

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Tratamento diferenciado das águas
residuais de uma instalação de
metalização de plásticos

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de
Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico



Departamento de Engenharia Química

Autor: Henrique Jorge Pego Rodrigues

Orientador na FEUP: Professor José Inácio Ferrão de Paiva Martins

Agosto de 2010

Agradecimentos

Agradece-se a todos os intervenientes na realização deste trabalho pela disponibilidade que revelaram, em especial ao Professor Inácio Martins da FEUP, pela contribuição dada com o seu conhecimento científico, ao Eng^o Rui Lobo e à Eng^a Ana Costa da empresa Doureca pela disponibilização dos dados referentes ao projecto, ao meu colega e amigo Fernando Lima pela troca de conhecimentos e experiência, e à minha esposa pelo seu apoio.

Resumo

A preservação ambiental está a merecer mais atenção pelas empresas que operam nos sectores mais poluentes da economia, como é o caso da empresa Doureca, que utiliza processos para deposição de metais em plásticos, os quais produzem resíduos contendo quantidades importantes de iões metálicos de elevado potencial poluente.

Com uma perspectiva de actuação ambientalmente sustentável, surgiu a ideia de aproveitar os resíduos de operação da empresa como sub-produtos reaproveitáveis ou comercializáveis, por conterem metais de elevado valor económico.

Este trabalho surge num ambiente académico com o objectivo de fazer um estudo económico da aplicação desta ideia, fazendo uma abordagem teórica às várias possibilidades para fazer o aproveitamento dos metais existentes nas águas residuais das várias operações do processo de metalização, e realizando a análise económica da potencialidade de aproveitamento de cada um dos metais presentes e da aplicação prática de um dos métodos disponíveis.

Nesse sentido realizou-se o estudo económico do teor de metais (Pd, Sn, Cu, Ni) associados às águas de lavagem, caracterizaram-se os efluentes responsáveis pela poluição metálica, estabeleceu-se uma metodologia para recuperação de metais, analisou-se a aplicação da metodologia proposta nos efluentes da empresa no que respeita ao custo e ao rendimento, e finalmente fez-se uma comparação do custo do procedimento actual na empresa com o custo da nova metodologia.

Abstract

Environmental preservation has been deserving more concern by companies operating in the most pollutants sectors of the economy, such as the company Doureca, that uses metal deposition processes on plastics, which produce waste containing significant amounts of metal ions with high pollution potential.

With a perspective of environmentally sustainable action, the idea of using the company's operational waste as reusable or marketable products arises, because it contains metals with high economical value.

This work has been made at an academic environment with the aim of making an economic study of the implementation of this idea, making a theoretical approach to the various possibilities for making use of existing metals in wastewater from the various operations of the metallization process, and performing an economic analysis of the recovery potential of each metal present, as well as the practical application of the methods available.

An economic study of the metal content (Pd, Sn, Cu, Ni) of the washing water has been done, the effluents responsible for heavy metal pollution were characterized, a methodology was chosen for the recovery of those metals, the proposed methodology application in the effluents of the company regarding the cost and the income was studied, and finally a comparative analysis of the cost of the current procedure with the cost of the new methodology has been made.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projecto	1
1.2	Contributos do Trabalho.....	1
1.3	Organização da Tese	1
2	Estado da Arte	3
2.1	História.....	3
2.2	Princípios Gerais da Electrodeposição em Plásticos	3
2.2.1	Tipos de Plásticos Metalizáveis	4
2.3	Descrição do Processo Produtivo	5
2.3.1	Método de Preparação de Superfícies.....	8
2.3.2	Método de Revestimento.....	12
2.4	Resíduos Industriais	17
2.4.1	Caracterização dos Resíduos Produzidos	18
2.5	Potencial de Prevenção.....	19
2.5.1	Medidas e tecnologias de prevenção identificadas	21
3	Descrição Técnica e Discussão dos Resultados.....	31
4	Conclusões.....	41
5	Avaliação do trabalho realizado	43
5.1	Objectivos Realizados.....	43
5.2	Outros Trabalhos Realizados.....	43
5.3	Limitações e Trabalho Futuro	43
5.4	Apreciação final	43
	Referências	45
	Anexos	47

Notação e Glossário

ABS	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno
ABS+PC	Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno+Policarbonato
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
n.s.	Não significativo
Sup.	Superfície

1 Introdução

1.1 Enquadramento e Apresentação do Projecto

Este projecto tem como objectivo o seguinte:

- Analisar a viabilidade económica da recuperação dos metais presentes nas águas de lavagem de uma metalização de plásticos;
- Caracterização metálica das águas de lavagem;
- Estabelecimento de uma metodologia para a recuperação de metais e eventual reaproveitamento dessas mesmas águas;

Para atingir os objectivos anteriormente descritos, recorreu-se a uma base prática e real de trabalho, isto é, usou-se como dados de projecto as informações retiradas de uma empresa de metalização de plástico DOURECA - Produtos Plásticos, Lda., localizada em São Bento - Cossourado, Paredes de Coura.

1.2 Contributos do Trabalho

Este trabalho contribui com o início da análise da aplicação de técnicas para a recuperação de metais do processo de metalização de plásticos da empresa em estudo, dando o contributo para uma melhor actuação em responsabilidade ambiental, e serve de base para trabalhos futuros que aprofundem mais a aplicabilidade das técnicas abordadas.

1.3 Organização da Tese

Nesta tese são abordadas diversas técnicas de aproveitamento de recursos e de prevenção da poluição, tendo-se realizado a análise económica da técnica que actualmente é considerada a que tem melhor aplicabilidade no sector em que se insere o processo em estudo.

2 Estado da Arte

2.1 História

A deposição sobre plásticos representou um importante desenvolvimento na electrodeposição após a descoberta do níquel brilhante [1].

Os métodos para a deposição sobre os materiais não-condutores são de há muito conhecidos, porém, a falta de aderência dos depósitos foi durante muito tempo um obstáculo ao desenvolvimento desta tecnologia. Apenas se conseguia um encapsulamento do plástico de fraca aderência [2].

Com o surgimento de certo tipo de plásticos, como o ABS, houve uma mudança bastante significativa devido à aderência conseguida entre o plástico e as camadas metálicas depositadas. Actualmente, a electrodeposição sobre plástico para fins decorativos e técnicos é utilizada em diversas peças representativas de vários sectores industriais [3].

O uso do plástico com depósitos metálicos encontra aplicações na indústria automóvel, botões, emblemas, painéis, construção civil, electrónica, electrodomésticos, bijutarias, equipamentos fotográficos e de som, telefones e várias outras aplicações.

2.2 Princípios Gerais da Electrodeposição em Plásticos [3]

Os plásticos não são condutores, sendo esta a sua principal diferença em relação aos materiais metálicos destinados à electrometalização.

Torna-se necessário conseguir a deposição química de uma camada condutora que servirá de base para as demais camadas a electrodepositar. A função da camada inicial é a de permitir uma condutividade da corrente eléctrica, uma boa aderência do revestimento ao substrato e que o mesmo seja o mais uniforme possível.

Para a deposição química de um metal sobre superfícies plásticas é preciso previamente activá-la de um modo uniforme. A peça injectada não-activada tem uma superfície espelhada, que não entra em contacto com nenhuma solução da linha de preparação, repelindo qualquer líquido da mesma forma que uma peça metálica suja de óleos ou gorduras repele a água antes de ser convenientemente desengordurada.

O condicionamento ou mordentado das peças é conseguido em determinadas soluções específicas, as quais desenvolvem estruturas no plástico que permitem a fixação de compostos responsáveis por processos redox que depositam um dado metal.

No caso do ABS o butadieno é oxidado proporcionando o aparecimento de inúmeros microporos na superfície do plástico, que servirão posteriormente de suporte para as camadas metálicas depositadas nas etapas seguintes. A seguir são imersas numa solução neutralizadora que elimina o excesso de resíduos de Cr(VI).

As peças depois da neutralização passam por uma solução activadora, a qual contém estanho e paládio sob a forma de cloro-complexos. Estes fixam-se na superfície do plástico através dos microporos criados na operação de decapagem.

Dependendo de diversos factores, as peças seguem para o banho de deposição química, onde recebem uma camada de cobre ou níquel, que servirá de base para a eletrodeposição de camadas sucessivas de cobre, níquel e cromo.

2.2.1 Tipos de Plásticos Metalizáveis [3,6]

Além do ABS, outros tipos de plástico podem ser utilizados, como sejam: polipropileno, ureia-formaldeído, Lexan, polissulfona, Noryl, policarbonato.

Destes plásticos citados apenas o polipropileno tem sido empregue, e mesmo assim em proporção bastante reduzida comparativamente ao ABS, que ocupa cerca de 90-95% do mercado.

Neste projecto, tratar-se-á especificamente das condições para a deposição no ABS e no ABS+PC, dos quais se apresentam os modelos nas figuras 1 e 2 respectivamente.

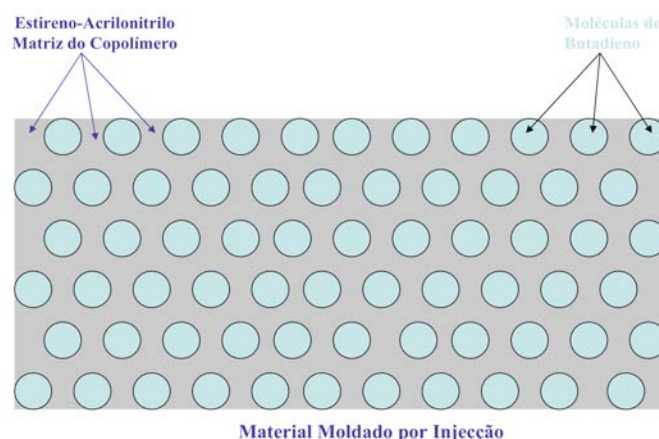


Figura 1 - ABS (Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno)

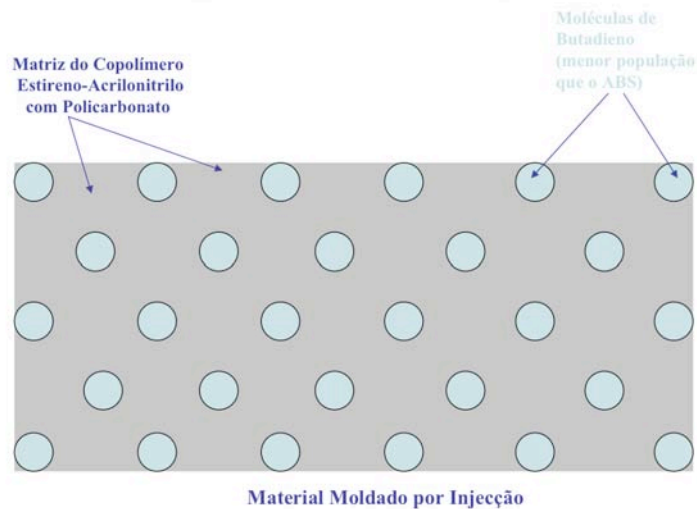


Figura 2 - ABS+PC -(Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno) + (Policarbonato)

2.3 Descrição do Processo Produtivo

Os Tratamentos de Superfície são conjuntos de processos e métodos físico-químicos aplicados a peças metálicas e não metálicas, destinados a conferir-lhes certas propriedades superficiais, tais como, durabilidade, resistência, protecção, aspecto estético, entre outras, adequadas a uma determinada função.

