

Caso Prático: Actividade de revestimento de superfícies

*Francisco Póvoas
Técnico superior – CCDR-Centro*

Unidade industrial:

- XYZ – Actividades de Revestimentos, SA;

Actividade desenvolvida:

- execução de serviços de pintura em metais e plásticos;

Actividade desenvolvida enquadrada no DL 242/2001:

- Actividade de Revestimento - alínea c), Actividade B), Anexo I
- Actividade 8 do Anexo II-A
 - Consumo Limiar = 5t
 - se consumo entre 5 e 15 t:
 - VLE confinadas = 100mg/Nm³
 - VLE (% difusas) = 25%
 - se consumo > 15 t:
 - VLE confinadas revestimento = 75mg/Nm³
 - VLE confinadas secagem = 50mg/Nm³
 - VLE (% difusas) = 25%

Plano de Gestão de Solventes de 2010

Entradas no processo (E1):

Tipo	Quantidade (litros)	Massa específica (g/cm ³)	% COV (m/m)	Quantidade de COV (kg)
Tinta	19 805	1,01	60	12 002 *
Endurecedor	4493	1,00	31	1 393
Diluyente de Tintas	20 265	0,88	100	17 833
Diluyente de Limpeza	26 720	0,88	94	22 103
Total de COV				53 331

*12 002 = 19 805 x 1,01 x 60%

1ª Questão: o diluente de limpeza deve ser considerado?

- depende da utilização que tiver o solvente:

Na introdução do Anexo I refere-se:

“Em todos os casos, a actividade compreende a limpeza dos equipamentos, mas não dos produtos, salvo especificação em contrário.”

No caso presente: é usado para limpar cabines de pintura, logo terá de se considerar.

Se fosse usado para desengordurar peças antes da pintura, haveria abrangência noutra actividade:

- *actividade D) do Anexo I – Limpeza de Superfícies;*
- *actividade 4) do Anexo II-A*

Neste caso teria de se efectuar um PGS à parte.

2ª Questão: *como deve ser considerado o diluente de limpeza?*

No caso presente o diluente de limpeza sujo é enviado para uma empresa o vai valorizar (destilação) e o devolve:

Então:

- o solvente de limpeza usado deve ser considerado em S8
- o solvente recuperado deve ser contabilizado em E1.

Entradas no processo (E2):

Não existe, na medida em que não há na unidade um processo de valorização de solvente:

$$\Rightarrow E2 = 0$$

Emissões confinadas

S1 – Emissões em gases residuais

Tinta TEGO BECKER 527342 (60% massa de solvente)

CAS	Nome	Fórmula Química	PM	Carbono	% (base solvente)	Carbono (g/100g solvente)**
1330-20-7	xileno	C_8H_{10}	106	$8 \times 12 = 96$	26,26	23,75
108-65-6	1-metoxi - 2 propil acetato	$C_6H_{12}O_3$	132	72	4,04	2,20
54839-24-6	1 etoxy 2 propil acetato	$C_7H_{14}O_3$	146	84	12,12	6,96
100-41-4	etilbenzeno	C_8H_{10}	106	96	8,08	7,30
71-36-3	1 butanol	$C_4H_{10}O$	74	48	4,04	2,61
123-86-4	alcoól n-butilico	$C_4H_{10}O$	74	48	45,46	29,43
Soma = %C na mistura (base solvente)						72,27%

*23,75 = $(96/106) \times (26,26/100)$

Emissões confinadas – S1

Endurecedor TEGO BECKER DF7887 (31% massa de solvente)

CAS	Nome	Fórmula Química	PM	Carbono	% (base solvente)	Carbono (g/100g solvente)
141-78-6	Acetato de etilo	$C_4H_8O_2$	88,1	48	9,56	5,21
123-86-4	Butil acetato	$C_6H_{12}O_2$	116,16	72	90,44	56,06
Soma = %C na mistura (base solvente)						61,27%

%C no solvente = 61,27%

Notas:

Fazer o mesmo para o diluente das tintas...

Será conveniente verificar se o que estamos a considerar COV apresenta **MESMO** pressão de vapor superior a 0,01kPa nas condições de T...

