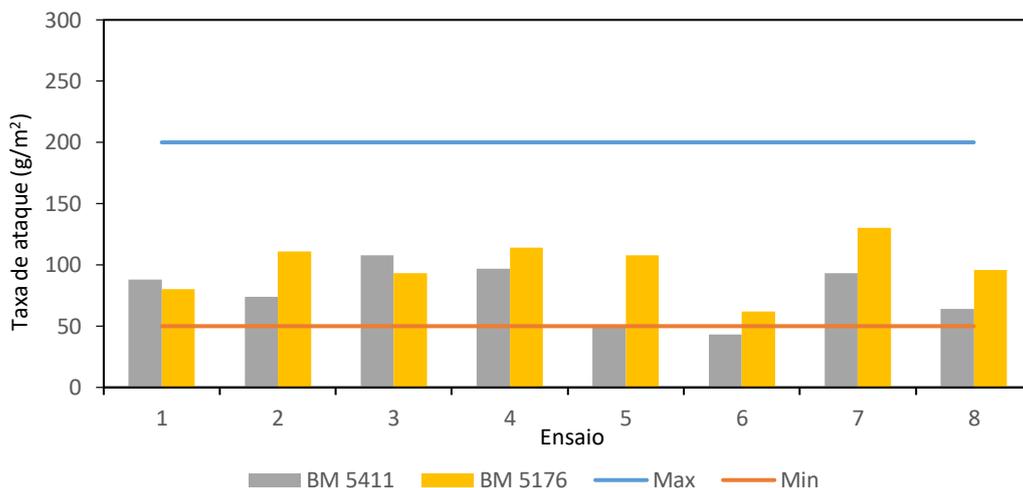


Figura 7: Taxa de ataque para os desengordurantes BM5176 e BM5411 em aço galvanizado

Tendo em conta a gama de valores admitidos para se considerar que o desengordurante desempenha a sua função, verifica-se que o novo desengordurante BM 5411 só não cumpriu esse requisito numa das amostras analisadas. De um modo geral verifica-se que os valores da taxa de ataque foram abaixo dos valores obtidos para o desengordurante BM 5176. Assim sendo pode concluir-se que em aço galvanizado, o desengordurante 5176 teve uma eficácia maior.

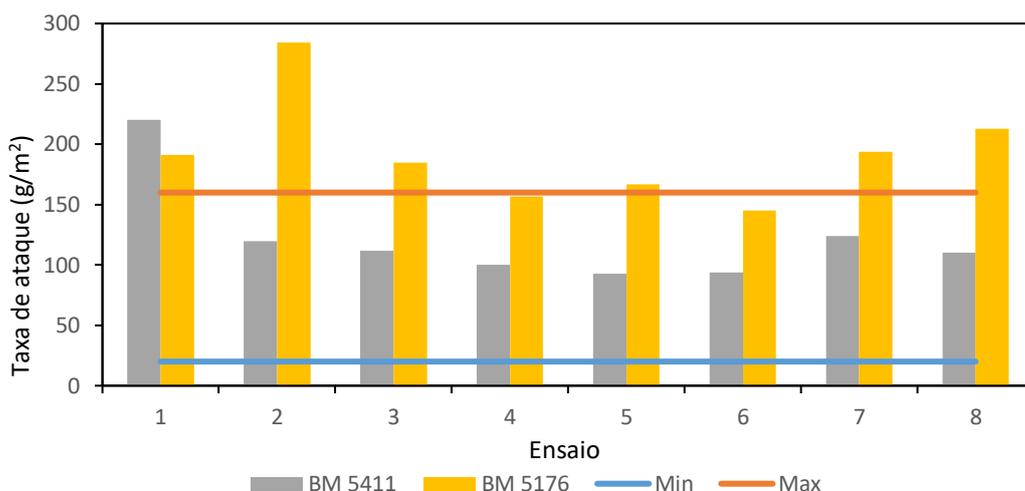


Figura 8: Taxa de ataque para os desgordurantes BM5176 e BM5411 em alumínio

Na Figura 8 é possível analisar os efeitos dos dois desgordurantes nas chapas de alumínio. Verifica-se que só um dos pontos correspondente ao desempenho do novo desgordurante BM 5411 ficou acima do desgordurante em uso BM 5176, ou seja, neste tipo de superfície, o novo produto foi menos eficaz relativamente ao já existente. De qualquer forma, os resultados obtidos situaram-se sempre acima dos valores mínimos. É de salientar que o valor máximo da taxa de ataque é estipulado pelo fornecedor dos desgordurantes e que a maioria dos pontos do desgordurante 5176 ultrapassou esse teto máximo. Não é de todo crítico que o limite máximo seja ultrapassado pois este ajustado quando terminarem as fases de testes.

5.2 Tinas de desgorduramento

5.2.1 Alcalinidade Livre

A Alcalinidade livre, tal como o pH, é um fator de controlo contínuo pois fornece informação sobre a qualidade do banho, ou seja, se mantém as condições necessárias para lavar a carroçaria de acordo com o pretendido. Neste trabalho expressaram-se os valores da alcalinidade livre em mL de ácido sulfúrico gasto na titulação, embora normalmente as unidades utilizadas sejam concentração de CaCO_3 em mg/L.

Nas figuras 9, 10 e 11, apresentam-se os valores de alcalinidade livre registados na fase em que os desgordurantes BM 5176 (Figura 9) e BM 5411 (Figura 10 e 11) estiveram em fase de estudo.

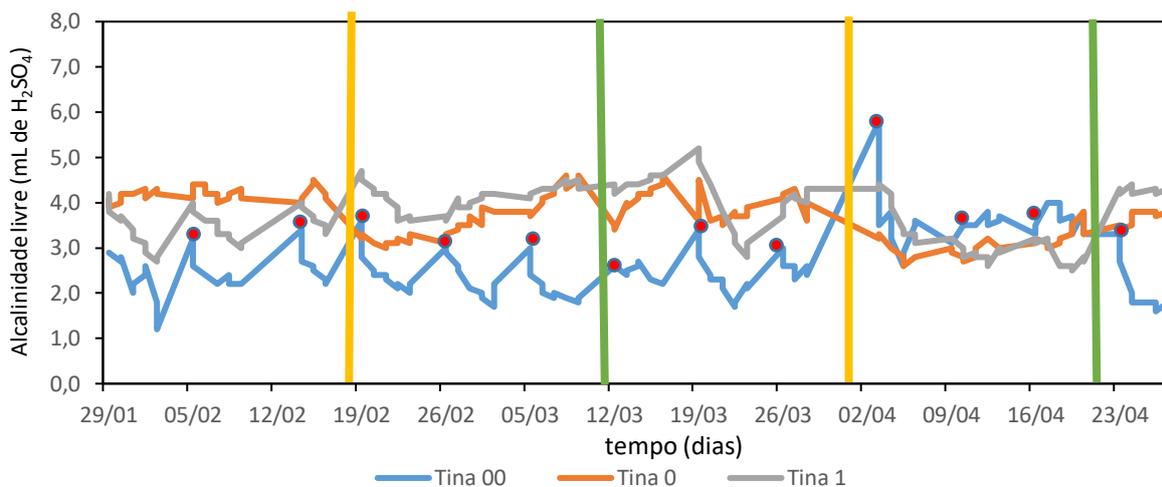


Figura 9: Evolução dos valores de Alcalinidade Livre registados nas tinas de desgorduramento para o desgordurante 5176

Recolheram-se ao longo de 12 semanas dados da alcalinidade livre nas tinas de desgorduramento com a base mineral BM 5176. É de salientar que ocorreram renovações parciais renovações parciais e totais das tinas ao longo do tempo. Na figura 9, a linha verde representa a renovação parcial da tina 1 e total da tina 0 e as linhas amarelas a renovação total da tina 1 e também renovação total da tina 0, os pontos vermelhos assinalados correspondem ao primeiro valor registado semanalmente, depois da renovação na tina 00. Na tina 00, todas as semanas o banho é renovado, uma vez que neste estágio a lavagem é por aspersão e o banho durante a semana é filtrado para retirar o excesso de impurezas, voltando de novo a ser usado. Só ao fim de semana é que é renovado conforme indicações do fornecedor. Na tina 0 ocorre renovação total de 3 em 3 semanas e o banho renovado é o banho da tina 1. Na tina 1 ocorre renovação parcial do banho de 3 em 3 semanas onde 60% do seu banho vai para a tina 0 e no restante banho é adicionado água e aditivos, de 6 em 6 semanas é feita renovação total do banho em que 60% do banho vai diretamente para a tina 0 e o restante é direcionado para a ETARI, limpa-se a tina e o banho é construído como indicado pelo fornecedor. É normal que o desgaste do banho da tina 00 seja atingido mais rapidamente e por isso se faz renovação semanal pois é nesta tina que a carroçaria é lavada e desgordurada pela primeira vez. Sendo um banho por aspersão a limpeza é mais abrasiva do que num banho por imersão como o da tina 1. Na tina 0 a renovação é menos intervalada que a tina 00 pois embora trabalhe por aspersão a carroçaria já chega a esta etapa “menos suja”, na tina 1 sendo um banho por imersão serve apenas para uma limpeza final em que a maioria dos detritos como limalhas são praticamente inexistentes. Percebemos que os valores da tina 0 e tina 1 andaram sempre muito próximos como era

esperado, pois, os banhos são praticamente os mesmos uma vez que o banho da tina 0 é proveniente da tina 1.

A tina 00 apresentou valores mais inconstantes, mas todas as semanas após renovação dos banhos verificava-se um aumento significativo relativamente ao último valor registado (pontos vermelhos na Figura 9). Isto provavelmente ocorreu devido à renovação ser sempre feita da mesma maneira e, tendo em conta o desgaste do banho, a acumulação dos aditivos resultou o aumento da alcalinidade livre. A gama de valores de alcalinidade livre admitidos para esta tina situa-se entre 1,0 e 4,0. Quando os valores se situam fora da gama é necessário atuar ao nível da composição do banho. Por exemplo, no dia 31 de março foi feita a renovação da tina e no dia 3/04 aquando da primeira medição verificou-se que a alcalinidade livre estava demasiado alta, atingindo 5,8. Então diluiu-se o banho para situar os valores na gama definida para essa tina. Em termos práticos a consequência de valores de alcalinidade livre elevados, é o elevado ataque químico na chapa que depois leva a escorridos de tinta no final do processo.[22]

Na tina 0 os valores de alcalinidade livre devem situar-se entre 1,0 e 5,0 enquanto que na tina 1 a gama é entre 1,5 e 5,5, estes valores nunca foram ultrapassados durante a fase de análise do desengordurante 5176. Segundo o histórico da empresa, os valores de alcalinidade livre destas tinas raramente sofrem alterações significativas durante a utilização do desengordurante 5176. É de evidenciar que há um controlo contínuo de aditivos para manter os valores dos banhos sempre dentro dos parâmetros exigidos. A renovação total ou parcial do banho está relacionada com o desgaste do próprio banho após a passagem de determinado número de carroçarias, o que faz com que a adição contínua de aditivos seja cada vez mais elevada e a renovação do banho seja frequente.