Não obstante, o objectivo deste projecto centralizar-se em peças plásticas, apresentam-se seguidamente conceitos e conhecimento teóricos aplicáveis a peças metálicas ou não metálicas.

Os Tratamento de Superfície podem conferir, a um determinado material, uma serie de propriedades superficiais diferentes das suas propriedades originais, tais como decorativas, de protecção contra a corrosão, de resistência à oxidação a altas temperaturas, de resistência à luz, mecânicas (resistência à fadiga, ductilidade, dureza, etc.), de resistência ao uso (abrasão, aderência, corrosão, etc.), eléctricas, térmicas, ópticas e magnéticas.

As propriedades de uma camada superficial dependem não só da sua composição química, mas também das suas características físicas (estrutura e morfologia) e da sua espessura, as quais dependem, por sua vez, do processo através do qual a camada foi obtida. As camadas superficiais induzidas pelos Tratamentos de Superfície podem ser metálicas, cerâmicas, inorgânicas e orgânicas.

Os Tratamentos de Superfície podem utilizar processos físicos (mecânicos, térmicos e eléctricos), físicos e químicos ou apenas químicos, em que o material pode ser tratado em fase sólida, líquida ou gasosa. No entanto, os diferentes tratamentos não podem ser aplicados a qualquer tipo de material, ou seja, um material frágil não pode suportar um processo mecânico, um material não condutor não reage face a um processo eléctrico, e um material poroso não pode geralmente ser tratado em fase líquida devido ao aprisionamento de soluções agressivas nos seus poros, nem em fase gasosa sob vácuo devido à retenção de moléculas gasosas [4].

Em termos gerais, os processos dos Tratamentos de Superfície podem ser divididos em quatro grandes grupos: Preparação de superfícies, Revestimentos, Tratamentos de conversão e Transformações estruturais.

A preparação das superfícies é obrigatória em todos os casos em que as peças sejam submetidas a qualquer tipo de tratamento posterior. As operações correspondentes ao desengorduramento e/ou decapagem são praticadas nos seguintes casos: remover camadas de sujidade, matéria orgânica ou óxidos metálicos, de modo a melhorar o contacto entre a superfície da peça e o seu posterior revestimento; transformação subsequente, como o polimento; reduzir a rugosidade da peça a tratar para melhorar, por exemplo, as características dum depósito posterior; ou ainda, proteger a peça entre etapas de fabrico distintas (anteriores ao tratamento de superfície propriamente dito), o que se faz protegendo-a com um revestimento de um filme adequado, geralmente de plástico (protecção temporária) [5].

Na preparação das superfícies são utilizados métodos físicos, químicos e electroquímicos ou mistos para se conseguir atingir as características adequadas ao sucesso dos tratamentos posteriores.

Nos Revestimentos, o material a depositar não reage quimicamente, ou reage pouco com o material de que a peça é constituída, a qual não sofre, por isso, modificações estruturais apreciáveis. Os revestimentos podem ser obtidos por via térmica, por via mecânica, por imersão ou projecção de um material diluído num solvente, por via química, por via electrolítica ou por deposição física e química em fase vapor [5].

Nos Tratamentos de conversão há uma transformação físico-química da camada superficial da peça, podendo haver modificações estruturais ou não, conforme a conversão seja mais ou menos difusa. As camadas de conversão obtêm-se por via química ou electroquímica, por tratamento termoquímico em meio sólido, líquido ou

gasoso, e por imersão em meio fundido.

Nas transformações estruturais, a peça sofre alterações estruturais de superfície, as quais são geralmente induzidas por tratamento mecânico, térmico e por implantação iónica.

Na figura 3 apresenta-se o diagrama do processo de metalização de plásticos na Doureca, do qual se irão descrever resumidamente as operações utilizadas, e a figura 4 apresenta uma imagem da linha produtiva [6].

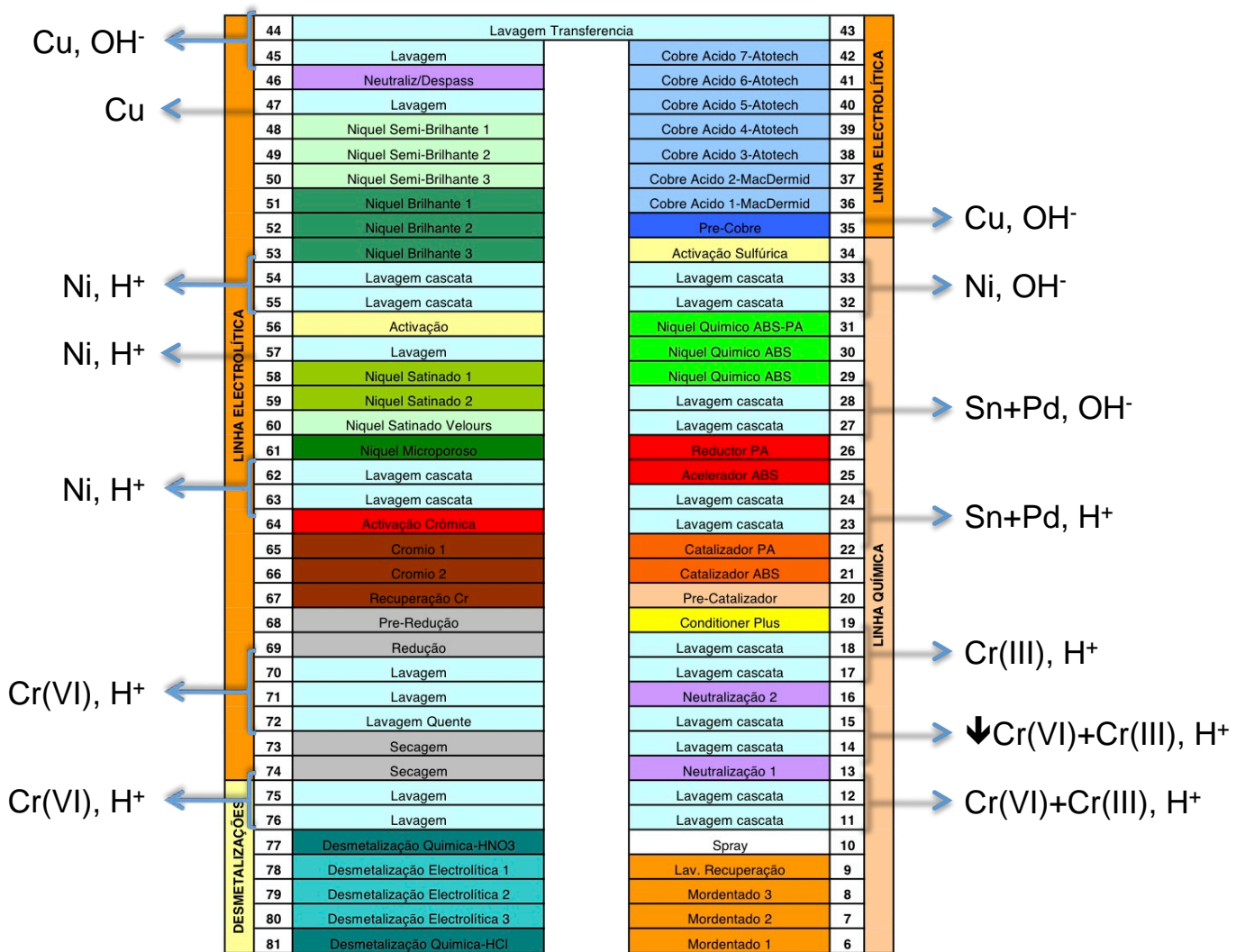


Figura 3 - Diagrama da linha produtiva da DOURECA [6].

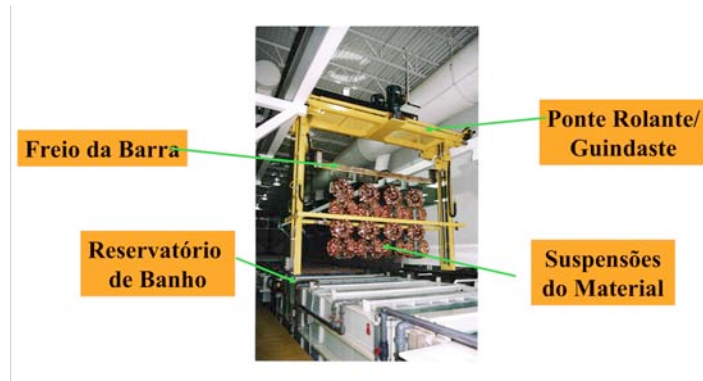


Figura 4 - Imagem do Processo de Electrometalização para ABS e ABS+PC.

2.3.1 Método de Preparação de Superfícies [4,6]

2.3.1.1 Decapagem (mordentado)

A decapagem visa eliminar as camadas de óxidos presentes na superfície das peças, de modo a que a posterior deposição de material constitua uma camada perfeitamente aderente e homogénea. Pode efectuar-se por via mecânica (por jacto de areia ou de granalha), por via electroquímica (catódica, anódica e por corrente alterna) e por via química, a mais vulgarizada. As operações de decapagem são responsáveis por grande parte das lamas e resíduos líquidos, ácidos e alcalinos, gerados nos processos de tratamentos de superfície.

Seguidamente apresentam-se as figuras 5, 6 e 7 que representam esquematicamente a operação de decapagem química no ABS realizada em meio de ácido crómico, incluindo uma imagem da superfície.

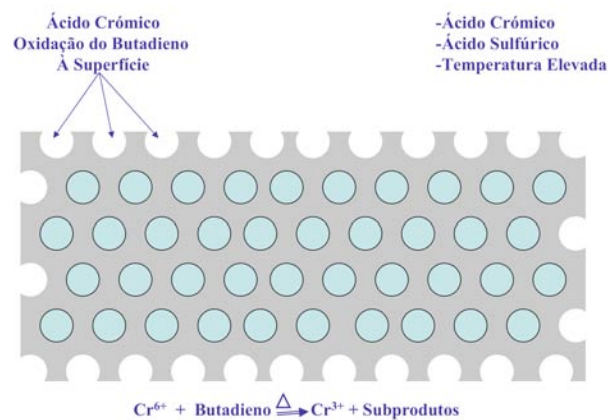


Figura 5 - Decapagem - Oxidação Química - Baixa orientação da superfície.

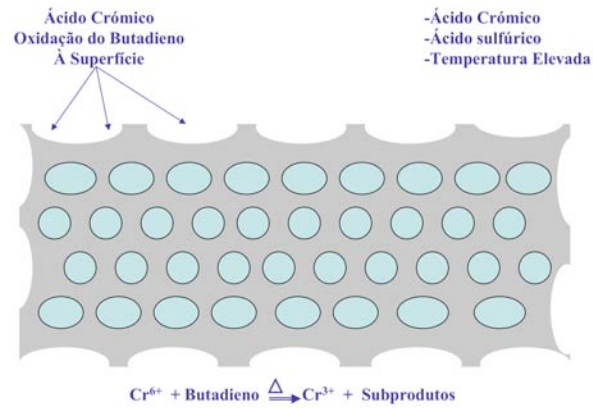


Figura 6 - Decapagem - Oxidação Química - Superfície Altamente "Orientada".