Emissões confinadas – S1

Diluyente de tinta TEGO BECKER DF12342 (100% massa de solvente)

CAS	Nome	Fórmula Química	PM	Carbono	% (base solvente)	Carbono (g/100g solvente)
123-42-2	4-Hidroxi-4-metil-2-pentanona	$C_6H_{12}O_2$	116,2	72	100	62,98
Soma						62,98%

%C no solvente = 62,98%

% C global (tinta + endurecedor + diluyente da tinta) =

$$= \frac{12\ 002 \times 72,27\% + 1\ 393 \times 61,27\% + 17\ 833 \times 62,98}{31\ 227} = 66,5\%$$

Conclusão:

“Em média em 100g de COV tem 66,5g de Carbono”

A XYZ, SA possui 2 cabines de pintura, cada uma com sua chaminé;

Resultados das medições em 2010:

Máquina	COT (mg/Nm³)	COT (kg/h)	Qv (Nm³/h)
MP 1	307	1,97	6428
	1879	12,6	6688
Média	1093	7,28	6558
MP 2	725	6,86	9456
	386	3,68	9538
Média	556	5,27	9497

Não cumpre o VLE das confinadas: 75mg C/Nm³!!!!

Tempo de funcionamento das cabines:

MP1 = 379,1h/ano

MP2 = 412,9h/ano

Massa de COT emitida = $7,28 \times 379,1 + 5,27 \times 412,9 = 4\,935,8\text{kg}$ (COT)

$$S1 = \frac{4\,935,8 \times 100}{66,5} = 7\,422,3\text{kg}$$

Notas:

- Está-se a considerar que **no gás** a proporção de cada COV é igual à da fase líquida (tinta): **não é verdade! Mas...usam mais do que uma tinta....**
- **Erro: não foi considerado:**
 - O solvente usado para limpeza dos equipamentos (22 103kg)....
 - O tempo de limpeza das cabines (cerca de 2h por cada 4h de pintura);

E as medições das cabines serão representativas para o período de limpeza?

- não!!:

- a volatilidade (P_v) do solvente de limpeza não é certamente igual à mistura que considerámos antes;

- o solvente de limpeza do equipamento tem uma concentração de COV de 96%.... E a Lei de Raoult ...

$$P_{v_i} = X_i \times P_{v_i}^*$$

em que:

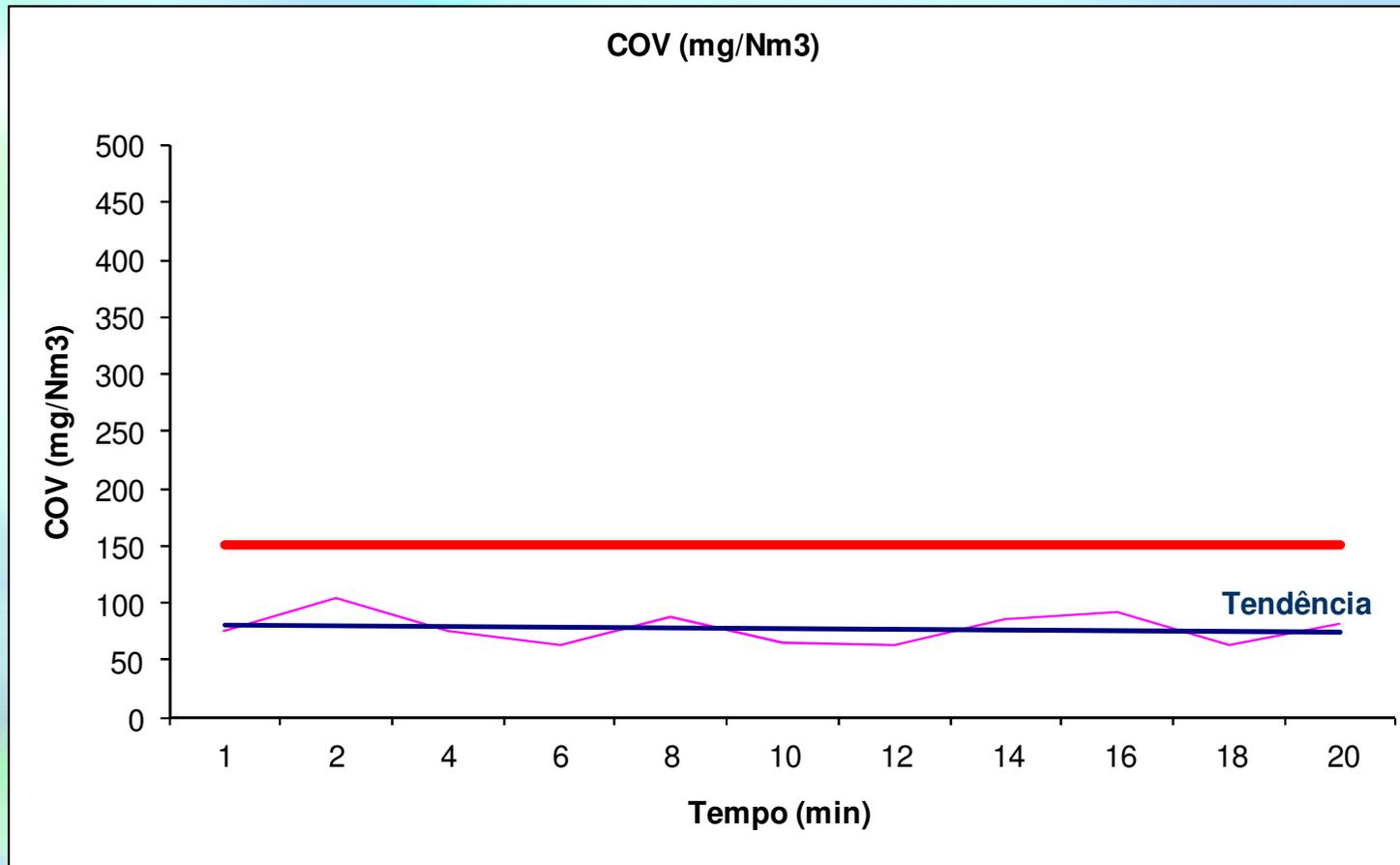
P_{v_i} = pressão de vapor da substância i;

