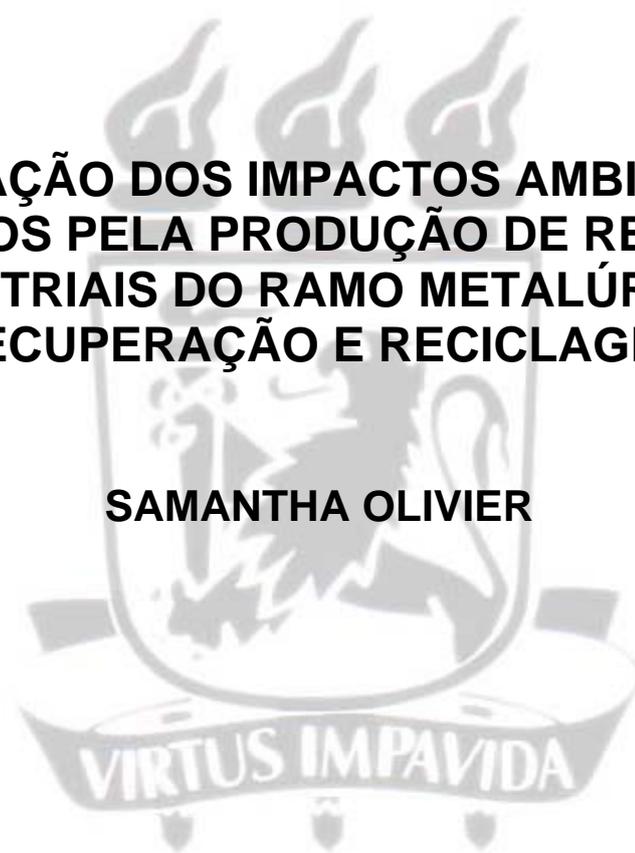


**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS GEOGRÁFICAS
PÓS-GRADUAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
GESTÃO E POLÍTICAS AMBIENTAIS**

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS
GERADOS PELA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS DO RAMO METALÚRGICO:
RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM**

SAMANTHA OLIVIER



**Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Recife
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS GEOGRÁFICAS
PÓS-GRADUAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
GESTÃO E POLÍTICAS AMBIENTAIS**

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS
GERADOS PELA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS
INDUSTRIAIS DO RAMO METALÚRGICO:
RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM**

Recife
2006

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE FILOSOFIA E CIÊNCIAS HUMANAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS GEOGRÁFICAS
PÓS-GRADUAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
GESTÃO E POLÍTICAS AMBIENTAIS**

Samantha Olivier

**AVALIAÇÃO DOS IMPACTOS AMBIENTAIS GERADOS
PELA PRODUÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS DO RAMO
METALÚRGICO: RECUPERAÇÃO E RECICLAGEM**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão e Políticas Ambientais, do Departamento de Ciências Geográficas da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Gestão e Políticas Ambientais.

**Orientadores: Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho
Prof^a. Dr^a. Valdinete Lins da Silva**

Recife
2006

Olivier, Samantha

Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico : recuperação e reciclagem / Samantha Olivier. – Recife : O Autor, 2006.

132 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CFCH. Gestão e Políticas Ambientais, 2006.

Inclui bibliografia.

1. Gestão ambiental – Resíduos galvânicos. 2. Metais pesados – Cromo e zinco – Extração e recuperação. 3. Espectrofotometria de absorção atômica – Caracterização dos resíduos. I. Título.

**504.062.4
363.7**

**CDU (2.ed.)
CDD (22.ed.)**

**UFPE
BC2007 – 586**

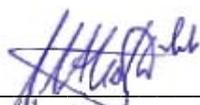
FOLHA DE APROVAÇÃO

Candidata: Bióloga **SAMANTHA OLIVIER**

Título da dissertação: **Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico: recuperação e reciclagem.**

Dissertação submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Gestão e Políticas Ambientais do Departamento de Ciências Geográficas da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Gestão e Políticas Ambientais.

Data da Defesa: 19/01/2007



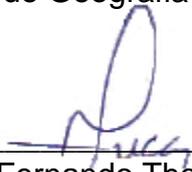
Prof. Dr. Maurício Alves da Motta Sobrinho (Orientador)
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof.ª Dr.ª Valdinete Lins da Silva (Co-Orientadora)
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof.ª Dr.ª Marlene Maria da Silva
Departamento de Geografia – UFPE



Prof. Dr. José Fernando Thomé Jucá
Departamento de Engenharia Civil – UFPE

Dedico este trabalho à minha querida mãe Maria Cristina, que sempre me deu seu apoio e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS



A **DEUS**, por conceder-me esperança, motivação e alegria. Obrigada, Senhor!

Aos meus pais, *Maria Cristina e Mário*, pela vida, amor e confiança.