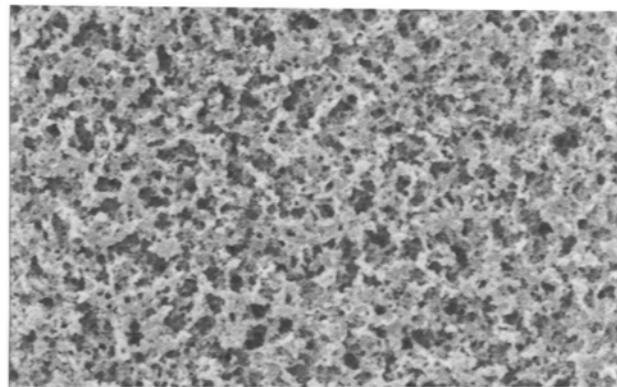


Figura 7 - ABS com superfície decapada (ampliação 2000x).

Seguidamente apresentam-se as figuras 8, 9 e 10 que representam esquematicamente a operação de decapagem química no ABS+PC, incluindo uma imagem da superfície.

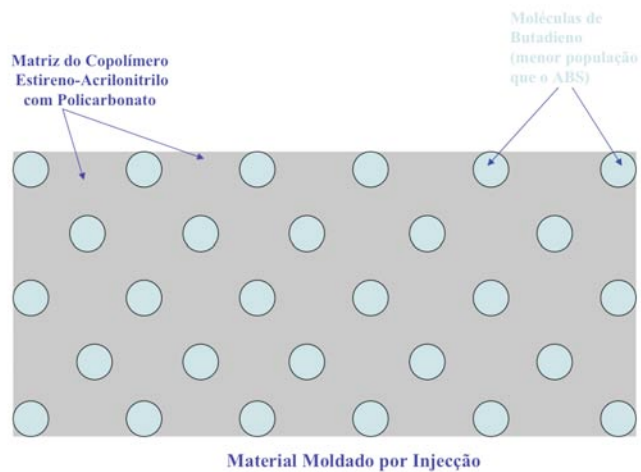


Figura 8 - ABS+PC -(Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno) + (Policarbonato).

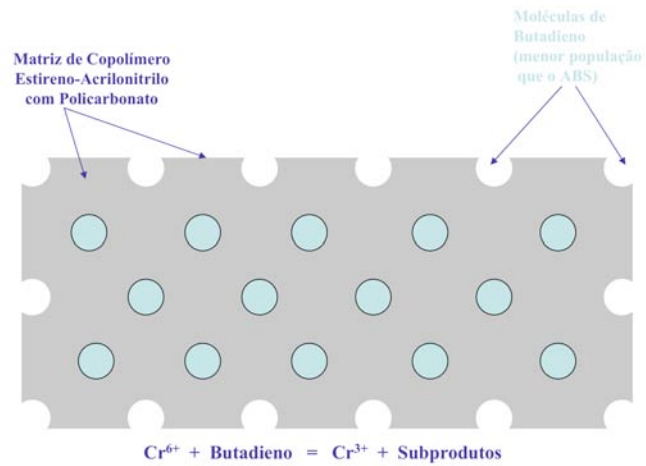


Figura 9 - Decapagem - Oxidação Química - poucos locais de ancoragem.

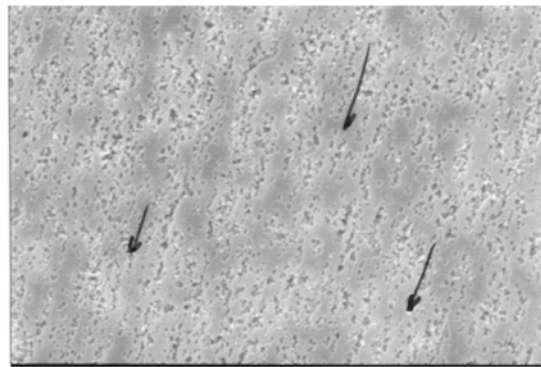


Figura 10 - ABS + PC com superfície decapada (ampliação 2000x).

A figura 11 apresenta uma comparação entre as superfícies de ABS e ABS+PC.

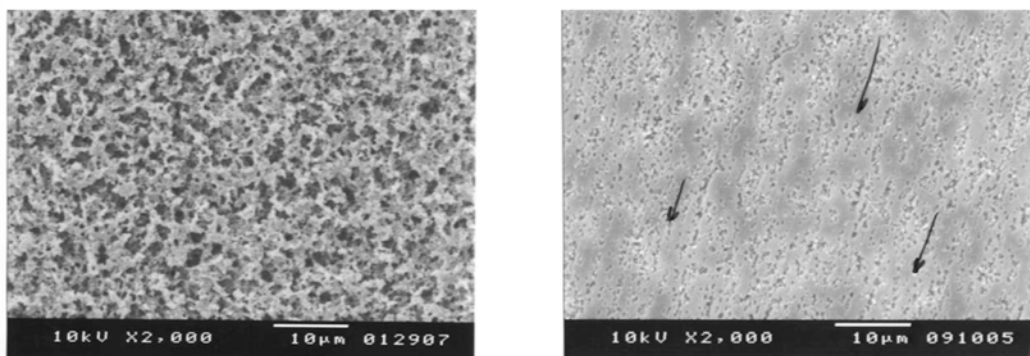


Figura 11 - Comparação entre ABS e ABS+PC c/ sup. decapada (ampliação 2000x).

Após a decapagem química segue-se uma operação de lavagem e neutralização, com a finalidade de reduzir o Crómio (VI) a Cr(III), representada na figura 12.

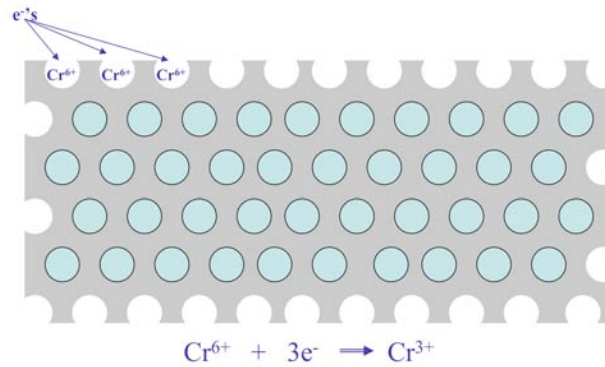


Figura 12 - Neutralização - Redução do Crómio hexavalente (Acção de lavagem).

Nas figuras 13 e 14 representa-se a activação da peça com a adsorção à superfície do Estanho e do Paládio.

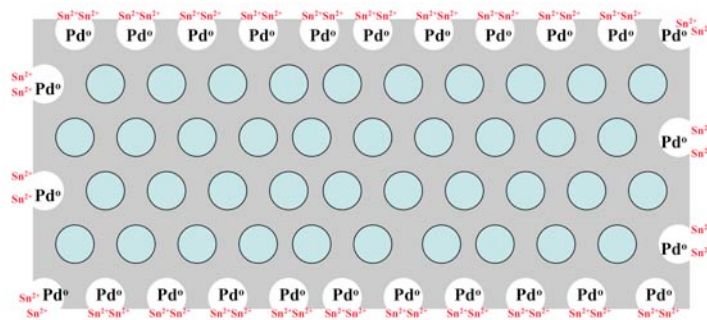


Figura 13 - Activação - Estanho (Sn^{2+}) e Paládio (Pd) - Adsorção à Superfície.

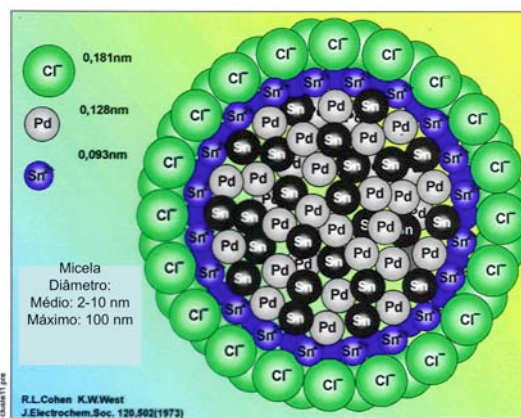


Figura 14 - Estrutura da micela de Estanho/Paládio.

Na figura 15 representa-se a aceleração da estrutura com a remoção de Estanho, preparando-a para a deposição química.

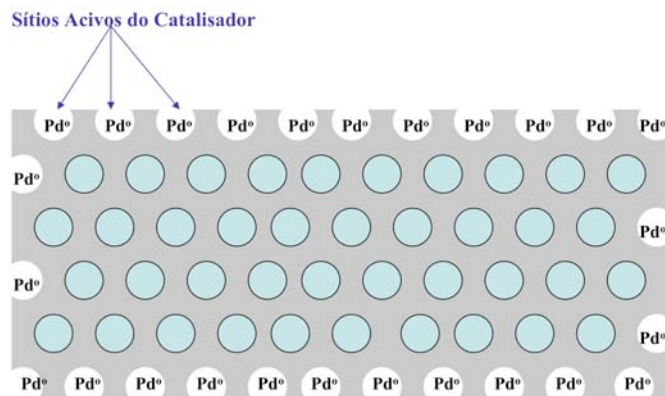


Figura 15 - Aceleração - Remoção de Estanho.

2.3.2 Método de Revestimento [4,6]

2.3.2.1 Revestimentos metálicos por via química

O elemento constituinte do revestimento, inicialmente dissolvido e ionizado no banho, sofre uma reacção de redução, o que leva à sua deposição na superfície da peça no estado metálico. Esta reacção pode ocorrer por dois mecanismos distintos:

- a) Por oxidação do metal que constitui a peça, menos nobre que o metal do revestimento em solução, que se reduz. Assim que a superfície da peça fique coberta pelo metal do revestimento, a reacção pára, sendo a espessura da camada depositada em geral muito fina - *depósito por imersão*; e,
- b) Por oxidação de um redutor presente em solução, sendo que a redução se faz sobre uma superfície com propriedades catalíticas próprias ou adquiridas - *depósito via "electroless"*. Se o metal do revestimento for níquel, platina, cobre, prata ou ouro, a reacção continua, obtendo-se espessuras superiores ao caso anterior. É esta a via utilizada na metalização de plásticos.

Pode encontrar-se este processo de revestimento nas operações de cobreagem química e niquelagem química, representadas nas figuras 16 a 20.

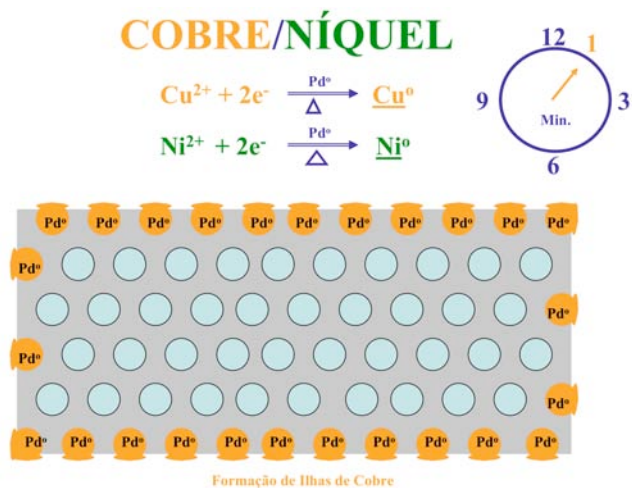


Figura 16 - Deposição Química Cobre/Níquel - Formação de Ilhas de Cobre ou Níquel.