X_i = fracção molar do componente i no líquido;

$P_{v_i}^*$ = pressão de vapor do componente i quando puro (Antoine)

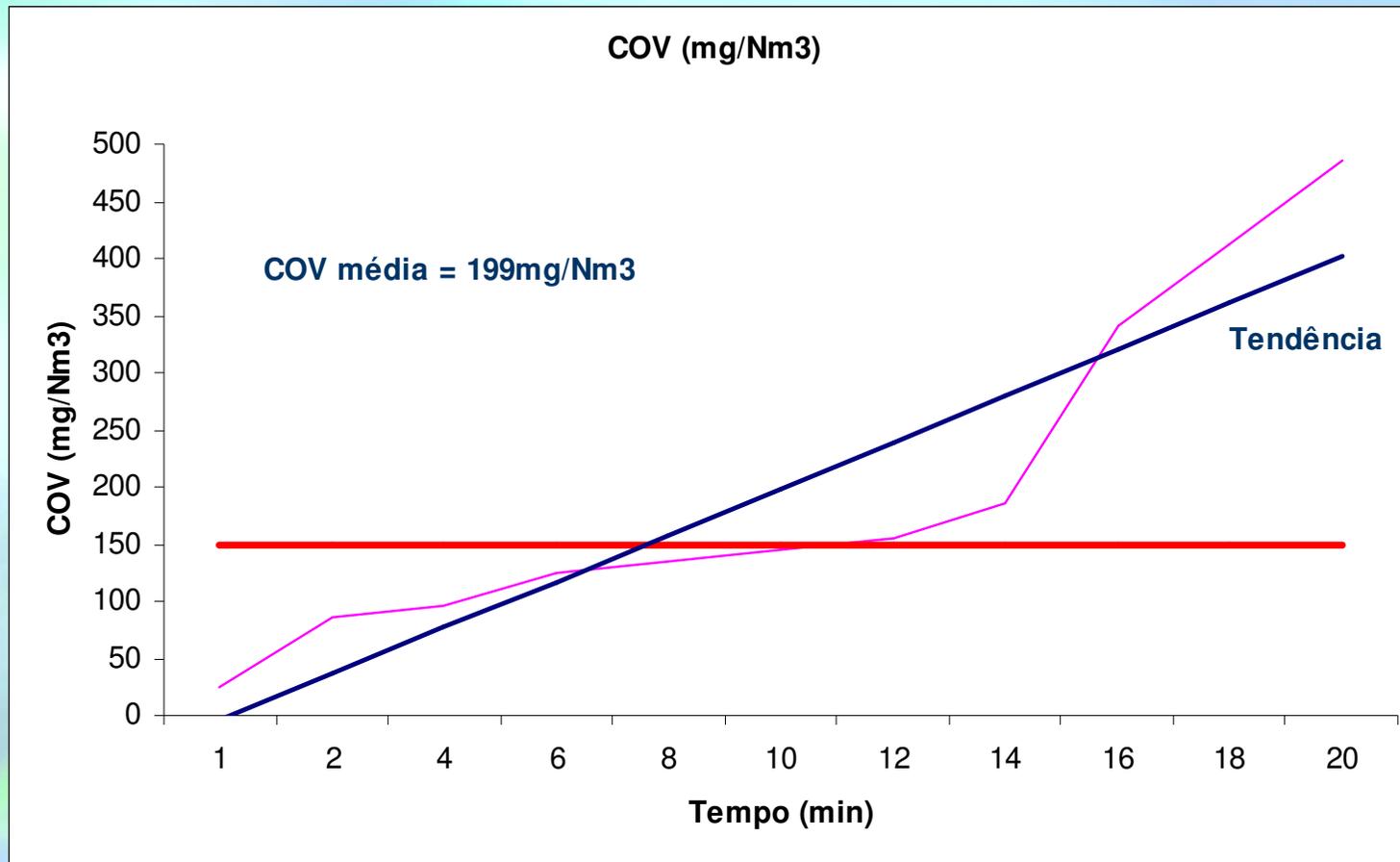
Ou seja: é quase certo que os caudais de COV emitidos no período de limpeza são maiores do que durante a pintura....