Ao meu querido companheiro e amigo *Matheus Salgueiro Vasconcelos Duarte* pelo apoio em todos os momentos.

Ao meu orientador, *Prof. Maurício Alves da Motta Sobrinho*, pela paciência, ensinamentos, confiança, atenção e exemplo de profissionalismo.

A querida amiga e co-orientadora *Prof^a. Valdinete Lins da Silva*, pelo carinho, confiança e cooperação em todos os momentos.

Aos amigos do laboratório de Engenharia Ambiental em especial a: *Ana Maria, José Edson da Silva, Daniela Pacheco Hopper e Lêda Cristina da Silva*, pela amizade e apoio.

Ao *Prof. João Pedro dos Santos Oliveira Filho* pelo grande apoio nos experimentos e por sua paciência e dedicação à pesquisa científica.

As Coordenadoras da Pós-Graduação *Prof^a. Marlene Maria da Silva e Prof^a Vanice Santiago Fragoso Selva*, pelo apoio.

Aos secretários da pós-graduação *Solange de Paula Lima, Felipe Rodrigues e Anabele Lima* pelas ajudas prestadas.

A CAPES, pela bolsa concedida.

MUITO OBRIGADA POR TUDO!

“Acredito ser o nosso dever difundir a ciência, para melhor desenvolvê-la”.

Galileu Galilei

RESUMO



A galvanoplastia é um processo pelo qual se dá proteção superficial a peças metálicas através de processos químicos, fazendo com que as mesmas tenham maior durabilidade. Todavia este processo gera resíduos sólidos ricos em metais pesados. Visando diminuir o impacto ambiental proveniente destes resíduos, o presente trabalho se propõe a desenvolver uma metodologia para a remoção de metais como ferro, zinco e cromo. Inicialmente foi realizado um planejamento fatorial 2^4 , observando-se a influência das variáveis: concentração de ácido (15, 20 ou 25% v/v), tipo de ácido usado (sulfúrico ou clorídrico), volume de ácido (15, 20 ou 25 mL) e tempo de extração (12, 24 ou 36 h) do Zn e Cr. Os dados da análise estatística relatam uma variação da capacidade de extração de 173,76 a 1281,05 mg/g de Zn com eficiência de 9,39% a 69,20%; para o Cr esta capacidade variou de 21,20 a 171,6 mg/g de Cr com eficiência de 11,25% a 92,24%. Com este tratamento também foi possível extrair 51,64% de Fe. O extrato obtido após a otimização do melhor tratamento foi utilizado para separação e reaproveitamento dos metais Fe, Cr e Zn. Para a remoção do Fe foram utilizados 15 mL NaOH a 25% com ajuste do pH, ocorrendo a formação de um precipitado marrom de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, que foi separado por filtração. O extrato resultante foi acidificado e a este foi adicionado H_2O_2 para obter-se a oxidação de todo Cr^{+3} presente na solução para Cr^{+6} . Em seguida realizou-se a adição de uma solução de BaCl_2 a 10%, num total de 10 mL, até a formação de um precipitado amarelo claro de BaCrO_4 , que foi separado por filtração. Para a precipitação do Zn, utilizou-se o extrato resultante do experimento anterior após correção do pH para 8, com NaOH e em seguida foi borbulhado H_2S na solução, observando-se a formação de um precipitado branco de ZnS . A análise do líquido obtido após a precipitação dos metais comprovou a eficácia da metodologia visto que não foram detectadas as presenças de Fe, Zn e Cr, ou seja, este efluente é passível de reutilização para fins não potáveis. O reuso de águas residuárias tem sido praticado em todo o mundo, pois reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma de qualidade inferior para atendimento de finalidades que podem prescindir de água dentro dos padrões de potabilidade. Quanto ao resíduo resultante da extração dos metais apenas para o Zn residual deve ser considerado um procedimento de intervenção, segundo a CETESB, devendo ser avaliada sua disposição em área que não seja agrícola.

Palavras-Chave: Cromo, Extração, Indústria Galvânica, Recuperação, Zinco.