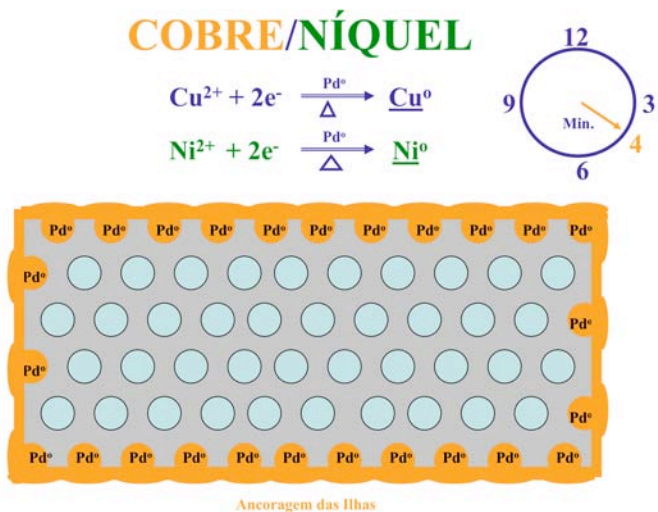


Figura 17 - Deposição Química Cobre/Níquel - Ancoragem das Ilhas Metálicas.

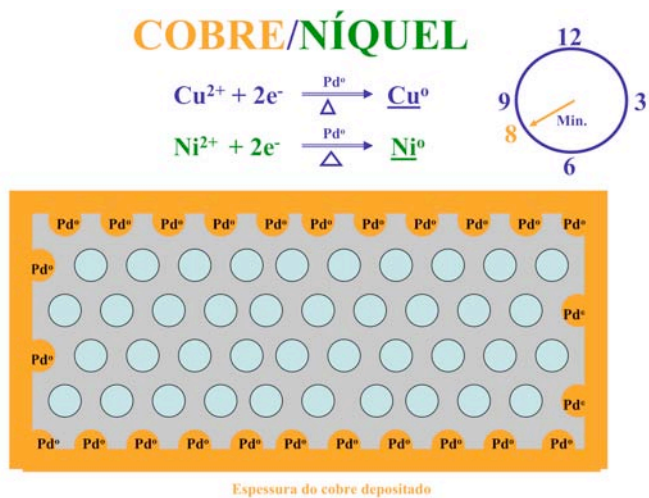


Figura 18 - Deposição Química Cobre/Níquel - Espessura cobre depositado.

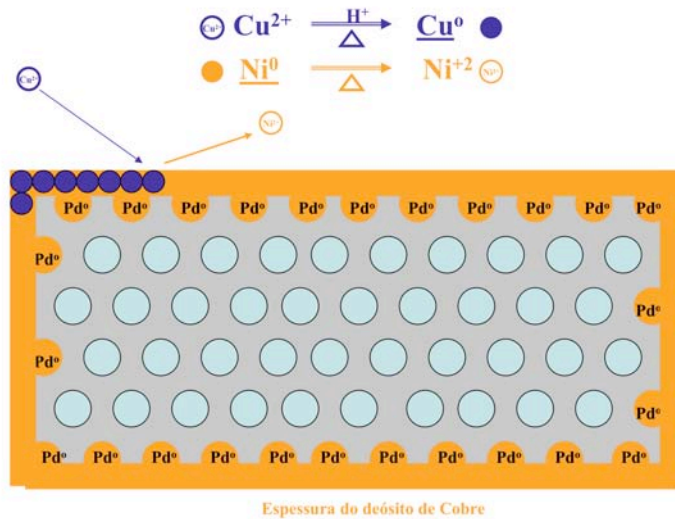


Figura 19 - Depósito de cobre sobre níquel por Imersão.

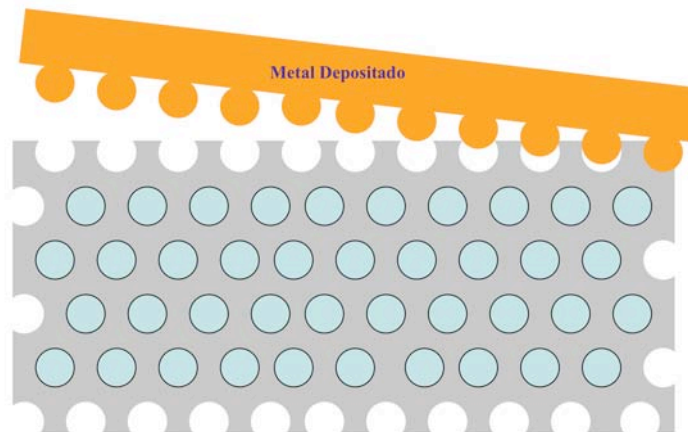


Figura 20 - Adesão (Ancoragem Mecânica por Saliências e Cavidades).

2.3.2.2 Revestimentos por via electrolítica

O material do revestimento, metálico, cerâmico ou orgânico, está inicialmente dissolvido no banho. Pela aplicação de uma corrente eléctrica exterior dá-se uma reacção electroquímica à superfície da peça (cátodo nos revestimentos metálicos e orgânicos, e ânodo nos cerâmicos) que proporciona a deposição do material de revestimento.

De entre os revestimentos electrolíticos mais comuns salientam-se os seguintes: Niquelagem, Cromagem, Cobreamento. Convém dizer que as referidas operações de desengorduramento e de lavagem podem referir-se a uma ou a um grupo de operações da mesma natureza, assim como que os revestimentos podem ser

constituídos por camadas múltiplas.

Seguidamente, nas figuras 21 a 24, apresentam-se esquematicamente as montagens da electrodeposição do Cobre e do Níquel, bem como um exemplo fotográfico

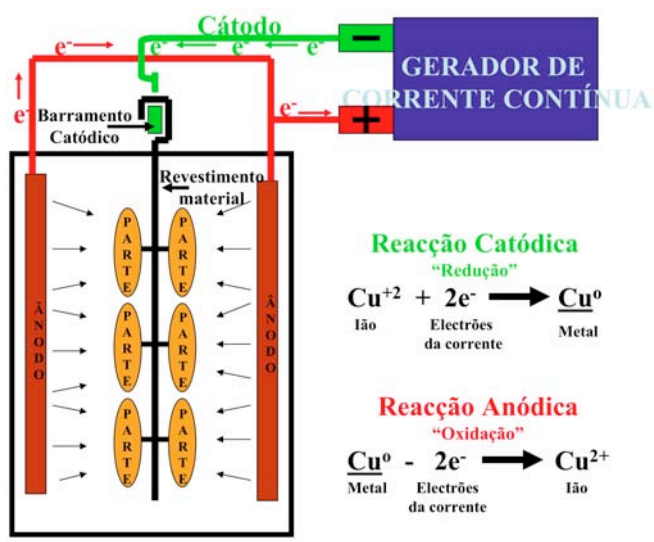


Figura 21 - Electrodeposição de Cobre.



Figura 22 - Ânodos de Cobre inseridos em sacos.

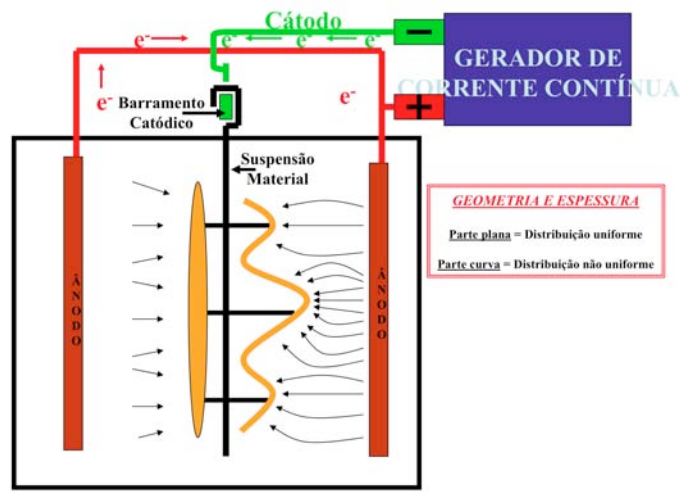


Figura 23 - Electrodeposição de Níquel.

Na figura 24 apresenta-se um esquema da secção transversal da metalização, onde se verificam as várias camadas de metais depositados.

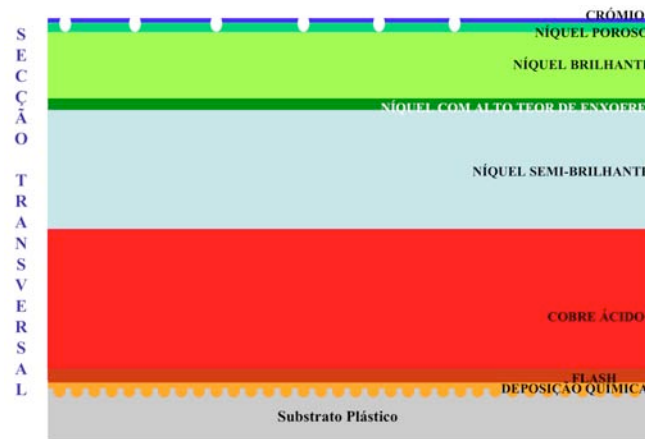


Figura 24 - Camadas de deposição.

2.4 Resíduos Industriais

O sector dos Tratamentos de Superfície é um sector fortemente gerador de resíduos, dadas as características dos seus diversos processos produtivos. Estes processos envolvem, na sua grande maioria, a utilização de banhos concentrados (desengorduramento, deposição e outros), que sofrem arrastes significativos para as águas de lavagem subsequentes. Originam, assim, grandes quantidades de resíduos e efluentes líquidos com elevadas concentrações em óleos e gorduras, compostos metálicos, ácidos, bases, aditivos vários, cianetos e outros, dando origem ainda, em certos casos, a lamas metálicas. No caso de existirem tratamentos de fim de linha, são também geradas nas ETARs elevadas quantidades de lamas do tipo coloidal, de difícil desidratação, que concentram a maior parte da poluição gerada no processo [4,7].

Por outro lado, o facto dos tratamentos se efectuarem, ainda frequentemente, com o recurso a utilização de compostos nocivos, como sejam os solventes halogenados em operações de desengorduramento e os compostos à base de crómio ou de cianetos em banhos de deposição, faz com que muitos dos efluentes e resíduos produzidos neste sector tenham características de elevada perigosidade.

Acresce o facto da maioria das empresas em Portugal serem de pequena dimensão (60% com menos de 10 trabalhadores), o que configura uma dispersão desses resíduos e, portanto, uma gestão mais problemática, com as implicações económicas e ambientais que daí decorrem.

Em termos qualitativos, os resíduos industriais produzidos por este sector podem classificar-se em três grandes grupos [4,8]:

- Resíduos sólidos: resultantes, essencialmente de operações de tratamento mecânico, como o polimento, a lixagem, e da pulverização de materiais em pó (pintura e esmaltagem). Referem-se, na sua grande maioria, a poeiras constituídas por partículas metálicas, cerâmicas e/ou orgânicas. São resíduos não-perigosos, alguns deles passíveis de reciclagem e/ou recuperação, apresentando como destino final mais comum a deposição em aterro controlado.
- Resíduos líquidos: provenientes dos tratamentos químicos e electroquímicos,

englobam os banhos concentrados e os banhos de escorrimento. São normalmente resíduos líquidos fortemente agressivos, constituídos por ácidos ou bases fortes, podendo ainda conter compostos de maior ou menor nocividade, como sejam óleos e gorduras, diversos metais (incluindo o crómio), cianetos, solventes, etc. Alguns são classificados como Resíduos Perigosos.