No dia 9/9/2017 foi introduzido o novo desengordurante e começou-se a recolha de valores de alcalinidade livre.

Nas Figuras 10 e 11 apresentam-se os valores de alcalinidade livre nas mesmas tinas antes e depois da renovação total da tina 1, durante o período de teste do desengordurante 5411.

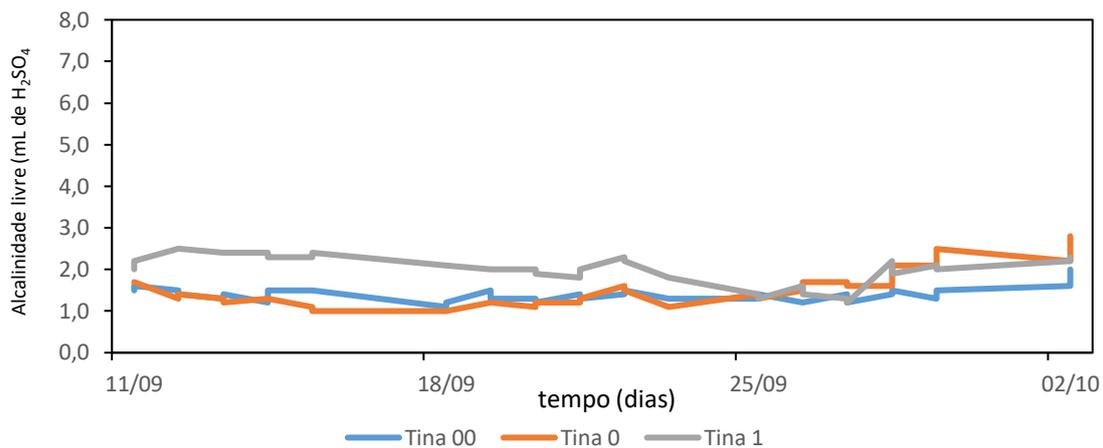


Figura 10: Evolução dos valores de Alcalinidade Livre registados nas tinas de desgorduramento para o desgordurante 5411 antes da renovação total do banho da tina 1

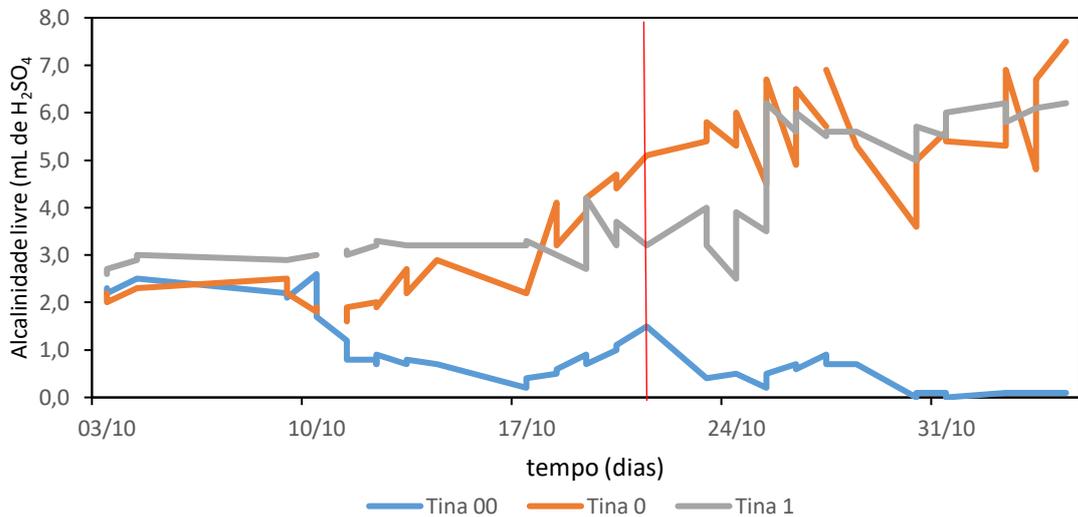


Figura 11: Evolução dos valores de Alcalinidade Livre registados nas tinas de desgorduramento para o desgordurante 5411 depois da renovação total do banho da tina 1

Nas três primeiras semanas (Figura 10), os valores mostraram-se muito idênticos e tipicamente baixos variando entre 1 e 2,5. No período após a renovação total da tina 1, a situação alterou-se (Figura 11) Analisando os valores na tina 00 constata-se que ocorreu uma queda abrupta nos valores de alcalinidade livre no dia 11/10, sem encontrar explicação. Para tal, adicionou-se o aditivo que contém o desgordurante em quantidades mais elevadas de modo a subir a alcalinidade. Devido a esta irregularidade, analisaram-se continuamente as carroçarias à saída da estufa de CATA para verificar a eventualidade da presença de marcas como o escorrido ou “picure” (pequenas crateras devido à ineficiência da limpeza no TTS). Constatou-se a presença de algumas marcas até ao momento em que se adicionou o aditivo, sendo que depois disso as marcas foram desaparecendo. Depois trocar informações com o fornecedor, manteve-se a rotina normal, tomando sempre atenção no estado final da carroçaria. Embora os

valores de alcalinidade livre continuassem bastante baixos e fossem aparecendo carroçarias com marcas à saída da estufa de CATA não foi necessário voltar a fazer adições extra de desengordurante. Os efeitos na chapa foram controlados ao longo da semana e verificou-se que algumas carroçarias apresentavam marcas devido aos valores baixos de alcalinidade, mas sem necessidade de intervenção abrasiva para corrigir as mesmas. Desta forma continuou-se com a renovação semanal da tina 00 como habitualmente, tal como as dosagens contínuas diárias de aditivo sem qualquer alteração significativa. Como os valores continuavam baixos e a chapa continuava com marcas ligeiras propôs-se alterar o banho da tina 00 para apenas água industrial, em vez da solução aquosa com desengordurante, no dia 21/10 para analisar se seria indiferente usar o desengordurante nesta fase e assim reduzir os custos nesta etapa (linha vermelha vertical). Notou-se uma descida dos valores logo após a renovação do banho, no entanto idênticos aos valores obtidos na semana anterior em que usou o desengordurante e os efeitos na chapa continuaram os mesmos, ou seja, com marcas sem grande relevo. Na semana seguinte fez-se novamente a renovação do banho com água industrial e nesta semana os valores da alcalinidade atingiram o zero e as marcas na chapa foram mais significativas com necessidade de intervenção para remover o relevo das mesmas. Na semana seguinte retirou-se do circuito o desengordurante BM 5411 e voltou a colocar-se na linha de produção o desengordurante anterior (BM 5176).

Na tina 0 e na tina 1 até à renovação parcial do banho da tina 1 (Figura 9), os valores obtidos foram inferiores aos obtidos com o desengordurante anterior (BM5176) mas mesmo assim dentro da gama de valores pretendidos dada pelo fornecedor. A partir do dia 12/10 observou-se uma alteração significativa pois como os valores da alcalinidade livre na tina 00 baixaram, significativamente, sem qualquer explicação retificou-se essa quebra com um aumento da alcalinidade na tina 0 através da adição de aditivos em maior quantidade que o normal, esta alteração foi ponderada entre a empresa e o fornecedor. Depois de dia 21/10 com a alteração do banho da tina 00 para água industrial e conseqüente queda dos valores de alcalinidade voltou novamente a fazer-se subir os valores da alcalinidade não só na tina 0 como na tina 1 daí os picos de altos e baixos na última semana em que o desengordurante 5411 esteve a ser utilizado.

Tendo em conta a análise feita acima para a alcalinidade livre e para fundamentar as conclusões daqui tiradas fez-se a análise da variância (ANOVA) em cada tina para ambos os desengordurantes a fim de determinar se as médias dos dois desengordurantes seriam

semelhantes e, assim, provar que pequenos desvios foram meramente casuais e não interferem, ou se de facto existe diferença nas duas amostras. O resumo dos dados e os resultados da ANOVA para a tina 00 apresentam-se nas tabelas 2 e 3.

- TINA 00

Tabela 2: Tabela sumária da tina 00 tendo em conta os dois desengordurantes para a alcalinidade livre

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Alcalinidade Livre (BM5411)	77,00	83,90	1,09	0,41
Alcalinidade Livre (BM5176)	118,00	311,50	2,64	0,49

Tabela 3: Resultados da ANOVA para a alcalinidade livre usando ambos os desengordurantes na tina 00

ANOVA

<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valorP</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	111,98	1,00	111,98	243,55	$4,74 \times 10^{-34}$	3,89
Dentro de grupos	88,73	193,00	0,46			
Total	200,71	194,00				

Tendo em conta os resultados da ANOVA, Tabela 3, é possível concluir que, como F é maior que F crítico e o valorP é igual a zero rejeita-se a hipótese nula de igualdade de médias para qualquer nível de significância. Assim, a ANOVA permitiu concluir que para qualquer nível de significância, as médias dos vários grupos não foram todas iguais, o que quer dizer que existem diferenças significativas no desempenho dos dois desengordurantes.