E as medições das cabines serão representativas para o período de pintura?



SIM ou Talvez!

E as medições das cabines serão representativas para o período de pintura?



Não, de certeza!

Mas também não foi considerada a emissão que ocorre nas 2 estufas de secagem:

- Estufa 1:

- em 2010 funcionou 379h (<500h/ano = dispensada?);***
- última medição em 2006 (caudal de COT de 0,04kg/h);***

- Estufa 2:

- nunca foi monitorizada.....***

**Emissões confinadas
S6 - resíduos recolhidos**

Valor indicado no PGS S6 =19 086kg

mas no SIRAPA:

- LER 08 01 11 - resíduos de tintas e vernizes**
 - 32,034t destinado a R2**
- LER 08 01 17 - resíduos de remoção de tintas e vernizes**
 - 15,366t destinado a R2**

Faltam:

- os cálculos explicativos para S6;**
- análises que demonstrem a % de COV em cada resíduo;**
 - mas no máximo:**
 - os resíduos de tinta não podem ter mais de 74% COV...**
 - os resíduos de solvente não podem ter mais de 96% COV...**

Quadro resumo de entradas

Entradas	Quantidade kg	Observações
E1	53 331	COV nas tintas, endurecedores, solvente das tintas e diluente de limpeza valorizado no exterior.
E2	0	O solvente valorizado no exterior está contabilizado em E1
E = E1+ E2	53 331	A % de difusas utilizada para comparar com o VL toma E para base de cálculo.

Quadro resumo de saídas confinadas

Saída	Quantidade (kg)	Observações
S1 _a	7 422,3	- COV emitido cabines 1 e 2(tempo de pintura);
S1 _b	(?)	- COV emitido cabines 1 e 2 (tempo de limpeza);
S1 _c	(?)	- COV emitido nas estufas de secagem 1 e 2;
S5	0	Embora exista um sistema de cascatas de tratamento dos gases da cabine (para remoção de partículas) o mesmo não absorverá COV;
S6	19 086?	-A quantidade não está devidamente justificada; -A parte que é para valorizar deveria ser contabilizada em S8...
S7	0	- Esta quantidade deve ser apenas contabilizada no caso de fábricas de tintas / colas...
S8	0	- Deveria contemplar a quantidade de solvente de limpeza usada para valorização (todo S6?)

Resultados finais:

Consumo (C):

$$C = E1 - S8 = 53\ 331 - 0(?) < 53\ 331\text{kg}$$

Entradas (E):

$$E = E1 + E2 = 53\ 331 + 0 = 53\ 331\text{kg}$$

Emissões Confinadas:

$$\begin{aligned} S1 + S5 + S6 + S7 + S8 &= 7\ 422 + (S1_a + S1_b) + 19\ 086 (?) + 0 + 0 (?) = \\ &= 26\ 508\ \text{kg} \end{aligned}$$

Emissões difusas:

$$F = E1 - (S1 + S5 + S6 + S7 + S8) = 53\ 331 - 26\ 508 (?) = 26\ 823\ \text{kg}$$

% Emissões difusas:

$$\% \text{ difusas} = \frac{26\ 823}{53\ 331} \times 100 = 50,3\% > 25\% \quad \text{Não cumpre VL!}$$

Apreciação final:

Emissões confinadas:

- Cabines de pintura:

- As concentrações médias excedem o VLE (75mg/Nm³)
 - MP1 = 1093mg/Nm³
 - MP2 = 556mg/Nm³
- só tem resolução se for implementado STEG...se se reduzirem as concentrações com caudal volumétrico constante aumentam-se as difusas...
- e durante a limpeza das cabines. Terá de se medir...

- Estufas de secagem:

- estufa 1
 - última medição em 2006 – dispensada de monitorização...
- estufa 2
 - nunca foi medida....
- terão de ser monitorizadas para se decidir o que fazer....

Apreciação final... (continuação):

COV nos resíduos recolhidos:

- é necessário proceder a análises aos resíduos para justificar as quantidades a considerar em (S6 e S8);

Nota final:

O PGS tem como objetivos *(2 – Princípios – Anexo III):*

- *verificar o cumprimento dos VLE;*
- ***identificar futuras opções em matéria de redução de emissões;***
- *assegurar o fornecimento de informações ao público....*

Obrigado pela V. atenção!