Alguns destes banhos apresentam elevados potenciais de recirculação, como sejam os banhos de desengorduramento. O destino final mais usual dos banhos concentrados (cerca de 90%) é a sua condução para uma ETAR para tratamento, resultando daí a produção de lamas. Quando não existe ETAR, estes resíduos são normalmente canalizados para operadores licenciados de resíduos industriais, para tratamento posterior em unidades próprias, geralmente localizadas fora do País (nomeadamente no caso dos perigosos). As águas de lavagem associadas aos vários tratamentos de superfície apresentam um elevado potencial de prevenção, mas, uma vez que são águas residuais, não são contabilizadas como resíduos.

- Resíduos semi-sólidos ou pastosos - resultam principalmente das lamas formadas em algumas operações, como o polimento, a fosfatação ou a acetinagem, e das lamas de ETAR podendo ou não, encontrar-se na gama dos resíduos considerados como Perigosos. São os mais produzidos, tendo como destino final mais habitual a deposição em aterro controlado, também geralmente fora do País (através do recurso a operadores de resíduos industriais licenciados).

2.4.1 Caracterização dos Resíduos Produzidos

Dadas as particularidades do sector dos Tratamentos de Superfície e, também, devido à falta de dados quantitativos no que respeita à produção de resíduos, este é um sector de difícil caracterização.

Os resíduos líquidos que se encontram contabilizados neste projecto correspondem aos banhos concentrados que são descarregados sem tratamento em ETAR, e das águas de lavagem da linha de produção.

Considerou-se que cerca de 90% do volume total de águas de lavagem e banhos descarregados sofrem tratamento em ETAR. Dado que a descarga dos banhos concentrados é pouco frequente ou mesmo rara, admitiu-se que o volume destes é de

apenas 10%, sendo os restantes 90% correspondentes às águas de lavagem [9].

Estima-se que, de entre os resíduos catalogados como Perigosos, os que contêm crómio são os produzidos em maior quantidade (734 m³/ano), seguidos dos que contêm cianetos (156 m³/ano).

No que respeita à sua utilização, é de salientar que, enquanto os banhos cianetados têm vindo a ser progressivamente substituídos por banhos não cianetados, como acontece na linha de produção da Doureca, com a conseqüente diminuição da perigosidade dos resíduos gerados, o mesmo não acontece com os banhos que contêm crómio ou, pelo menos não acontece de forma tão acentuada. Tal deriva do facto da diminuição da perigosidade deste tipo de banhos se encontrar directamente associada à substituição do crómio (VI) pelo crómio (III), de menor toxicidade. Mas embora essa tendência já se verifique nos processos de cromagem decorativa, ainda não existem banhos de crómio (III) no mercado que sejam aceitáveis pela indústria em termos de preço e eficiência para substituir o crómio (VI) em cromagem dura ou na operação de decapagem de superfícies não condutoras, como é o caso da Doureca.

Em termos globais, a maior quantidade dos resíduos líquidos não-perigosos é constituída pelos resíduos provenientes dos banhos de desengorduramento, logo seguida pelas águas de lavagem ou banhos concentrados que não contêm crómio nem cianetos.

Quanto aos resíduos sólidos e semi-sólidos, verifica-se que a maior produção respeita, como seria de esperar, às lamas de ETAR, seguidas dos pós da metalização e da tinta em pó das lacagens de alumínio (resíduos fora do âmbito desta tese).

De forma geral, verifica-se que anualmente são geradas em Portugal, em operações relacionadas com os tratamentos de superfície, cerca de 155 500 t de resíduos sólidos, aproximadamente 9 100 t no sector da metalização dos plásticos (sendo 95% lamas de ETAR) e cerca de 146 400 t no sector da Metalurgia e Metalomecânica (onde apenas 6 % são lamas de ETAR, sendo a parte restante constituída pelos resíduos sólidos gerados nos próprios processos).

2.5 Potencial de Prevenção

As características dos resíduos gerados pelo sector dos Tratamentos de Superfície, descritas no ponto anterior, proporcionam a aplicação de um vasto conjunto de

medidas e tecnologias de prevenção ao longo dos processos de tratamento, as quais permitem a redução não só da quantidade mas, também, da perigosidade dos resíduos provenientes de cada operação.

No que se refere aos resíduos líquidos, é possível actuar não só ao nível da sua redução, mas também, simultaneamente, ao nível da reutilização das matérias-primas e da água, com a consequente redução do seu consumo. Quanto às águas residuais provenientes das lavagens associadas aos vários tratamentos de superfície apresentam um elevado potencial de prevenção. Nomeadamente, no caso das lavagens intermédias que se situam entre banhos electrolíticos ou químicos de longa duração, algumas das tecnologias existentes consistem em sistemas de concentração/purificação que permitem a recirculação do concentrado (com os constituintes do banho) para o banho de tratamento anterior e da água para os andares de lavagem. Consegue-se assim, ao mesmo tempo, a redução do consumo de água, a recuperação de matérias primas e ainda a redução significativa do volume de efluente gerado e dos resíduos de fim de linha correspondentes [9,10].

A substituição do processo de lavagem mais tradicional por lavagens em cascata e em contracorrente pode também conduzir a uma redução do consumo de água e consequentemente dos efluentes líquidos gerados, mantendo a mesma eficiência de lavagem [11].

Durante a visita efectuada à empresa DOURECA, bem como através de pesquisa bibliográfica, verificou-se que as medidas de prevenção mais utilizadas em Portugal, ou pelo menos aquelas para as quais os industriais estão mais sensibilizados, consistem na utilização de sistemas de lavagem em cascata e em contracorrente, em substituição das lavagens simples. Verificou-se ainda haver em algumas empresas a preocupação com o uso de banhos cianetados e a vontade de os substituir por banhos não cianetados, nomeadamente, no caso das zincagens e cobreagens, objectivando a redução da perigosidade dos efluentes gerados [4,5].

No caso das tecnologias de prevenção, são os sistemas de permuta iónica os mais implementados para reutilização das águas de lavagem entre banhos de tratamento, e será o escolhido para a realização do estudo económico da sua aplicação [11].

Os principais factores de incentivo à implementação de medidas e tecnologias de prevenção no sector são, para além dos incentivos financeiros e fiscais, a garantia prévia de que através dessas medidas/tecnologias se consegue a eliminação/redução

substantial dos seus resíduos. Tal atitude permite alimentar algum optimismo acerca da implementação a curto ou médio prazo de algumas dessas medidas/tecnologias, nomeadamente a optimização das lavagens e também a utilização de sistemas de separação por membranas e de permuta iónica para recirculação de banhos ou águas de lavagem. Note-se, no entanto, que o facto de a maioria das empresas deste sector terem captações próprias de água, a qual se obtém a um custo bastante reduzido, implica uma menor sensibilidade do industrial face às medidas/tecnologias cujo principal objectivo é a redução do consumo de água.

Quanto às restantes tecnologias de prevenção passíveis de aplicação nos tratamentos de superfície, muitas delas têm sido implementadas com sucesso noutros países e mesmo em Portugal, embora estejam muito pouco difundidas. O impacte de quase todas as tecnologias mencionadas não tem sido muito visível junto dos industriais portugueses, quer por exigirem investimentos mais elevados, quer por induzirem a ideia de que têm períodos de retorno do investimento demasiado longos, o que em muitos casos e após uma análise económica simples, se verifica não corresponder à realidade [5].

Deste modo, com base no vasto conjunto de medidas/tecnologias de prevenção existentes no mercado com aplicabilidade a curto ou médio prazo, pode concluir-se que o sector dos Tratamentos de Superfície apresenta um elevado potencial de prevenção. Os benefícios associados à implementação dessas medidas/tecnologias são por vezes bastante significativos ao nível da redução dos consumos de matérias-primas e de água. A redução dos resíduos e efluentes gerados terá um impacte positivo ao nível do custo do tratamento em ETAR, bem como do custo da respectiva deposição em aterro.

2.5.1 Medidas e tecnologias de prevenção identificadas

A identificação das medidas e tecnologias de prevenção para o sector dos Tratamentos de Superfície foi efectuada através de pesquisas bibliográficas, consultas a fornecedores de tecnologias e do contacto com industriais do sector, centrando-se nos seguintes aspectos [5]:

- Substituição de matérias-primas perigosas por outras de menor impacte ambiental;

- Minimização do consumo de água;
- Minimização do consumo de matérias-primas;
- Optimização da utilização dos banhos de tratamento e respectivas águas de lavagem, através de processos de concentração e recirculação dos mesmos; e,
- Melhoria da manutenção dos equipamentos, com o objectivo de reduzir o risco de avarias, fugas ou acidentes.

As soluções apresentadas mais adiante podem ser extremamente vantajosas para as empresas, porque, para além de benefícios económicos associados, introduzem melhorias significativas no processo em termos ambientais, quer pela diminuição da quantidade e/ou perigosidade dos resíduos gerados, quer pela maior facilidade da sua gestão. Todas estas acções garantem às empresas que as adoptem vantagens competitivas e uma melhor preparação para enfrentar as exigências normativas ambientais que venham a ser impostas no futuro.

Existem dois factores imprescindíveis para alcançar os objectivos propostos: a minimização e a recuperação de resíduos.

A actividade ligada aos revestimentos electrolíticos é a mais difundida em Portugal, ocorrendo frequentemente associada aos processos de tratamento de Superfícies. Tendo em conta os principais objectivos de qualquer linha galvânica, que são a melhoria da qualidade do processo, a redução dos custos de produção e o cumprimento das normas ambientais, apresentam-se, em seguida, e de forma detalhada, as principais tecnologias e medidas de prevenção identificadas para uma linha de tratamento deste tipo [5].

2.5.1.1 Substituição de Processos ou de Matérias-primas por Outros de Menor Impacte Ambiental

Substituição do Cr(VI) por Cr(III) em cromagem

A utilização de crómio apresenta sempre implicações ambientais, no entanto a forma hexavalente do crómio tem uma toxicidade mais elevada que a do crómio trivalente, o que leva a que seja preferível, sempre que possível, trabalhar com banhos de Cr(III) em cromagem decorativa. Os banhos de Cr(III) são constituídos por um sal de

crómio, sais condutores e agentes complexantes e molhantes. Existem dois tipos de banho que apenas diferem no processo de evitar a formação de Cr(VI) por reacção anódica.

As principais vantagens da substituição de Cr(VI) por Cr(III) são as seguintes:

- diminuição da contaminação dos efluentes líquidos: não contêm Cr(VI) e a concentração total de crómio é reduzida para 1/4, com a consequente redução do custo do tratamento dos efluentes;
- ausência de vapores crómicos do banho, sendo desnecessária a utilização de equipamento de aspiração;
- melhoria do ar ambiente no local de trabalho;
- redução do consumo de energia, já que o banho trabalha a temperatura ambiente;
- diminuição das perdas por arrasto, uma vez que a solução de Cr(III) escorre mais facilmente do que a solução de Cr(VI);
- eliminação da operação de redução de Cr(VI) a Cr(III) na ETAR.