- TINA 0

A ANOVA foi feita também para a tina 0 e o resumo dos dados apresenta-se na Tabela 4 e os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4: Tabela sumária da tina 0 tendo em conta os dois desengordurantes para a alcalinidade livre

SUMÁRIO

<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Alcalinidade Livre (BM5411)	77,00	229,40	2,97	3,54
Alcalinidade Livre (BM5176)	118,00	435,60	3,69	0,27

Tabela 5: Resultados da ANOVA para a alcalinidade livre usando ambos os desengordurantes na tina 0

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	23,64	1,00	23,64	15,13	$1,37 \times 10^{-4}$	3,89
Dentro de grupos	301,47	193,00	1,56			
Total	325,11	194,00				

Analisando, da mesma forma feita anteriormente para a tina 00, os valores fornecidos pela tabela 5 podemos afirmar que existem diferenças significativas nas médias dos dois desengordurantes na tina 0, ou seja, o seu desempenho é diferente não podendo afirmar que as diferenças obtidas para os dois casos seriam apenas casuais e insignificantes.

- TINA 1

Na tabela 6 e 7 estão representados os valores obtidos na análise feita para a tina 1.

Tabela 6: Tabela sumária da tina 1 tendo em conta os dois desengordurantes para a alcalinidade livre

SUMÁRIO				
<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
Alcalinidade Livre (BM5411)	77,00	245,40	3,18	2,08
Alcalinidade Livre (BM5176)	118,00	442,80	3,75	0,38

Tabela 7: Resultados da ANOVA para a alcalinidade livre usando ambos os desengordurantes na tina 1

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	14,90	1,00	14,90	14,13	$2,25 \times 10^{-4}$	3,89
Dentro de grupos	203,42	193,00	1,05			
Total	218,32	194,00				

Do mesmo modo que as conclusões foram feitas para o desempenho dos dois desengordurantes na tina 00 e 0, na tina 1 também se determina que as médias para os dois desengordurantes são significativamente diferentes o que conclui que os desempenhos de ambos são díspares.

5.2.2 pH

Na Figura 12 apresenta-se a variação dos valores de pH obtidos para o desengordurante 5176 ao longo do período de análise e nas Figuras 13 e 14 os valores obtidos para o desengordurante 5411 durante a fase de teste. A alcalinidade livre e o pH estão diretamente ligados já que a alcalinidade livre é uma medida química que pode ser usada para calcular as concentrações de espécies do sistema carbonato (CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^-). Resumindo, a

alcalinidade livre consiste em iões que incorporam protões ácidos nas moléculas, de modo que estes não estão disponíveis como um ácido livre que pode diminuir o pH, sendo pH a concentração de protões ácidos $[H^+]$. [23]

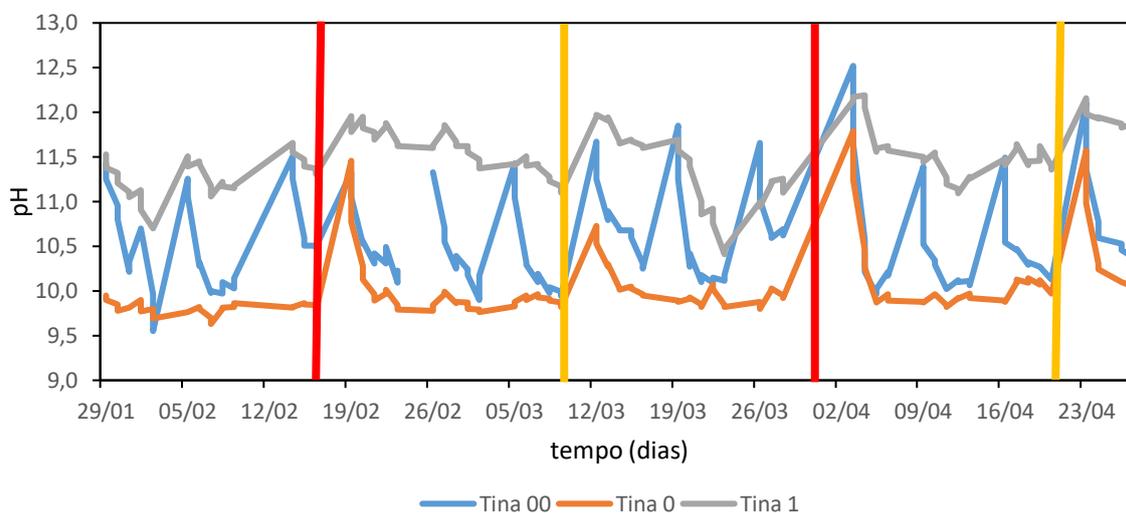


Figura 12: Evolução dos valores de pH registados nas tinas de desgorduramento para o desgordurante 5176

No gráfico estão presentes duas linhas verticais, a linha amarela representa a renovação parcial da tina 1 e total da tina 0 e as linhas vermelhas a renovação total da tina 1 e também renovação total da tina 0.

Na tina 00 observam-se vários picos, que correspondem à primeira medição do pH logo após a renovação total do seu banho. É normal que ao longo do tempo e à medida que o banho era usado existisse uma quebra nos valores, já que o banho era sempre o mesmo, sendo continuamente filtrado para remover os detritos sólidos. Continuamente foram adicionados aditivos, como o desgordurante e outros descritos no Anexo 8.1, para manter o banho com valores dentro da gama estipulada pelo fornecedor, entre 9,5 e 11,5. A partir do dia 12/03 notou-se que os picos ultrapassavam esse valor na primeira medição após a renovação do banho. Não se encontrou explicação para tal pois a renovação foi sempre feita da mesma maneira, verificou-se que estes resultados não afetaram a qualidade da chapa. O impacto de valores de pH elevados, normalmente, é semelhante que o da alcalinidade livre já explicado acima. De referir que os valores de pH e alcalinidade estão diretamente relacionados e, tal como, a alcalinidade livre que atingiu o pico máximo no dia 3/04, o pH também atingiu o seu valor máximo nesse dia.

Na tina 0, a gama de valores de pH era entre 9,5 e 11,5, mas também se notou a subida do pH após a sua renovação total de 3 em 3 semanas. Era normal que acontecesse, pois, a

quantidade de aditivos utilizada na renovação era suficientemente elevada para garantir que o banho resistisse ao longo das 3 semanas que era usado. As dosagens diárias eram feitas para garantir que o banho não chegasse a valores demasiado elevados.

Na tina 1 os valores de pH deviam manter-se entre 10,5 e 12,4, mas existiu uma quebra nos valores na 5ª semana após a renovação total (dia 22/03) este valor pode ser justificado devido à saturação do banho.

Nas figuras 13 e 14, apresenta-se a variação do pH na fase de testes do desengordurante 5411 antes e depois da renovação total do banho da tina 1, respetivamente.

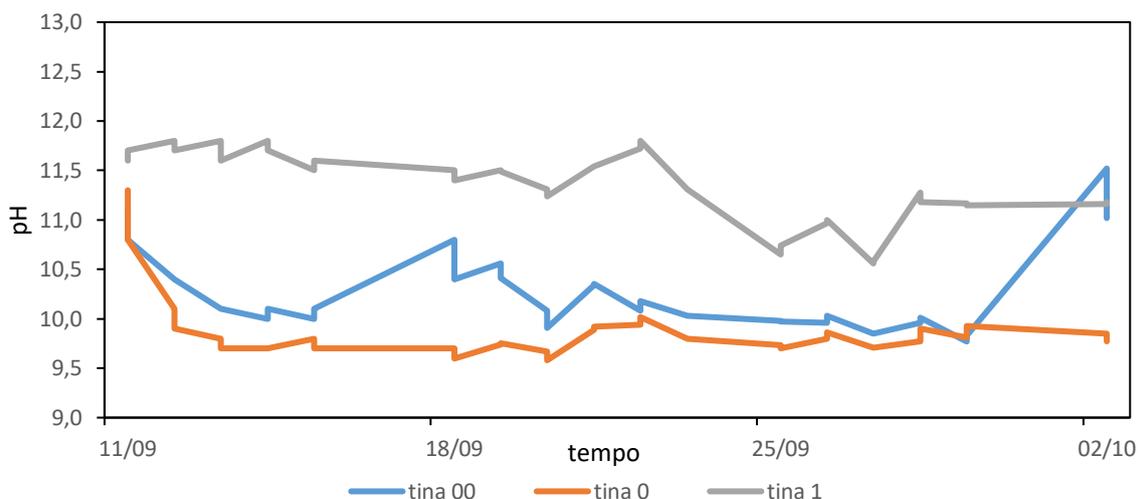


Figura 13: Evolução dos valores de pH registados nas tinas de desengorduramento para o desengordurante 5411 antes da renovação total do banho da tina 1

Tal como já foi dito anteriormente, o pH está diretamente ligado à alcalinidade livre e isso observou-se na evolução dos valores de pH, que tal como na alcalinidade livre, apresentou alterações pouco significativas ao longo das três primeiras semanas em que o desengordurante 5411 esteve a ser testado, mantendo-se sempre com valores inferiores ao desengordurante 5176, mas dentro dos valores mínimos admissíveis e sem qualquer tipo de efeito na chapa.

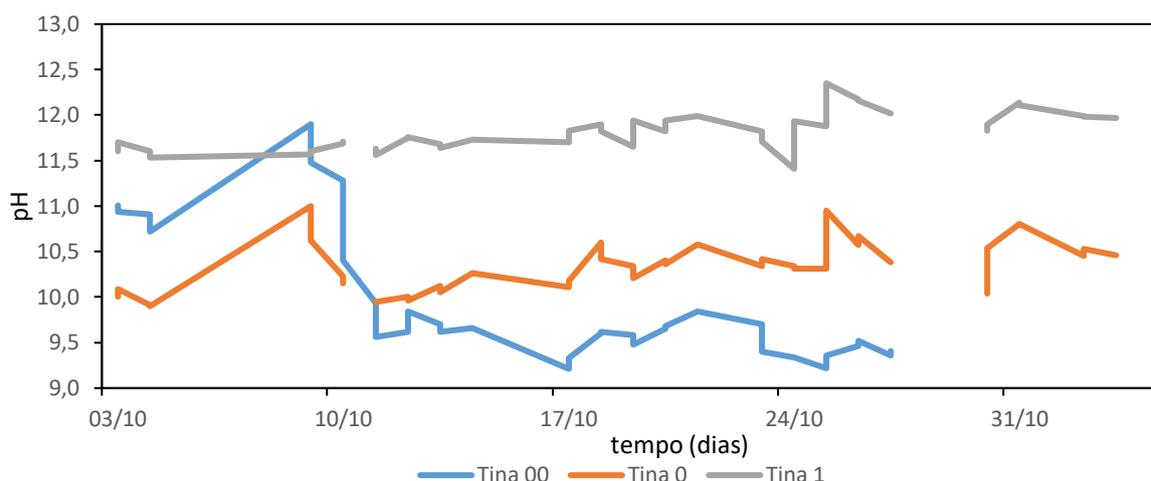


Figura 14: Evolução dos valores de pH registados nas tinas de desgorduramento para o desgordurante 5411 depois da renovação total do banho da tina 1

Na tina 00, tal como se observou para a alcalinidade livre, ocorre uma queda nos valores no dia 12/10 e, apesar de não se saber a razão, adicionou-se o aditivo que contem o desgordurante 5411 em quantidades mais elevadas que o normal com a finalidade de fazer subir a alcalinidade, como já foi referido anteriormente. Os valores de pH das tinas 0 e 1 nunca ultrapassaram o limite máximo mesmo com a adição mais elevada que o normal do aditivo que faz subir a alcalinidade e por consequência o pH.