Esta substituição tem, no entanto, algumas desvantagens:

- necessidade de um maior controlo do banho;
- revestimento com menor resistência a corrosão;
- aumento dos custos dos reagentes.

Substituição dos banhos cianetados por banhos sem cianetos

Os cianetos são substâncias de elevada toxicidade e extremamente nocivos para o organismo humano. É assim preferível, sempre que possível, utilizar em sua substituição banhos que não contenham estes compostos. Esta medida evita também a operação específica para a destruição de cianetos durante o tratamento de efluentes.

Cobreagem

Os banhos de cobre alcalinos não-cianetados (pirofosfatos) são utilizados na empresa

em estudo, e permitem uma qualidade de deposição idêntica à dos banhos com cianetos, apresentando elevada eficiência e boa penetração, aliada à redução da toxicidade do efluente líquido gerado, com a respectiva diminuição dos custos de tratamento. Contudo, é necessário que os banhos sejam controlados com maior rigor e que haja uma melhor preparação da Superfície das peças. As instalações existentes (banhos cianetados) exigem adaptações para funcionarem com banhos de cobre alcalinos, o que implica um investimento adicional.

A alternativa cobreagem ácida, geralmente utilizada para revestimentos de camada espessa, o que acontece na Doureca após a aplicação de uma espessura de cerca de 2-3 μm de cobre em banho de pirofosfato, tem a vantagem de trabalhar à temperatura ambiente, de ter uma elevada velocidade de deposição e de permitir a diminuição da toxicidade do efluente líquido gerado com a respectiva diminuição dos custos de tratamento. As desvantagens deste processo são o menor poder penetrante e a necessidade de equipamento mais caro face à agressividade do meio.

2.5.1.2 Prolongamento da Vida dos Banhos

O prolongamento da vida dos banhos permite reduzir a volume e a carga poluente dos efluentes a tratar na ETAR, com a conseqüente redução nos custos de tratamento e a menor produção de lamas. Independentemente do tipo de banho, é sempre necessário proceder a uma manutenção cuidada, através do controlo apertado de parâmetros como o pH, a concentração de reagentes e aditivos e o tempo de deposição, que não deve ser mais do que o estritamente necessário à obtenção da espessura específica.

Para além destas medidas, é possível prolongar a vida dos banhos recorrendo a técnicas adequadas como a filtração, a decantação, ou a separação de óleos ou ainda a tecnologias mais complexas como a electrólise.

Apresentam-se em seguida algumas recomendações práticas para casos concretos:

- Banho de passivação amarela com baixa concentração de ácido crómico

Regra geral, os banhos de passivação amarela devem ter uma concentração em ácido crómico inferior a 2 g/l, o que permite reduzir os arrastos de Cr (VI). Deve-se corrigir o pH com muita frequência e otimizar o tempo de reacção.

- Regeneração de banhos de níquel por filtração com carvão activado

Realiza-se um pré-tratamento do banho com água oxigenada a 30 °C e posteriormente faz-se passar por um leito de carvão activado, a 50 °C. Este tratamento implica o consumo adicional de aditivos, pois além de se eliminarem os contaminantes orgânicos e os aditivos degradados, eliminam-se também compostos ainda activos como os abrillantadores.

- Prolongamento do tempo de utilização dos banhos de desengorduramento
- Procede-se ao desengorduramento com dois banhos sucessivos. Quando o primeiro banho (de pré-desengorduramento) deixa de ser eficaz, é renovado com o conteúdo do segundo banho (de desengorduramento) e este é, por sua vez reconstituído com produto novo e assim sucessivamente. Consegue-se com esta prática uma economia de reagente da ordem dos 20 a 30% comparativamente a um desengorduramento numa única tina.

2.5.1.3 Minimização dos Arrastos

Existem diversas medidas de minimização dos arrastos que permitem uma poupança, quer nos constituintes dos banhos, quer no custo do tratamento de efluentes.

As medidas que a seguir se referem aplicam-se a sistemas com as peças suspensas em suportes ou contidas em tambores:

- Desenhar adequadamente os suportes e os tambores;
- Usar agentes de molha para decrescer a tensão superficial do banho;
- Reduzir a concentração do banho, dentro dos limites possíveis.
- Aumentar a temperatura do banho;
- Aumentar o tempo de escorrimento sobre o banho evitando, no entanto, os efeitos de passivação;
- Diminuir a velocidade de remoção das peças do banho de deposição;
- Sacudir o suporte, (tendo uma colocação segura das peças) e otimizar o regime de rodagem do tambor, evitando a sua remoção rápida do banho;
- Usar barras de escorrimento;

- Instalar uma placa de drenagem inclinada entre o banho e a lavagem seguinte, no caso em que existe um afastamento entre as duas tinas.

2.5.1.4 Devolução do Electrólito Arrastado ao Banho

As principais medidas de devolução do electrólito arrastado ao banho, aplicáveis às águas de lavagem, podem classificar-se, de acordo com a forma como essa devolução se processa, em:

Devolução directa - total ou parcial;

Devolução indirecta - por aplicação de um sistema de recuperação.

A devolução directa ao banho, total ou parcial, pode ser aplicada às águas de lavagem provenientes de: (1) sistemas em cascata de pequeno caudal (10 a 50 l/h); (2) lavagens estáticas (banhos mortos) ou (3) lavagens estáticas com imersão prévia posterior ao banho (neste caso tendo ainda a vantagem de contribuir para a reposição das perdas por evaporação).

A devolução indirecta processa-se recorrendo a sistemas de recuperação (com retorno), onde se obtém uma fracção concentrada que é devolvida ao banho, e água limpa que retorna à lavagem. Neste caso, a devolução da fracção concentrada ao banho contribui para a acumulação de impurezas, devendo-se efectuar purgas periódicas.

As técnicas de recuperação mais utilizadas e que constituem tecnologias de prevenção da poluição são a filtração, a osmose inversa, a evaporação, a permuta iónica e a electrodiálise.

Neste tipo de lavagem, a devolução do electrólito ao banho pode ocorrer apenas pelo facto de haver uma imersão prévia (respeitando apenas ao que é arrastado conjuntamente com as peças), ou com a devolução periódica da totalidade da lavagem

Podem também aplicar-se sistemas de recuperação sem retorno ao processo. Neste caso, apenas se faz a recuperação de água para o processo. O concentrado obtido é, normalmente, um produto valorizável, contendo metais diversos com potenciais utilizações fora do processo. As técnicas de recuperação sem retorno mais utilizadas

são a permuta iónica e a electrólise.

2.5.1.5 Tecnologias que Permitem a Concentração e a Recuperação de substâncias Valorizáveis

Permuta iónica

A permuta iónica é uma técnica que permite concentrar ou extrair determinados elementos contidos em soluções. O seu domínio de aplicação em tratamentos de Superfície abrange nomeadamente a purificação de banhos de tratamento, de banhos mortos e de águas de lavagem. A permuta iónica faz-se através de resinas sintéticas que possuem grupos funcionais com propriedades específicas, que permutam os seus iões pelos iões contaminantes existentes em solução. As características das resinas a utilizar dependem da natureza e da carga dos elementos contaminantes, designando-se por catiónicas e aniónicas (fortes e fracas).

Os iões indesejáveis são removidos da solução, tornando possível a reutilização da mesma, havendo, de acordo com a aplicação, uma redução no efluente líquido gerado e do consumo de água e/ou de matérias-primas.

De seguida, apresentam-se alguns casos concretos de aplicação da permuta iónica em operações de tratamentos de Superfície:

- Purificação de banhos, no caso de uma cromagem ou de uma passivação crómica, em que, recorrendo a uma resina catiónica, se eliminam os catiões indesejáveis (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.);
- Purificação de banhos mortos após cromagem, permitindo a eliminação de catiões indesejáveis (Cu^{2+} , Zn^{2+} , etc.) e a reutilização da água purificada no banho morto, havendo ainda a possibilidade de recuperação do ácido crómico para reutilização no banho de cromagem. Neste caso, utiliza-se uma resina catiónica para retenção dos catiões indesejáveis (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , etc.) e uma resina aniónica para retenção dos iões OH^- e SO_4^{2-} . Ao passar o eluente desta resina por uma resina catiónica, consegue-se a retenção dos catiões Cr^{3+} residuais, recuperando-se o crómio;

- Regeneração de banhos de ácido clorídrico da decapagem de ferro, com uma resina aniónica;
- Tratamento de águas de lavagem, para remoção de contaminantes com reutilização em circuito fechado. A regeneração da resina da origem a uma solução contendo elementos contaminantes. Se esta solução contiver somente o elemento constituinte do banho, é possível, através de operações adicionais, aumentar a sua concentração e retorna-lo ao banho, sem causar diluições excessivas.

Electrólise

Em termos simples, a electrólise consiste na aplicação de uma diferença de potencial eléctrico entre dois eléctrodos introduzidos numa solução (electrólito), de maneira a que os catiões sejam reduzidos no cátodo ao estado metálico e os aniões oxidados no ânodo. É um processo apropriado para recuperar metais de qualquer electrólito ácido ou alcalino, permitindo alcançar diversos objectivos, designadamente:

- Eliminar catiões metálicos de uma solução por deposição no cátodo, podendo os metais depositados serem objecto de eventual recuperação posterior ou venda;
- Regenerar certos banhos, como, por exemplo, através da reoxidação anódica, convertendo o crómio trivalente em crómio hexavalente;
- Diminuir o grau de perigosidade de certas soluções, como, por exemplo, eliminar o Cr(VI), através da sua redução no cátodo a Cr(III), e destruir os cianetos por oxidação anódica, convertendo-os em CO₂ e N₂. Nestes casos, as vantagens poderão ser a obtenção de bons rendimentos de conversão e a diminuição dos custos de tratamento, devido à ausência de reagentes e a redução da quantidade de lama gerada.

A electrólise convencional só tem elevados rendimentos de corrente para soluções relativamente concentradas, sendo adequada aos banhos de tratamento e aos banhos de lavagem estática que a seguem. No entanto, o progressivo desenvolvimento de equipamentos de electrólise eficientes, mesmo para baixas concentrações, tem vindo a permitir a recuperação de metais a partir de soluções cada vez mais diluídas. Estes equipamentos podem recuperar Níquel, Ouro, Prata, Platina, Estanho, Cobre, Zinco,

Cádmio e Latão, entre outros, com taxas de recuperação que podem atingir os 99%, destruindo em banhos cianetados a mesma percentagem de cianetos.

Todos os metais, com excepção do crómio, devido à sua dupla valência, podem ser recuperados por este processo.

Apresentam-se em seguida alguns exemplos de aplicação da electrólise:

- Recuperação de cobre em banhos de decapagem sulfúrica de peças em cobre aplicando uma electrólise em contínuo a uma fracção do banho de decapagem, consegue-se manter o teor em cobre dissolvido entre os 10 e 20 g/l, regenerando-se a acidez necessária à operação de decapagem. O cobre depositado nos cátodos é vendido para as fundições. Esta técnica permite recuperar 10 a 15 t de cobre por 10 000 t decapadas. A concentração em ácido sulfúrico é mantida por adição de água, para compensar perdas por evaporação.