De referir que a partir do dia 21/10 houve a alteração do banho da tina 00 para água industrial e o pH baixou para além do limite mínimo admitido nesta tina 9,5 mas já era espectável pois a água industrial presente nos reservatórios da empresa não tem pH superior a este limite. A falta de medições presente no gráfico foi devido ao facto de a empresa ter parado a produção nesses dias.

Do mesmo modo que foi feita uma ANOVA para os valores obtidos com os dois desgordurantes para a alcalinidade livre também foi feito o mesmo procedimento para o pH. As tabelas seguintes apresentam essa análise para as três tinas em estudo.

- TINA 00

Tabela 8: Tabela sumária da tina 00 tendo em conta os dois desgordurantes para o pH

SUMÁRIO				
<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
pH (BM5411)	79,00	785,21	9,94	0,58
pH (BM5176)	116,00	1222,70	10,54	0,28

Tabela 9: Resultados da ANOVA para o pH usando ambos os desengordurantes na tina 00

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	16,98	1,00	16,98	42,09	$7,16 \times 10^{-10}$	3,89
Dentro de grupos	77,88	193,00	0,40			
Total	94,86	194,00				

- TINA 0

Tabela 10: Tabela sumária da tina 0 tendo em conta os dois desengordurantes para o pH

SUMÁRIO				
<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
pH (BM5411)	75,00	760,11	10,13	0,15
pH (BM5176)	118,00	1181,16	10,00	0,12

Tabela 11: Resultados da ANOVA para o pH usando ambos os desengordurantes na tina 0

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	0,71	1,00	0,71	5,34	$2,18 \times 10^{-2}$	3,89
Dentro de grupos	25,60	191,00	0,13			
Total	26,31	192,00				

- TINA 1

Tabela 12: Tabela sumária da tina 1 tendo em conta os dois desengordurantes para o pH

SUMÁRIO				
<i>Grupos</i>	<i>Contagem</i>	<i>Soma</i>	<i>Média</i>	<i>Variância</i>
pH (BM5411)	76,00	883,45	11,62	0,13
pH (BM5176)	118,00	1353,37	11,46	0,12

Tabela 13: Resultados da ANOVA para o pH usando ambos os desengordurantes na tina 1

ANOVA						
<i>Fonte de variação</i>	<i>SQ</i>	<i>gl</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>valor P</i>	<i>F crítico</i>
Entre grupos	1,11	1,00	1,11	8,70	$3,57 \times 10^{-3}$	3,89
Dentro de grupos	24,53	192,00	0,12			
Total	25,65	193,00				

Tendo em conta a ANOVA para avaliar o impacto dos dois desengordurantes no pH, pode afirmar-se como base nos resultados das tabelas 9, 11 e 13 que F foi maior que F crítico

em todas as tinas e que o valorP foi igual a zero ou a tender para este e assim se rejeitou a hipótese nula de igualdade de médias, ou seja, as médias do pH para os dois desengordurantes não foram iguais, em nenhuma das tinas, não existindo diferenças significativas no desempenho dos dois desengordurantes.

De forma a ficar mais explicito como a alcalinidade livre e o pH se comportam diariamente em cada tina fez-se uma análise detalhada de cada tina que está demonstrada nos três subcapítulos seguintes.

5.2.3 Tina 00

Na figura 15 estão representados os valores de alcalinidade livre e pH na tina 00 registados no período de análise do desengordurante 5411.

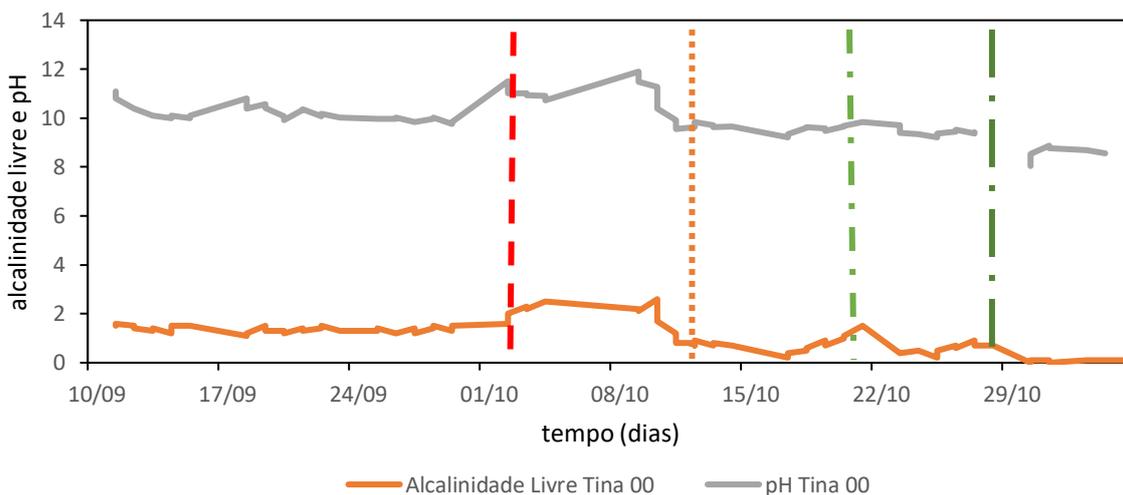


Figura 15: Evolução dos valores de pH e alcalinidade livre registados para o desengordurante 5411 na tina 00

Pela análise do gráfico e tendo em conta os parâmetros requeridos pelo fornecedor para o bom funcionamento do banho desta tina, Tabela 14, podemos concluir os dados se mantiveram constantes e dentro dos valores admissíveis, no dia 2/10 (linha vermelha tracejada) deu-se a renovação parcial da tina 1 e total da tina 0. Na semana seguinte os valores subiram ligeiramente mas sem qualquer motivo de reflexão sobre os mesmo pois estas variações são normais e como dependem de vários fatores só são analisadas quando a variação chega a extremos muito díspares dos determinados pelo fornecedor e ou a qualidade do produto é posta em causa. No dia 12/10 (linha tracejada laranja) ao valores de alcalinidade baixam para além do mínimo admissível é então adicionado mais aditivo a fim de subir a alcalinidade e analisadas as carroçarias à saída da estufa para concluir se estes valores baixos estão a prejudicar a qualidade do produto final, existe de facto marcas no produto final mas nada alarmante,

continua-se então com a manutenção e controlo diário normal sempre com atenção à possível alteração de qualidade no produto. Como a alcalinidade e por consequência o pH continuavam baixos mas sem anomalias no produto decidiu-se testar a alteração do banho nesta tina para água industrial nos dias 21/10 e 28/10 (linhas verdes) e para além dos valores chegarem a mínimos impraticáveis o impacto no produto também foi notório uma vez que apareceram na chapa marcas relevantes que levaram à intervenção para minimizar as mesmas devido a ineficiente limpeza nas tina de desengordurante, nomeadamente nesta tina uma vez que o banho não tinha o desengordurante logo conclui-se que é crucial que o banho desta tina contenha o desengordurante para permitir uma limpeza eficaz da chapa automóvel.

Tabela 14: Gama de valores estipulados pelo fornecedor da base mineral 5411 (Chemetall) para a Tina 00

	Valor mínimo	Valor máximo
pH	9,5	11,5
Alcalinidade Livre	1,0	4,0

5.2.4 Tina 0

Na tina 0, as alterações mais significativas fazem-se notar a partir do dia 12/10, como mostra a Figura 16. A alcalinidade da tina 00 baixou e por esse subiu-se a alcalinidade livre nesta tina a fim de minimizar possíveis causas negativas na chapa. Ao aumentar-se a alcalinidade livre através da adição de aditivos, o valor de pH aumentou. Nas semanas seguintes em que o banho da tina 00 foi alterado para água industrial houve alguns picos na alcalinidade nesta tina já que para manter o produto final sem marcas adicionou-se um excesso de desengordurante nas tinas posteriores, 0 e 1.

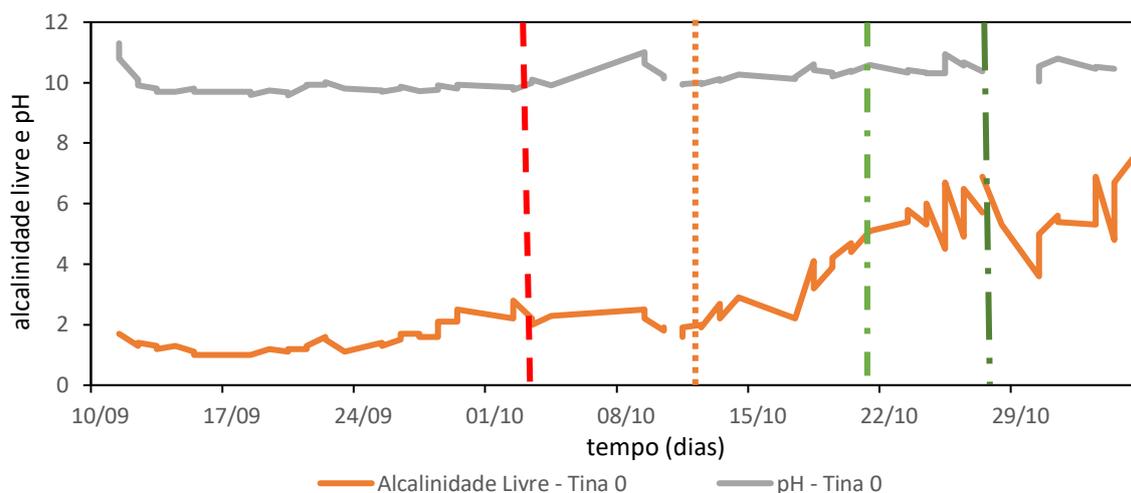


Figura 16: Evolução dos valores de pH e alcalinidade livre registados para o desengordurante 5411 na tina 0
Na tabela 15 estão apresentados os limites de alcalinidade livre e pH na Tina 0.

Tabela 15: Gama de valores estipulados pelo fornecedor da base mineral 5411 (Chemetall) para a Tina 0

	Valor mínimo	Valor máximo
pH	9,5	11,5
Alcalinidade Livre	1,0	5,0

5.2.5 Tina 1

A análise feita na tina 1 é em tudo semelhante à da tina 0 uma vez que esta só apresenta picos que atingem valores máximos para além dos fornecidos pelo fornecedor, representados na tabela 16, aquando da alteração do banho da tina 00 para água industrial e por analogia à análise feita na tina 0 aqui os valores de alcalinidade também atingiram estes máximos a fim de minimizar os efeitos no produto final devido a ineficiente limpeza que se constava na tina 00. Estes picos são justificáveis devido a adição em demasia do aditivo que contem o desengordurante. A Figura 17 representa graficamente a variação dos valores obtidos para alcalinidade livre e pH ao longo de tempo.

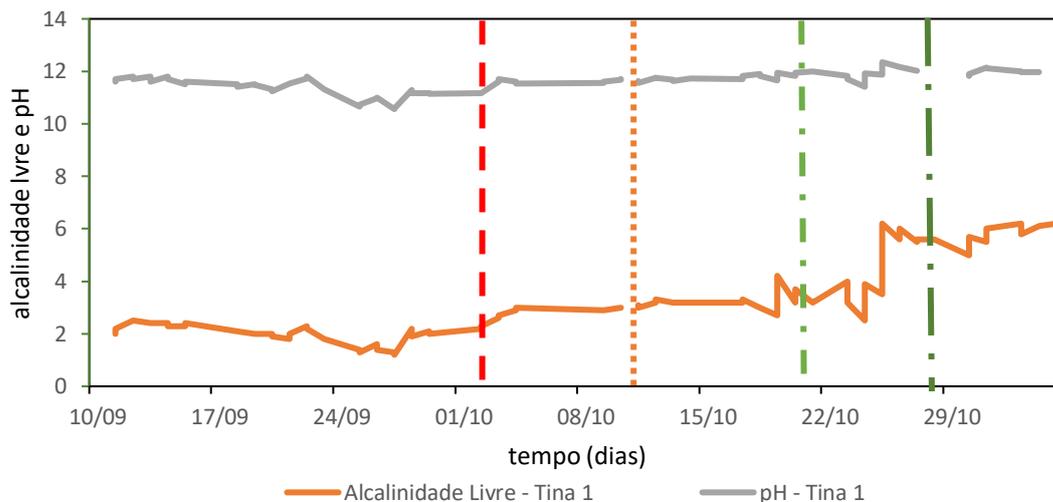


Figura 17: Evolução dos valores de pH e alcalinidade livre registados para o desengordurante 5411 na tina 1

Tabela 16: Gama de valores estipulados pelo fornecedor da base mineral 5411 (Chemetall) para a Tina 1

	Valor mínimo	Valor máximo
pH	10,5	12,4
Alcalinidade Livre	1,5	5,5

5.3 Comparação do efeito dos desengordurantes 5176 e 5411 no funcionamento da ETARI

O pH e o CQO são dos fatores controlados pela ETARI, pois o tratamento das águas é feito para que depois possam regressar ao circuito da empresa ou serem enviadas para ETARI municipal e devem cumprir certos requisitos. Segundo o protocolo que a empresa tem com o município de Mangualde, a gama de valores estabelecidos para o pH é entre 5,5 e 9,5 e para o CQO é igual ou inferior a 1000 mg(O₂) /L.[22] De salientar que nas semanas 31, 32 e 33 (31 de julho a 20 de agosto) a fábrica esteve parada devido às férias, mas existiu na mesma tratamento das águas que chegaram à ETARI.

Na figura 18 estão representados os valores de pH à entrada e à saída da ETARI para os dois desengordurantes em estudo e a linha vermelha tracejada representa o fim do uso do desengordurante 5176 e o começo do desengordurante 5411 no dia 9/09.

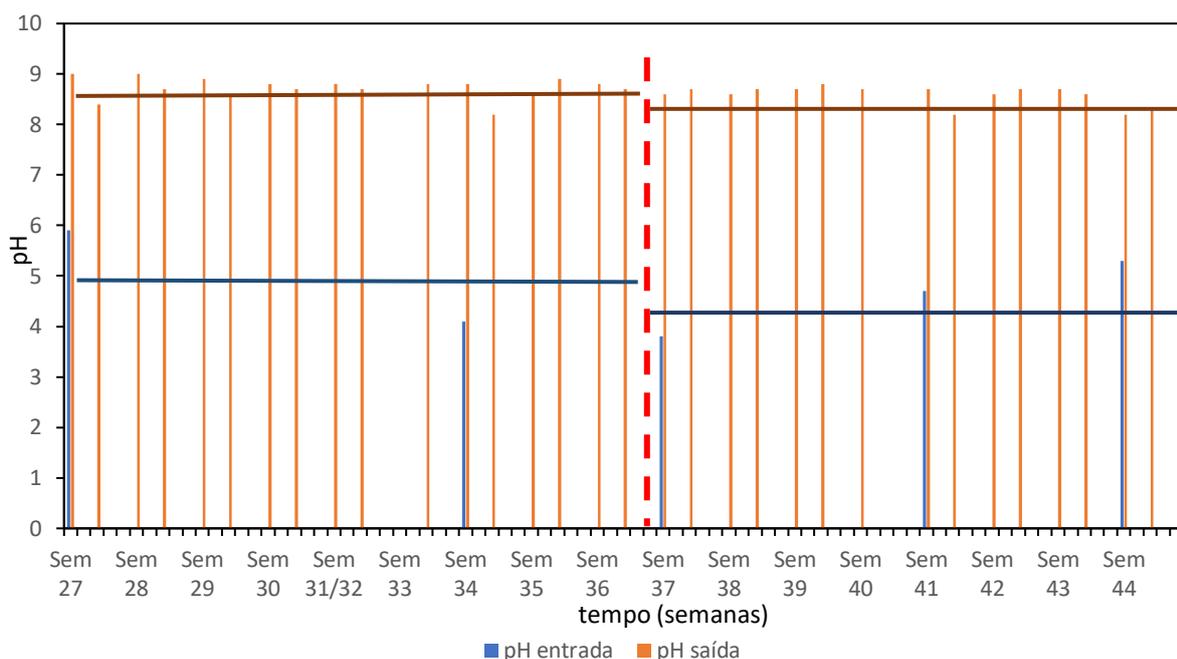


Figura 18: Evolução valores de pH registados à entrada e à saída da ETARI da PSA-Mangualde para os desinfetantes 5176 e 5411

Na Figura 18 apresentam-se os valores de pH registados na ETARI da PSA-Mangualde entre as semanas 27 e 44 de 2017 (3/07 a 5/11). Da semana 27 à 36 o desinfetante usado foi o 5176, a partir da semana 37 testou-se o desinfetante 5411.

Avaliando os valores de pH à entrada da ETARI (linhas verticais azuis) e tendo em conta as médias (linhas azuis horizontais), verifica-se que o pH à entrada é ácido contrariamente ao registado podemos nas tinas em estudo (00, 0 e 1) que registavam valores de pH entre 8 e 12. Esta diferença de valores de pH na ETARI deve ao facto de as tinas 5 e 6 (cuja evolução temporal não era objeto de estudo deste trabalho) serem continuamente renovadas a um caudal de 900 L/h com um pH médio de 5,0. Embora os banhos das tinas da pintura corresponderem a 99% do total do volume de água tratada na ETARI, a utilização dos desinfetantes alcalinos nas tinas 00, 0 e 1 não teve um impacto significativo no pH das águas para tratamento. Estas tinas só são renovadas fim de semana e continuamente apenas ocorre a lavagem dos filtros e as purgas das limalhas da tina 00 de 10 em 10 carros mas com um gasto muito pequeno em comparação com a renovação das tinas 5 e 6. Isto é válido para os dois desinfetantes, embora o pH das águas à saída da ETARI fosse ligeiramente mais baixo para o desinfetante 5411 que para o desinfetante 5176. Tendo em conta e os valores médios de pH na água à entrada da ETARI e haja ligeiras diferenças observadas nos resultados médios (Tabela 17) as diferenças observadas que permitam distinguir os dois desinfetantes.