- Regeneração de banhos sulfocrómicos de ataque a materiais poliméricos

Os banhos de ataque a plásticos passíveis de metalização são constituídos, essencialmente, por uma solução aquosa de ácido crómico e de ácido sulfúrico, podendo conter também fluoretos, fosfatos ou sulfatos. À medida que se dá o ataque, os polímeros são oxidados pelo crómio hexavalente a CO_2 e H_2O , com formação de crómio trivalente. A eficácia do banho diminui quando a concentração de Cr(VI) atinge 20 a 30 g/l, ou seja, após o tratamento de 3 a 4 m^2 de peças por litro de banho. Torna-se então necessário substituir o banho novo para conservar uma qualidade de ataque indispensável a uma boa aderência do revestimento posterior. A electrólise associada a esta operação permite oxidar o Cr(III), repondo a concentração de Cr(VI) no banho, podendo diminuir deste modo o consumo de ácido crómico de 175 g/m^2 para 25 g/m^2 .

3 Descrição Técnica e Discussão dos Resultados

Apresentam-se os resultados apurados na empresa de metalização de plástico DOURECA, obtidos em laboratório das análises dos efluentes das águas de lavagem em diversas operações do processo.

Tabela 1 - Concentração de Crómio.

Amostra	Concentração
Água lavagem crómio	50,1 g/L
Água lavagem activação	149,43 mg/L
Água lavagem Neutralização	7,42 mg/L

Tabela 2 - Concentração de Níquel.

Amostra	Concentração
Água de lavagem do Níquel Químico	18,349 mg/L
Água de lavagem do Níquel Brilhante	232,948 mg/L

Tabela 3 - Concentração de Estanho

Amostra	Concentração
Água de Lavagem Activação	78,160 mg/L

Tabela 4 - Concentração de Cobre

Amostra	Concentração
Água de Lavagem Activação	121,800 mg/L

Tabela 5 - Concentração de Paládio

Amostra	Concentração
Água de Lavagem Activação	0,352 mg/L

Tabela 6 - Concentração de Ferro

Amostra	Concentração
Água de Lavagem Ácida	0,456 mg/L
Água de Lavagem Alcalina	n.s.
Água de Lavagem Activação	0,163 mg/L

Considerando os resultados obtidos em laboratório em conjunto com dados fornecidos pela empresa realizou-se uma análise económica para verificar a viabilidade de tratamento dos diversos metais à saída das operações do processo. Utilizaram-se também dados da bibliografia e do mercado actual para se estimar o investimento necessário para implementar as tecnologias de recuperação metais e os custos operacionais resultantes da aplicação dessas tecnologias, nomeadamente, os energéticos, de manutenção, dos reagentes, etc. Finalmente, teve-se ainda em consideração os benefícios resultantes, isto é, a rentabilidade dos metais recuperados (reutilização na produção ou até mesmo a venda para mercado geral para outras aplicações), bem como a redução de custos no encaminhamento e deposição de resíduos.

Assim, os dados de projecto que se revelaram necessários para a realização deste trabalho foram os seguintes:

- o Custo do tratamento /Eliminação das lamas: 140,00 €/t + IVA (5%); Encargo com a taxa identificada na alínea d) do art. 58º do DL 178/2006 - CIRVER - 5,50 €/t + IVA (5%); Transporte (custo fixo) - 25,00 €/t + IVA (5%). No total o custo será 175,50 €/t. Será assumido que o custo de cada metal será aproximadamente proporcional à percentagem da sua presença nos efluentes.
- o Custos de energia das operações de bombagem e tratamento de água: Não foi possível quantificar mas com base em bibliografia do sector estimou-se em 0,40

€/kWh; Assumiu-se, no entanto, que a diferença entre o custo de bombagem para eventualmente retornar a água limpa ao processo e o custo de retirar água limpa do furo não seria significativo para esta avaliação.

- o Custo de tratamento de água - 2009 - 13 206,14 €. Será assumido que o custo de cada metal nas diversas operações será proporcional à percentagem da sua presença nos efluentes.

Na tabela 7 são apresentados os valores de comercialização de cada metal em Euros. Poderemos ver como os metais envolvidos têm um elevado valor acrescentado.

Tabela 7 - Valores de comercialização dos metais envolvidos no processo

Metal (Sigla)	Valor (€)
Cobre (Cu)	4 557,70
Estanho (Sn)	16 922,95
Níquel (Ni)	17 362,87
Paládio (Pd)	13 353 677,87
Crómio (Cr)	8 560,56

Na tabela 8 estão indicados os caudais de saída das águas de lavagem em cada uma das operações.

Tabela 8 - Caudais dos efluentes das operações do processo de metalização

Operação	Caudal (Litros/Hora)
Lavagem Crómio	50
Activação Crómio	100
Neutralização Crómio	400
Lavagem Níquel químico	50
Lavagem Níquel brilhante	4000
Activação Paládio	600
Activação Estanho	1200
Activação Cobre	5000

Na tabela 9 encontram-se as quantidades produzidas de cada metal existente nos efluentes da metalização e a respectiva potencialidade económica da recuperação, tendo em conta os tempos de operação e os caudais dos efluentes indicados pela empresa.

Tabela 9 - Quantidades apuradas e o valor envolvido na presença de cada um dos metais existente nos efluentes de cada operação.

Metal	Operação	Quantidades apuradas	Valor envolvido
		kg / ano	€ / ano
Crómio	Lavagem	15 150,24	129 694,50
	Activação	90,38	773,66
	Neutralização	17,95	153,67
Níquel	Químico	5,55	96,34
	Brilhante	5 635,48	97 848,09
Paládio	Activação	1,28	17 057,15
Estanho	Activação	567,25	9 599,61
Cobre	Activação	3 683,23	62 331,17

Para a recuperação dos metais é apresentado um processo de permuta iónica que utiliza resinas permutadoras de iões, que são substratos sólidos poliméricos contendo grupos funcionais capazes de fixar e trocar iões. Escolheu-se esta técnica pois o seu investimento inicial não é muito elevado e obtêm-se elevados rendimentos no que respeita à selectividade da separação de catiões, como os que estão presentes no nosso caso. Quando aplicada às águas de lavagem que se seguem a um banho de metalização, a permuta iónica elimina os iões contaminantes, permitindo a reutilização dessas águas e a recuperação de metais [11].

Consegue-se por este processo reduzir a quantidade de efluentes líquidos gerados nas lavagens e, como consequência, reduz-se o consumo de água e a geração de lamas na ETAR. Os metais são recuperados por eluição das resinas sob a forma dos compostos metálicos como são usados nos banhos de metalização, o que permite a sua recirculação e consequente redução de reagentes [12].

Nesta tecnologia, as águas de lavagem são alimentadas a uma coluna contendo uma resina catiónica onde ficam retidos os cátions metálicos e, em seguida, passam por outra coluna com uma resina aniónica fraca que retém aniões. A água purificada que sai desta coluna é reutilizada na lavagem [13].

Embora existam diferentes águas de efluentes com o mesmo metal, que deveriam ser consideradas separadamente, para o efeito deste estudo faz-se a análise económica em conjunto. Deve-se separar depois na implementação da tecnologia.

Na figura 25, apresenta-se o diagrama correspondente a uma operação de um processo de metalização com aplicação desta tecnologia [14].

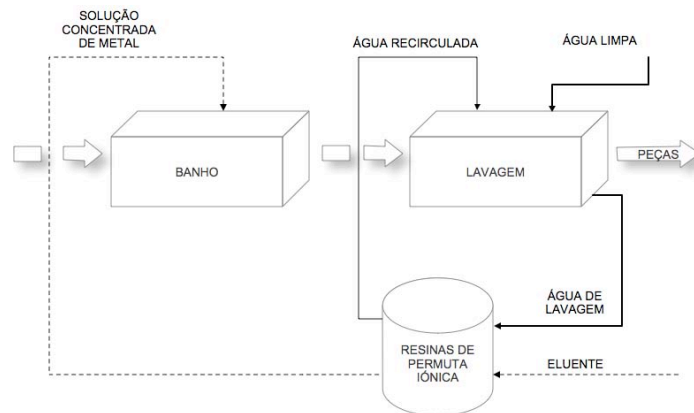


Figura 25 - Diagrama da aplicação de uma permuta iónica numa operação do processo

Seguidamente apresentam-se os resultados económicos referentes à aplicação da tecnologia nas várias operações, que laboram 242 dias por ano, 24 horas por dia. As águas de lavagem após os banhos, com caudais variáveis, são primeiramente filtradas para remoção de sólidos, passando em seguida pelas resinas, antes de serem reutilizadas nas lavagens. As resinas são dimensionadas para tratar os caudais indicados nas várias operações.

Na avaliação económica desta tecnologia aplicada ao caso em estudo, consideram-se os custos adicionais de reagentes necessários ao funcionamento da permuta iónica e da respectiva manutenção do equipamento face aos benefícios resultantes da poupança de reagentes do processo de metalização, bem como da poupança no tratamento de efluentes e na gestão de lamas, face ao investimento previsto. Os custos de bombagem da água do furo não foram contabilizados pois estima-se que serão idênticos aos custos de bombagem da operação de recuperação de metais por

permuta iónica. Os valores indicados são aproximados pois tem por base valores estimados.

3.1 Análise dos resultados obtidos para a recuperação do Crómio

A tabela 10 apresenta resumidamente os resultados económicos obtidos para a implementação de um processo de recuperação de Crómio por permuta iónica nos efluentes das operações onde o metal é utilizado.

Tabela 10 - Caudais dos efluentes das operações envolvendo o Crómio

Avaliação económica		Montante (€)
Custos	Encargos de operação	10 000,00
Benefícios	Poupança de reagentes	130 000,00
	Poupança no tratamento de resíduos	10 000,00
Balança anual		130 000,00

De acordo com os resultados indicados na tabela 10, considerando que o investimento necessário para implementar uma unidade de recuperação de metais por permuta iónica capaz de tratar o caudal acumulado das operações de lavagem onde o Crómio está envolvido é estimado ser de cerca de 60 000,00 €, o retorno de investimento não ultrapassa meio ano.

3.2 Análise dos resultados obtidos para a recuperação do Níquel

A tabela 11 apresenta resumidamente os resultados económicos obtidos para a implementação de um processo de recuperação de Níquel por permuta iónica nos efluentes das operações onde o metal é utilizado.

Tabela 11 - Caudais dos efluentes das operações envolvendo o Níquel

Avaliação económica		Montante (€)
Custos	Encargos de operação	8 000,00
Benefícios	Poupança de reagentes	100 000,00
	Poupança no tratamento de resíduos	4 000,00
Balanço anual		96 000,00

De acordo com os resultados indicados na tabela 11, considerando que o investimento necessário para implementar uma unidade de recuperação de metais por permuta iónica capaz de tratar o caudal acumulado das operações de lavagem onde o Níquel está envolvido é estimado ser de cerca de 100 000,00 €, o retorno de investimento é de cerca de um ano.

3.3 Análise dos resultados obtidos para a recuperação do Paládio

A tabela 12 apresenta resumidamente os resultados económicos obtidos para a implementação de um processo de recuperação de Paládio por permuta iónica nos efluentes das operações onde o metal é utilizado.