Tabela 17: Valores médios e respetivo desvio padrão de pH nas correntes de entrada e saída da ETARI durante os períodos de utilização dos desengordurantes 5411 e 5176

Desengordurante	Corrente	pH
BM5411	Entrada	4,6 ±0,6
BM5176	Entrada	5,0 ±0,9
BM5411	Saída	8,6 ±0,2
BM5176	Saída	8,7 ±0,2

A carência química de oxigénio, CQO, é outro fator controlado na ETARI e a evolução dos seus valores no período em estudo apresenta-se na Figura 19. A CQO é a quantidade total de oxigénio necessário para oxidar toda a matéria orgânica oxidável e transformá-la em dióxido de carbono, em água e em matéria inorgânica. Essa reação é feita utilizando agentes oxidantes como o dicromato de potássio ou o permanganato de potássio.[24]

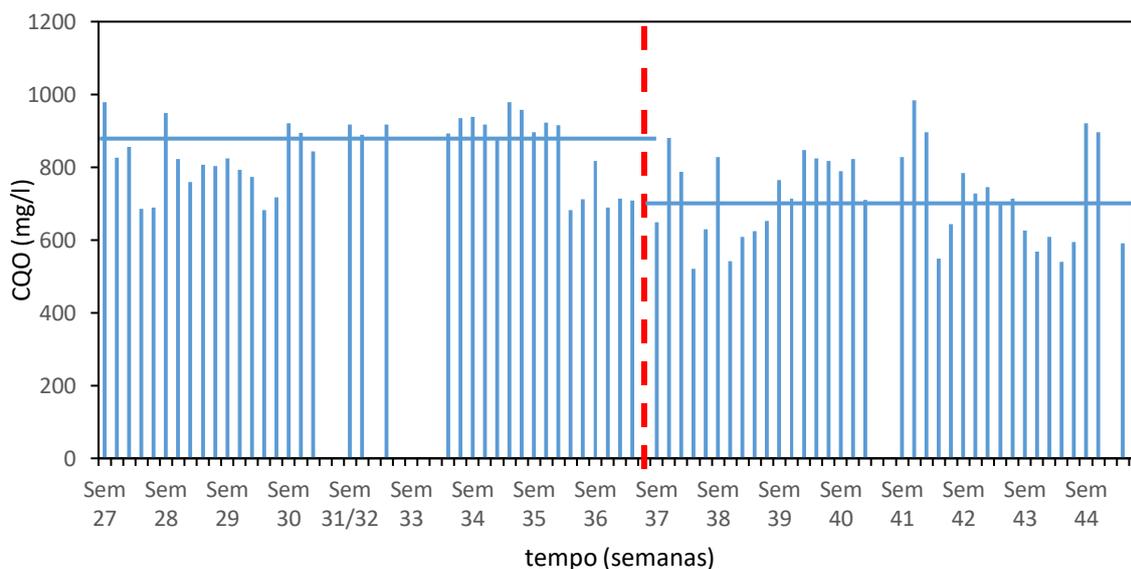


Figura 19: Evolução dos valores de CQO registados à saída da ETARI da PSA-Mangualde para os desengordurantes 5176 e 5411

Na Figura 19 visualiza-se a variação semanal de CQO na corrente residual à saída da ETARI. Entre as semanas 27 e 36, nas quais esteve a ser usado em produção o desengordurante 5176, registou-se o valor máximo semanal de 978 mg(O₂) /L na semana 34 (dia 24/08) e o valor mínimo semanal de 682 mg(O₂) /L na semana 38 (dia 19/09). Os valores semanais mais altos registaram-se na semana 34 e 35, e possivelmente terão sido uma consequência da paragem da

fábrica que terá resultado quantidade maior de matéria orgânica para tratar devido a ajustes que possam ter sido após o reinício da produção.

Na semana 37 iniciou-se a fase de teste com o novo desengordurante, BM5411, até à semana 44. Neste intervalo de tempo registaram-se valores inferiores àqueles que se registaram com o desengordurante 5176, uma das justificações possíveis para estes valores é a diferente formulação química dos dois compostos (BM5176 e BM5411). Os valores médios representados no gráfico pela linha horizontal azul estão registados de forma numérica na tabela abaixo (tabela 18).

Tabela 18: Valores médio e respetivo desvio padrão de CQO registados à saída da ETARI durante os períodos de utilização dos desengordurantes 5411 e 5176

Desengordurante	CQO (mg/L)
BM5411	720 ±121
BM5176	835 ±95

O uso da cal hidratada na ETARI tem a finalidade de corrigir a acidez da água, ou seja, torná-la mais básica uma vez que a cal hidratada é o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 que é uma base forte. O seu consumo também foi comparado para os dois produtos em estudo e esse consumo está representado na Figura 20.

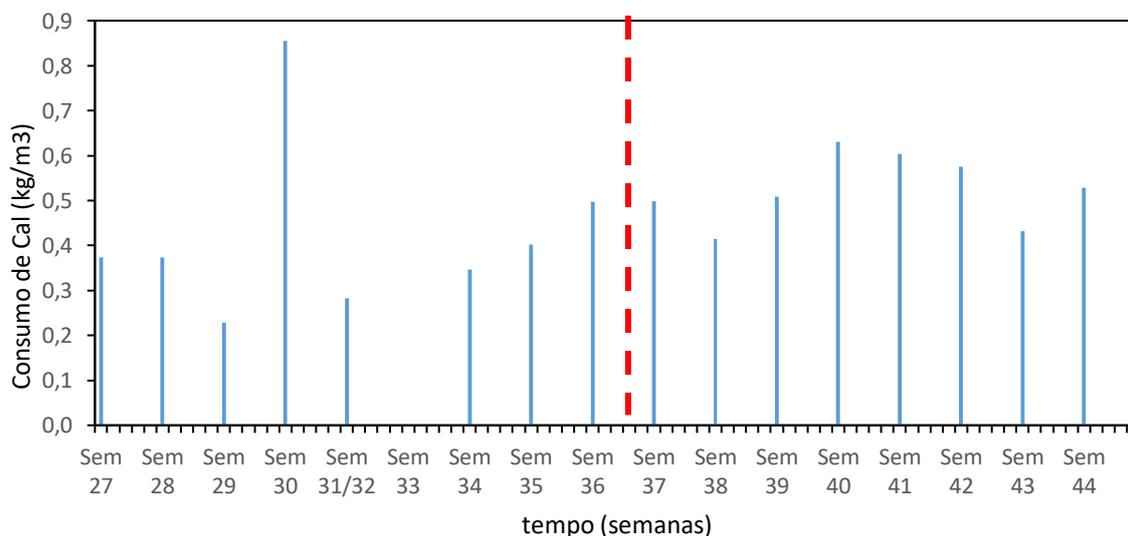


Figura 20: Evolução dos valores do consumo de Cal na ETARI da PSA-Mangualde para os desengordurantes 5176 e 5411

Na Figura 20 é possível observar consumo de cal hidratada nos períodos em estudo. O consumo de cal está diretamente relacionado com o pH na corrente à entrada da ETAR e caso

este registre valores abaixo do limite é necessário um consumo mais elevado de cal. Os valores de pH à entrada da ETAR só são registados de 3 em 3 semanas embora sejam controlados diariamente e não foram registados valores na semana 33 uma vez que a fábrica estava de férias. Na Figura 20 verifica-se que os valores de cal hidratada consumida apresentam uma certa variabilidade. Os valores médios de cal consumida apresentam-se na Tabela 19. Tirando o valor da semana 30 verifica-se que durante o período em que o desengordurante 5411 foi utilizado (semana 37 até semana 44) verificaram-se valores mais elevados de consumo de cal hidratada relativamente ao desengordurante 5176. Ou seja, em termos de custos para a empresa seria mais dispendioso usar o desengordurante 5411 uma vez que este faz subir o consumo de cal hidratada. Os valores médios foram calculados, apresentados na tabela 19, e a discrepância entre eles mostra de uma forma clara a preferência pelo desengordurante 5176 pois apresenta valores mais baixos.

Tabela 19: Valores médios e respetivo desvio padrão do consumo de cal hidratada na ETARI nos períodos de utilização dos desengordurantes 5411 e 5176

Desengordurante	Cal hidratada (kg/m³)
BM5411	0,52 ±0,07
BM5176	0,37 ±0,22

A quantidade de água tratada e reciclada pela fábrica é independente do uso de desengordurante pois, como foi dito anteriormente, a renovação dos banhos funcionou de forma semelhante durante o período de utilização dos dois desengordurantes. De qualquer forma esses valores foram registados e apresentam-se dá na Figura 21.

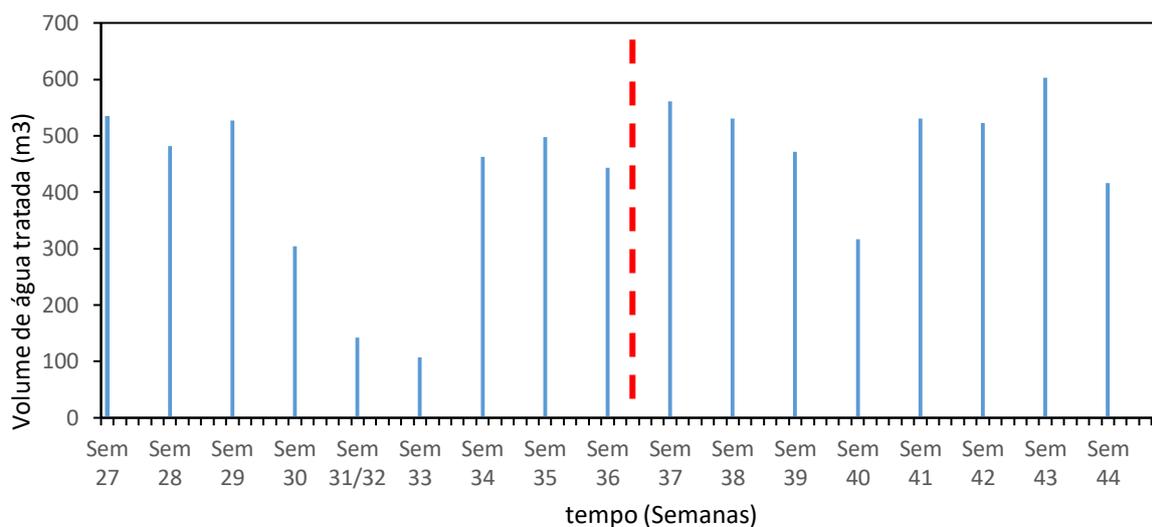


Figura 21: Evolução dos valores de volume de água tratada na ETARI da PSA-Mangualde para os desengordurantes 5176 e 5411

Os valores médios de volume de água tratada apresentam-se na Tabela 20. A variação de semana para semana esta relacionada com a periodicidade da renovação dos banhos das tinas sendo que estes correspondem a 99% da quantidade de água a tratar pela ETARI, enquanto que alguns banhos são renovados diariamente (tinas 5 e 6), outros são semanalmente (tina 00) e alguns de 3 em 3 semanas (tina 0 e 1). Devido a estas diferenças, a quantidade de água tratada varia de semana para semana.

Tabela 20: Valores médios e respetivo desvio padrão de volume de água tratada pela ETARI durante o período em que os desengordurantes 5411 e 5176 estiveram em linha de produção

Desengordurante	Volume água tratada (m³)
BM5411	494 ± 85
BM5176	389 ± 155

6. Conclusão e Trabalho Futuro

No presente trabalho compararam-se dois desengordurantes, 5176 e 5411. Este trabalho foi proposto pela PSA-Mangualde, uma vez que o desengordurante 5176, usado atualmente em produção terá de ser retirado do mercado devido à presença de ácido bórico e houve a necessidade de analisar se o desengordurante 5411 teria um desempenho similar ao já utilizado ou inferior.

Fez-se uma análise e pesquisa histórica sobre a indústria automóvel e mais profundamente sobre a pintura automóvel. Começou-se por analisar o processo de limpeza onde é aplicado o produto em estudo bem como os processos posteriores que em seguimento retratam o tratamento de superfície e pintura automóvel. Também se estudaram os efluentes na indústria automóvel bem como todos os processos desenvolvidos na PSA-Mangualde.

Nesta dissertação descreveram-se também os métodos usados e os dados obtidos onde se baseou toda a análise de resultados para avaliar e comparar os dois desengordurantes.

A análise a cada tina de desengorduramento, nas quais se encontravam em ação as bases minerais 5176 e 5411, revelou-se essencial no trabalho pois conseguiu-se ver alterações nos parâmetros designados fundamentais para o bom desempenho do banho que se traduzem num comportamento mais estável para o desengordurante 5176. O estudo sobre o desempenho dos desengordurantes na chapa automóvel foi outro fator que teve resultados mais positivos no desengordurante 5176 pois tanto para chapas de alumínio como galvânicas a taxa de ataque foi superior com o desengordurante 5176. O outro ponto a analisar para além da eficácia era o impacto no tratamento de efluentes tendo em conta a presença do novo desengordurante nos banhos das tinas de desengorduramento e, depois da análise dos dados fornecidos, verificou-se que a ação dos dois desengordurantes nas águas residuais tratadas não apresentava diferenças.

Em relação ao trabalho futuro e, tendo em conta que este trabalho foi realizado sem a informação sobre a composição química dos dois desengordurantes em estudo, é relevante que haja uma comparação da sua formulação química e possíveis alterações já que não se tem conhecimento sobre qual o foi o composto usado em vez do ácido bórico. Também seria importante estudar a periodicidade da renovação dos banhos já que um dos tópicos discutidos para a alteração do desengordurante, para além da substituição do ácido bórico, seria prolongar a renovação da tina 0 para 4 semanas e da tina 1 para 8 ou 9 semanas. Nos resultados obtidos na fase de teste deste trabalho conclui-se que não é possível uma vez que os banhos

apresentaram valores instáveis na terceira semana para a tina 0 e na sexta semana para a tina 1. É relevante estudar este ponto visto que a quantidade de água poupada seria significativa e por consequência a empresa economizava em termos de custos e o meio ambiente ganhava já que a água é um recurso natural cada vez mais escasso.

Em conclusão o desengordurante 5411 apresentou valores mais instáveis e por consequência um desempenho menos eficiente que o desengordurante 5176 mas em termos de tratamento na ETARI não apresenta qualquer variância significativa, posto isto é necessária uma reformulação para que o desengordurante 5411 atinja resultados mais eficientes.

7. Bibliografia

- [1] W. Brostow, H. E. H. Lobland, S. Pal, and R. P. Singh, “Polymeric flocculants for wastewater and industrial effluent treatment,” *J. Mater. Educ.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 157–166, 2009.
- [2] A. H. I. Lee, H. Y. Kang, C. F. Hsu, and H. C. Hung, “A green supplier selection model for high-tech industry,” *Expert Syst. Appl.*, vol. 36, no. 4, pp. 7917–7927, 2009.
- [3] “Groupe PSA’s history: 200 years of automotive evolution.” [Online]. Available: <https://www.groupe-psa.com/en/story/groupe-psa-200-ans-d-histoire/>. [Accessed: 20-May-2019].
- [4] “PSA Groupe.” [Online]. Available: <https://site.groupe-psa.com/mangualde/pt-pt/>. [Accessed: 25-Jan-2019].
- [5] N. K. Akafuah, S. Poozesh, A. Salaimh, G. Patrick, and K. Lawler, “Evolution of the Automotive Body Coating Process — A Review,” *Coatings*, vol. 6, no. 24, 2016.
- [6] “COVs – Compostos Orgânicos Voláteis | Tintas e Pintura.” [Online]. Available: <https://www.tintasepintura.pt/cov/>. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [7] Eastwood, “Automotive Paint - History Timeline and Types of Automotive Paint | Eastwood Blog.” [Online]. Available: <https://garage.eastwood.com/eastwood-chatter/history-timeline-and-types-of-automotive-paint/>. [Accessed: 24-Feb-2019].
- [8] M. Doerre, L. Hibbitts, G. Patrick, and N. Akafuah, “Advances in Automotive Conversion Coatings during Pretreatment of the Body Structure: A Review,” *Coatings*, vol. 8, no. 11, p. 405, 2018.
- [9] T. Giles, “Pretreatment for Painting : Products Finishing.” [Online]. Available: <https://www.pfonline.com/articles/pretreatment-for-painting/>. [Accessed: 20-Feb-2019].
- [10] R. Chang, *Chemistry Chang*, 10th ed. New York, NY: McGraw-Hill, 2010.
- [11] N. Vatistas and A. Della Schiava, “Electro-coating bath movement/pulsed voltage and primer thickness,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 69, no. 3, pp. 247–251, 2010.
- [12] PSA-Mangualde, *Manual de Cataforesis- PSA Mangualde*. 2018.
- [13] F. Lipnizki, “Opportunities and challenges of using ultrafiltration for the concentration of diluted coating materials,” *Desalination*, vol. 224, no. 1–3, pp. 98–104, 2008.
- [14] “Arquivos PSA-Mangualde.” 2018.
- [15] D. Ahmed M., “A system model for green manufacturing,” *J. Clean. Prod.*, vol. 19, no. 14, pp. 1553–1559, 2011.

- [16] A. Dubreuil, E. Assoumou, S. Bouckaert, S. Selosse, and N. Maïzi, “Water modeling in an energy optimization framework - The water-scarce middle east context,” *Appl. Energy*, vol. 101, pp. 268–279, 2013.
- [17] B. Sarkar, P. P. Chakrabarti, A. Vijaykumar, and V. Kale, “Wastewater treatment in dairy industries - possibility of reuse,” *Desalination*, vol. 195, no. 1–3, pp. 141–152, 2006.
- [18] G. Salihoglu and N. K. Salihoglu, “A review on paint sludge from automotive industries: Generation, characteristics and management,” *J. Environ. Manage.*, vol. 169, pp. 223–235, 2016.
- [19] “PubChem - Boric Acid.” [Online]. Available: https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/boric_acid. [Accessed: 11-Apr-2019].
- [20] “Substance name: Boric acid member state committee draft support document for identification of boric acid as a substance of very high concern because of its cmr properties,” 2010.
- [21] E. de A. Alvarenga, “Parâmetros De Processo De Pintura Que Influenciam a Resistência À Corrosão Dos Aços,” *Tecnol. em Metal. Mater. e Mineração*, vol. 8, no. 2, pp. 138–146, 2011.
- [22] P. Cristóvão, *Instruções de montagem, controlo e manutenção de banhos de tratamento de superfícies metálicas*, 1st ed. Mangualde: Chemetall, 2018.
- [23] D. A. Wolf-Gladrow, R. E. Zeebe, C. Klaas, A. Körtzinger, and A. G. Dickson, “Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes,” *Mar. Chem.*, vol. 106, no. 1–2 SPEC. ISS., pp. 287–300, 2007.
- [24] S. A. P. Pereira, S. P. F. Costa, E. Cunha, M. L. C. Passos, A. R. S. T. Araújo, and M. L. M. F. S. Saraiva, “Manual or automated measuring of antipsychotics’ chemical oxygen demand,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 152, pp. 55–60, May 2018.

8. Anexos

8.1 Produtos e processos das tinas de tratamento na PSA – Mangualde

➤ TTS

Produtos:

Tina 00, 0, 1 e 2: Desengordurante (gardoclean S 5176)

Tina 3: Antioxidante (gardobond additive H 7004)

Tina 4: Ox. Montagem orgânico (oxsilan 9830); Ox. Montagem inorgânico (oxsilan additive 9906); correção pH montagem (oxsilan additive 9951); correção pH montagem (oxsilan additive 9960); Acelerador (Cu) (oxsilan additive 9901/01); Zinco montagem (gardobond additive H 7107); corretor fluor (oxsilan additive 9921); Ox. Manutenção orgânico (oxsilan 9831/7); Ox manutenção inorgânico (oxsilan additive 9907 MG); correção zircónio (redução fluor) (oxsilan additive 9903); correção zircónio (aumento de fluor) (oxsilan additive 9904)

Tina 4/ lavagens: Biocida (gardobond additive H 7561 e acticide db20)

Tina 5: corretor de pH lavagens (gardobond additive H 7141)

Tina 6: Biocida (gardobond additive H 7197)

Processos:

✓ Tina 00

Power washer – 5 m³

Função: Pré-lavagem a frio

Aspersão

Remoção de sujidades

Tempo de tratamento: 15 a 30 segundos para o body washer

40 a 60 segundos para o power washer 1

Aspersão: 66 pulverizadores (6 rampas) – lado direito

89 pulverizadores (8 rampas) – lado esquerdo

Pressão: 0,9 bar

Temperatura: 45-60 °C

Filtração: Hidrociclone

Housing com 6 barras magnéticas

Produtos: gardoclean S 5176 a 7 g/L (desengordurante)

GAH 7029 a 1g/L (tensio activo)

Controlo: pH 9,5 – 10 – 11 – 11,5

Alcalinidade livre 1,0 – 1,5 – 3,5 – 4,0

Alcalinidade total <10,0 < 11

Pressão >0,9 bar

Correções ao banho: para subir 1 ponto de alcalinidade livre adicionar 10 kg de Gardoclean S 5176 e Gardobond additive H 7029

Renovação do banho: semanal

✓ Tina 0

Desengorduramento por aspersão – 20 m³

Função: Desengorduramento a quente por aspersão

Qualidade da água: industrial

Aspersão: 66 pulverizadores (3 rampas) - dentro do tanque

30 pulverizadores (1 rampa) – ao nível do tanque

10 pulverizadores (1 rampa) – topo do tanque (atualmente não se encontra em funcionamento)

4 pulverizadores de elevado débito (power washer 2) – limpeza de interiores dos carros e tejadilho (inferior)

Temperatura: 45 – 60 °C

Sistema de filtração: 3 Hidrociclones para os sistemas de agitação, aspersão e power washer 2