Tabela 12 - Caudais dos efluentes das operações envolvendo o Paládio

Avaliação económica		Montante (€)
Custos	Encargos de operação	1.000,00
Benefícios	Poupança de reagentes	17.000,00
	Poupança no tratamento de resíduos	Não significativo
Balanço anual		16.000,00

De acordo com os resultados indicados na tabela 12, considerando que o investimento necessário para implementar uma unidade de recuperação de metais por permuta iónica capaz de tratar o caudal acumulado das operações de lavagem onde o Paládio está envolvido é estimado ser de cerca de 30 000,00 €, o retorno de investimento é de cerca de dois anos. Durante um ano apenas se perde cerca de 1,3 kg de Paládio e por

esse motivo as poupanças nos tratamentos de resíduos não são significativos, mas a poupança de reagentes é muito significativa devido ao elevado valor do metal.

3.4 Análise dos resultados obtidos para a recuperação do Estanho

A tabela 13 apresenta resumidamente os resultados económicos obtidos para a implementação de um processo de recuperação de Estanho por permuta iónica nos efluentes das operações onde o metal é utilizado.

Tabela 11 - Caudais dos efluentes das operações envolvendo o Estanho

Avaliação económica		Montante (€)
Custos	Encargos de operação	2 000,00
Benefícios	Poupança de reagentes	9 600,00
	Poupança no tratamento de resíduos	400,00
Balanco anual		8 000,00

De acordo com os resultados indicados na tabela 13, considerando que o investimento necessário para implementar uma unidade de recuperação de metais por permuta iónica capaz de tratar o caudal acumulado das operações de lavagem onde o Estanho está envolvido é estimado ser de cerca de 60 000,00 €, o retorno de investimento é de cerca de sete anos e meio.

3.5 Análise dos resultados obtidos para a recuperação do Níquel

A tabela 14 apresenta resumidamente os resultados económicos obtidos para a implementação de um processo de recuperação de Cobre por permuta iónica nos efluentes das operações onde o metal é utilizado.

Tabela 14 - Caudais dos efluentes das operações envolvendo o Cobre

Avaliação económica		Montante (€)
Custos	Encargos de operação	5 000,00
Benefícios	Poupança de reagentes	62 000,00
	Poupança no tratamento de resíduos	2 600,00
Balanço anual		59 600,00

De acordo com os resultados indicados na tabela 14, considerando que o investimento necessário para implementar uma unidade de recuperação de metais por permuta iónica capaz de tratar o caudal acumulado das operações de lavagem onde o Cobre está envolvido é estimado ser de cerca de 100 000,00 €, o retorno de investimento não chega a ser de dois anos.

3.6 Custos com o consumo de metais na empresa Doureca

Tabela 8 - Quantidades e os custos associados à aquisição dos reagentes e produtos pela Empresa DOURECA - dados referentes ao ano 2009

Metal	Composto químico aplicado no processo	Quantidade consumida (t/ano)	Custo aquisição (€/ano)
Crómio	-	-	-
Níquel	Cloreto Níquel	2 345	12 006,00
	Sulfato de Níquel	11 615	35 535,00
	Ânodo Níquel Tipo R	5 950	76 818,00
	Ânodo Níquel Tipo S	6 750	86 318,00
Estanho	-	-	-
Cobre	Sulfato de Cobre	5 293	14 800,00
	Ânodo de Cobre	12 200	95 844,00
Paládio	-	-	-

Os custos descritos foram determinados com base nas informações fornecidas pela DOURECA, bem como nos preços praticados por operadores nacionais autorizados, no entanto, estes podem variar em função de acordos particulares de negócio.

Não foi possível obter os valores para o Crómio, para o Estanho e para o Paládio no decorrer deste trabalho.

4 Conclusões

Neste trabalho foi analisada a aplicação económica da tecnologia de permuta iónica para a recuperação de reagentes e para o reaproveitamento de águas de lavagem num processo de metalização de plásticos

Na figura 26 apresenta-se graficamente o período de retorno de investimento em meses relativamente à aplicação da tecnologia de permuta iónica a cada um dos metais e globalmente.

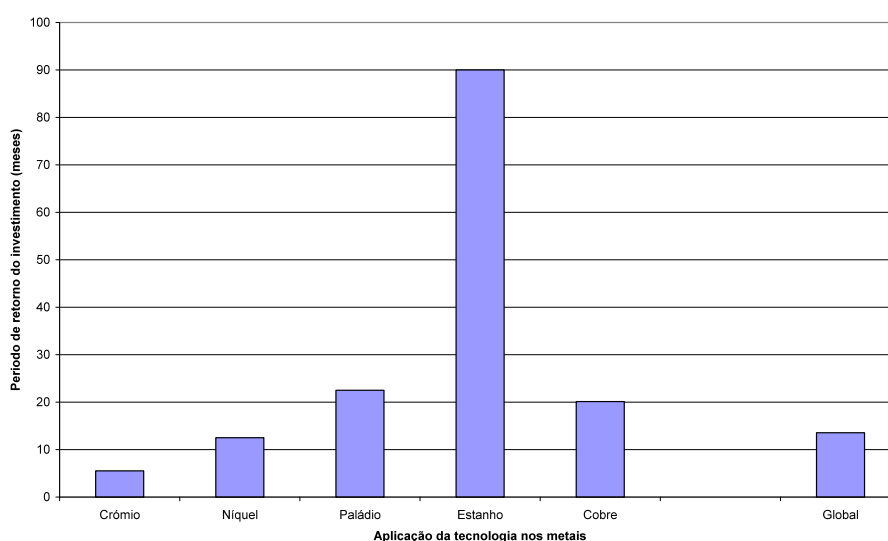


Figura 26 - Período de retorno de investimento

Caso a empresa pretenda fazer o investimento global para aplicação da tecnologia de permuta iónica no processo, que serão aproximadamente 310 000,00 €, conseguirá recuperar o investimento em cerca de 14 meses.

Tendo em conta as aproximações realizadas, pode concluir-se neste caso que os períodos de retorno do investimento são muito baixos, o que torna a tecnologia muito atractiva, tanto economicamente como ambientalmente.

5 Avaliação do trabalho realizado

5.1 Objectivos Realizados

Neste trabalho foi realizado o estudo económico do teor de metais associados às águas de lavagem, foram caracterizados os efluentes responsáveis pela poluição metálica e foi estabelecida uma metodologia para recuperação de metais. Com os dados obtidos estudou-se economicamente a aplicação da metodologia proposta nos efluentes do processo da empresa e fez-se a análise comparativa dos custos relevantes do processo actual com esses mesmos custos considerando a aplicação da nova tecnologia.

5.2 Outros Trabalhos Realizados

Não foram realizados trabalhos adicionais.

5.3 Limitações e Trabalho Futuro

Este trabalho foi realizado por um estudante que teve que utilizar o tempo disponível fora das actividades laborais, com as limitações associadas.

O trabalho pretendeu apenas dar fundamentos básicos a uma ideia que surgiu na empresa em estudo, e poderá servir de base para trabalhos futuros que farão o projecto de implementação das tecnologias propostas.

Não foi possível apurar os custos envolvidos na aquisição dos reagentes metálicos usados no processo tratamento superfície da empresa DOURECA, pelo que a falta desta informação inviabilizou uma análise comparativa.

5.4 Apreciação final

Os objectivos previstos foram alcançados, dando uma perspectiva económica favorável às soluções que se pretendiam estudar.

Referências

1. "Environment et Electricity - Les Techniques Propes de L'industrie"; DOPEE; 1985
2. "Electrodialysis technology for anodizing bath solutions"; Joint Service Pollution Prevention Opportunity Handbook; May, 1997;
3. <http://www.galvano.com>
4. Ministério da Economia, Ministério do Ambiente; "Plano estratégico de resíduos industriais"; Lisboa; Jun. 1999;
5. Instituto Nacional Engenharia e Tecnologia Industrial, "Guia técnico sectorial dos tratamentos de superfície" , Lisboa, 2000
6. Manual do Processo Produtivo da DOURECA
7. "Guide to cleaner technologies organic coating replacements"; EPA, Office of Compliance Sector Notebook Project; "Profile of the fabricated metal products industry"; Enviro\$en\$e; Set. 1995;
8. "Integrated pollution control licensing - batneec guidance note for electroplating operations"; EPA; EPA n° LC 19 (9/96); 1996;
9. "Metals Handbook" - 9th Edition; Vol 5 -"Surface Cleaning, Finishing and Coating"; Metals Park, Ohio; 1982;
10. "Estudos complementares relacionados com o sistema centralizado de gestão de resíduos - actualização do quantitativo de resíduos"; Tecninvest; 1997.
11. "The Application of Ion-Exchange and Modified Rinsing Procedures to Minimize Treatment Costs"; Donald W. Kemp, Ph.D.
12. Vogel Quantitative Inorganic Analysis; Revised by G. Svhla; 1996;
13. <http://www.remco.com>
14. <http://www.tratamentodeagua.com.br>

Anexo 1 - Transcrição da tabela de cálculo

LABORAÇÃO	DIAS DE TRABALHO POR ANO	252
	HORAS DE TRABALHO POR DIA	24
CUSTOS	CUSTO TRATAMENTO ÁGUA POR ANO	13206,14
	CUSTO DE TRATAMENTO LAMAS / TON	175,5

METAL	OPERAÇÃO	CAUDAIS	QUANTIDADES APURADAS		VALOR ENVOLVIDO	
		L/HORA	G/L	KG/ANO	€/KG	€/ANO
CRÓMIO	LAVAGEM	50	50,1000	15150,24	8,56€	129 694,51€
	ACTIVAÇÃO	100	0,1494	90,38	8,56€	773,66€
	NEUTRALIZAÇÃO	400	0,0074	17,95	8,56€	153,67€
NÍQUEL	QUÍMICO	50	0,0183	5,55	17,36€	96,34€
	BRILHANTE	4000	0,2329	5635,48	17,36€	97 848,09€
PALÁDIO	ACTIVAÇÃO	600	0,0004	1,28	13 353,68€	17 057,15€
ESTANHO	ACTIVAÇÃO	1200	0,0782	567,25	16,92€	9 599,61€
COBRE	ACTIVAÇÃO	5000	0,1218	3683,23	16,92€	62 331,17€
				25151,36		317 554,20€

METAL	US\$ / t	
Cobre (Cu)	5 750,00	4557,705
Estanho (Sn)	21 350,00	16922,95
Níquel (Ni)	21 905,00	17362,87
Paládio	16 847 000,00	13353678
Crómio	10 800,00	8560,558

METAL	ÁGUA TOTAL ENVOLVIDA	TRATAMENTO ÁGUA	TRATAMENTO LAMAS	CUSTO OPERAÇÃO	BALANÇO TOTAL	CUSTO INVESTIMENTO
CRÓMIO	3326	8 011,77€	2 677,88€	20 000,00€	99 004,87€	60 000,00€
NÍQUEL	24494	2 961,92€	990,00€	8 000,00€	85 896,17€	100 000,00€
PALÁDIO	3629	0,67€	0,22€	1 000,00€	16 056,26€	30 000,00€
ESTANHO	7258	297,85€	99,55€	2 000,00€	7 202,21€	60 000,00€
COBRE	30240	1 933,94€	646,41€	5 000,00€	54 750,82€	100 000,00€
		13 206,14€	4414,062949		262 910,33€	350 000,00€