Housing com 6 barras magnéticas

Filtro papel de 25 µm

Produtos: Gardoclean S 5176 a 10g/L (desengordurante)

GAH 7029 a 3g/L (tensio ativo)

GAH 7461 a 1g/L (corretor de pH)

Controlo: pH 9,5 – 10 – 11 – 11,5

Alcalinidade livre 1,0 – 1,5 – 4,5 – 5,0

Alcalinidade total < 10,0 < 11

Temperatura 50 – 53 – 58 – 60 °C

Pressão >0,9 bar

Tempo de tratamento 150 – 155 – 180 – 190 s

Tempo de tratamento Power Washer II 175 – 180 – 190 – 195 s

Correções ao banho: para subir 1 ponto de alcalinidade livre adicionar 42 kg de Gardoclean S 5176 e 6 kg de GAH 7029

Para baixar o valor de pH cerca de 0,1 adicionar 3 kg de Gardobond Additive H 7461

Alimentação: em contínuo através de dosagem automática de Gardoclean S 5176 e Gardobond Additive H 7029

Renovação do banho: de 3 em 3 semanas ou após 3500 +/- 400 carros

✓ Tina 1

Desengorduramento por imersão – 35 m³

Função: desengorduramento a quente por imersão

Qualidade da água: industrial

Aspersão: 32 pulverizadores (1 rampa) – topo do tanque

Sistema de Filtração: Hidrociclone 2362 com filtros 50 µm Nylon com 4 barras magnéticas

Filtro papel 2663 de 25 µm

Produtos: Gardoclean S 5176 a 12 g/L (base mineral)

GAH 7029 a 2 g/L (tensioativo)

GAH 7461 a 2,5 g/L (corretor de pH)

Controlo: pH 10,5 – 11- 12,0 – 12,4

Alcalinidade livre 1,5 – 2,0 – 5,0 – 5,5

Alcalinidade total <9,0 <12

Temperatura 52 – 55 – 60 – 62 °C

Tempo Tratamento 110 – 120 – 150 – 160 s

Correções do banho: Para subir 1 ponto de alcalinidade livre adicionar 74 kg de Gardoclean S 5176 e 10 kg de GAH 7029

Alimentação do banho: em contínuo

Renovação parcial do banho: transferir de 3 em 3 semanas ou após 3500 +/- 400 carros

Renovação total do banho: de seis em seis semanas ou após 7000 +/- 800 carros

✓ Tina 2

Lavagem industrial por imersão – 35 m³

Função: Lavagem à temperatura ambiente por imersão

Qualidade da água: industrial

Aspersão: 38 pulverizadores (1 rampa)

14 pulverizadores (3 rampas)

Filtração: filtro 2509 de 50 µm polipropileno

Controlo: Alcalinidade total <3,5 <5

Tempo de tratamento 10 – 15 – 25 – 30 s

Renovação contínua: constante e proveniente do estágio 3

Renovação total do banho: 3 em 3 semanas ou após 3500 +/- 600 carros

✓ Tina 3

Lavagem desmineralizada por aspersão – 15 m³

Função: Lavagem desmineralizada à temperatura ambiente por aspersão

Qualidade da água: Desmineralizada

Aspersão: 76 pulverizadores em rampas horizontais

14 pulverizadores (1 rampa)

Filtração: 4 filtros em paralelo 2 a 2

Controlo: Bactérias <10⁴ >10⁶ (UFc/ml)

pH 4,5 – 5 – 10,0 – 10,5

Condutividade <200 <250 µS/cm

Tempo de tratamento de rampas 30 – 40 – 60 – 70 s

Tempo de tratamento de power washer III +/-26 s

Pressão < 2,0 bar

Débito de água desmineralizada 600 – 800 – 1000 – 1200 L/h

Renovação contínua: constante através da rampa existente em cerca de 200 L/h

Renovação total do banho: 3 em 3 semanas ou após 3500+/-600 carros

✓ Tina 4

Conversão Oxsilan 9831 por imersão – 35 m³

Função: Conversão de camada (Processo oxsilan) por imersão

Qualidade da água: desmineralizada

Aspersão: rampas com 12 pulverizadores

Filtração: filtro prensa

Produtos: inicial - Oxsilan 9830 a 11g/L

Oxs Additive 9906 a 13,5 g/L

Oxs Additive 9951 a 8,5 g/L

Oxs Additive 9901 a 0,02 mL/L

GAH 7107 a 2,9g/L

GAH 7269 a 0,3 mL/L

manutenção - Oxsilan 9831/7

Oxsilan Additive 9907 MG

Controlo: pH 4,3 – 4,4 – 4,9 – 5,1

Zircónio 60 – 80 – 160 – 200 mg/L

Sílicio: 15 – 20 – 50 – 60 mg/L

Cobre: 0,7 – 1,5 – 7,0 – 8,5 mg/L

Fluor livre: 15 – 20 – 45 – 55 mg/L

Peso camada (HDG): 50 – 70 – 180 – 200 mg/m²

Bactérias: <10⁴ >10⁶ (UFC/mL)

Tempo de tratamento: 90 – 100 – 110 – 120 s

Filtro prensa: < 3,5 bar

Renovação do banho: minimizada e somente através do arrasto.

Decantação: Todas as 8 semanas ou após 9000+/-200 carros

✓ Tina 5

Lavagem industrial/ desmineralizada por imersão – 35 m³

Função: Lavagem com água industrial à temperatura ambiente por imersão

Qualidade da água: industrial/ desmineralizada

Aspersão: 14 pulverizadores (1 rampa)

Filtração: filtro 25 -50 µm propileno

Controlo: pH 4,8 – 5,0 – 7,5 – 9

Tempo de tratamento: 10 – 15 – 25 – 30 s

Renovação contínua: constante e proveniente da tina 6

Renovação total do banho: 3 em 3 semanas ou após 3000 +/- 600 carros

✓ Tina 6

Lavagem desmineralizada por imersão – 35 m³

Função: Lavagem desmineralizada à temperatura ambiente por imersão

Filtração: 4 filtros em paralelo 2 a 2

Controlo: Bactérias <10⁴ > 10⁶ (UFc/mL)

Condutividade <40 <60 µS/cm

pH 5,0 – 5,5 – 7,0 – 8,0

Tempo de tratamento 10 – 15 – 25 – 30 s

Tempo de tratamento power washer VI 30 – 35 – 60 – 65 s

Débito água desmineralizada: 600 – 800 – 1000 – 1200 L/h

Renovação contínua: constante por alimentação de água desmineralizada

Renovação total do banho: 3 em 3 semanas ou após 3500 +/- 600 carros

➤ **CATA**

Produtos:

Fórmula do banho de controlo

	% em peso
Água desionizada/ desmineralizada	47,80
Ligante	42,2
Pasta	9,80
FA609 (Ac. Acet. 25%)	0,20

• Condições do banho

Temperatura do banho, °C	28 – 35
Temperatura do banho preconizada, °C	30
Tempo de aplicação mínimo, s	150
Relação ânodo/cátodo	¼
Suporte	Placas fosfatadas ACT

Tensão de trabalho, V (depois de 1h em agitação)	220 – 320
Temperatura de polimerização	15 min. 175°C, temp. metal

- Banho fresco

	% em peso	% em volume
Água desionizada/ desmineralizada	47,80	52,71
Ligante	42,20	39,81
Pasta	9,80	7,26
FA609 (Ac. Acet. 25%)	0,20	0,22

Processo:

A instalação deve estar equipada com uma unidade de ultrafiltração com membranas compatíveis com as pinturas catiónicas.

Arranque da instalação de lavagem

Em função do volume das cubas da instalação de lavagem, pode-se encher com um ultrafiltrado sintético formado da seguinte maneira (em peso):

Água desionizada 99,9%

Butilglicol 0,1 %

- Anólito

O bom funcionamento do banho e a obtenção das características da película regulares estão ligadas à manutenção dos parâmetros elétricos do banho mediante a utilização dos compartimentos anódicos.

- Compartimentos:

Ânodo

Membrana

O caudal de anólito deve estar regulado para evitar uma concentração demasiado elevada de ácido nas proximidades do ânodo. Para cada compartimento o caudal mínimo

desejado deve ser na ordem dos 4 litros por minutos (ânodos planos) e de 2,5 litros por minuto (ânodos tubulares). Em todos os casos, 5 litros/h/ampere consumido é o mínimo requerido.

A concentração do anólito mantém-se constante, a um nível correto, mediante a adição automática de água (regulada através duma sonda de condutividade entre 4000 e 8000 μS)

Uma sobre concentração do ácido no anólito pode provocar uma dissolução dos ânodos.

- Procedimento de recarga

O banho recarrega-se com os mesmos produtos da formação do banho.

- Adição de ligante: diretamente ao banho a um circuito de agitação

- Adição da pasta: em pré mistura com parte do banho, a um circuito de agitação por meio de um misturador do tipo “Static-Mixer” ou entre uma bomba e um filtro do circuito de agitação.

8.2 Amostra de resultados do controlo laboratorial das tinas na PSA –

Mangualde

Estes resultados foram recolhidos no dia 16/02/2018, no qual se recolheram amostras de todas as tinas em controlo.

Tina 00:

Solução alcalina com pH: 10 – 11

Alcalinidade:

. livre: 2,3

. total: 3,6

Tina 0:

Solução alcalina com pH: 10 – 11

Alcalinidade:

. livre: 4,2

. total: 9,4

Tina 1:

Solução alcalina com pH: 11 – 12

Alcalinidade:

. livre: 3,5

. total: 5,1

Tina 2:

Água desmineralizada

Tina 3:

Água desmineralizada

pH= 8,35

Condutividade= 61,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tina 4:

Oxsilan e aditivos

pH: 4,4 – 4,9

Medição de fluoretos: +/- 30

Teor de cobre: 8 – 9 mg/L

Teor de zircônio: 71 mg/L

Tina 5:

Água desmineralizada

pH: 5 – 6

Tina 6:

Água desmineralizada

pH: 5 – 6

Cataforese

Água desmineralizada

Ligante

Pasta

. Aditivos:

Butilglicol (limpeza)

Fenoxipropanol (PPH)

Ácido fórmico/ ácido sulfânico (pH)

Bactericida

Teste ao extrato seco: +/- 24%

Condutividade: +/- 1750 $\mu\text{S}/\text{cm}$