ABSTRACT



Galvanization is an industrial process used to protect metallic materials surface, in order to extend their durability however, this process generated metallic residues. With the objective to decrease the environment impact from these residues this work considers the development of a methodology to remove metals as Iron, Zinc and Chromium. Initially an factorial planning 2^4 was carried out observing the influence of the variables: acid concentration (15, 20 or 25% v/v), acid type (sulfuric or hydrochloric), acid volume (15, 20 or 25 mL) and extraction time duration (12, 24 or 36 h) of Zn and Cr. The datas of the statistic analysis showed that a variation of extraction capacity from 173.76 to 1281.05 mg/g of Zn with efficiency of 9.39% to 69.20%. For the Cr this capacity varied from 21.20 to 171.6 mg/g of Cr with 11.25% to 92.24% of efficiency. It was also obtained 44.3% of Iron with this treatment. The extract obtained after the optimization of this process was used for separation and recovery of the Fe, Zn, and Cr metals. For the removal of the Fe, it had been used 15mL NaOH 25% with adjustment of pH for 11, occurring the formation of one brown precipitate that was separated by filtration. The extract was acidified and H_2O_2 was added to get oxidation of all Cr^{+3} present in the solution for Cr^{+6} . After that a solution of $BaCl_2$ at 10% was added, in a total of 10 mL, until the formation of $BaCrO_4$ precipitate, that was separated by filtration. For the precipitation of the Zn, the extract resulted from the previous experiment was used after correction the pH to 8 with NaOH and after that it was bubbled H_2S in the solution and observing the formation of white precipitate of ZnS . The analysis of the liquid obtained after the precipitation of metals proved the effectiveness of the methodology since the presences of Fe, Zn, and Cr had not been detected, thus such effluent is passable of reuse for not potable purposes. Regarding the sludge resulted from the extraction of metals, only for residual zinc an intervention procedure is required according to CETESB, having to be evaluated its disposal in non-agricultural area.

Keywords: Chromium, Extraction, Galvanic manufacturing, Recovery, Zinc.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES



Figura 01:	Alto-forno utilizado atualmente	18
Figura 02:	Tempo para a manutenção da camada protetora	21
Figura 03:	Processo de eletrodeposição	22
Figura 04:	Etapas de preparação das peças	23
Figura 05:	Tipos de revestimentos metálicos	29
Figura 06:	Marmarite, principal minério de zinco	32
Figura 07:	Peças galvanizadas com zinco	35
Figura 08:	Rio contaminado com zinco	39
Figura 09:	Cromita, mineral composto de óxido de ferro e cromo	41
Figura 10:	Peças cromadas para efeito decorativo	45
Figura 11:	Solo contaminado com cromo	50
Figura 12:	Vazamento de efluente oleoso	54
Figura 13:	Política dos 3R	62
Figura 14:	Resíduo galvânico	71
Figura 15:	Resíduo seco e moído	72
Figura 16:	Bloco digestor	73
Figura 17:	Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama	76
Figura 18:	Sistema de obtenção e transporte de H ₂ S	80
Figura 19:	Resíduo após tratamento com ácido sulfúrico	86
Figura 20:	Resíduo após tratamento com ácido clorídrico	86
Figura 21:	Superfície de resposta para o Zn	88
Figura 22:	Superfície de resposta para o Cr	90
Figura 23:	Digestão do resíduo (a. ácido clorídrico, b. ácido nítrico, c. ácido sulfúrico, d. água régia)	91
Figura 24:	Ferro recuperado	93
Figura 25:	Cromo recuperado	94
Figura 26:	Zinco recuperado	95
Figura 27:	Amostras (a) antes e (b) após a precipitação dos metais	95
Figura 28:	Estação de tratamento com segregação de efluentes	98
Figura 29:	Localização das empresas geradoras de resíduos de ETE de acordo com as Regiões de Desenvolvimento (Mata Norte, Metropolitana e Mata Sul)	104
Figura 30:	Ciclo do zinco e do cromo x ambiente natural	105
Figura 31:	Ciclo do zinco e do cromo x ambiente construído	106
Figura 32:	Esquema do processo para recuperação de Fe, Zn e Cr	118



LISTA DE QUADROS

Quadro 01:	Algumas características do zinco	33
Quadro 02:	Soluções típicas de deposição de zinco	36
Quadro 03:	Principais pós-tratamentos de camada de zinco	37
Quadro 04:	Soluções típicas de cromatização	38
Quadro 05:	Algumas características do cromo	41
Quadro 06:	Valores orientadores para solos	44
Quadro 07:	Aplicação dos depósitos de cromo	46
Quadro 08:	Composições típicas dos banhos de cromo (g/L)	47
Quadro 09:	Principais resíduos gasosos gerados em indústrias	52
Quadro 10:	Principais poluentes encontrados na galvanoplastia	54
Quadro 11:	Seqüência de tempo e temperatura de aquecimento das amostras	73
Quadro 12:	Planejamento fatorial	75
Quadro 13:	Experimento para digestão total do resíduo	77
Quadro 14:	Composição química antes e após o tratamento com HCl (mg/g)	83
Quadro 15:	Caracterização do HCl	84
Quadro 16:	Caracterização do H ₂ SO ₄	84
Quadro 17:	Resultados da extração de Zn e Cr	85
Quadro 18:	Efeitos do planejamento fatorial para o Zn	87
Quadro 19:	Efeitos do planejamento fatorial para o Cr	89
Quadro 20:	Metais residuais após otimização (mg/g)	90
Quadro 21:	Caracterização do NaOH	92
Quadro 22:	Caracterização do BaCl ₂	93
Quadro 23:	Caracterização do H ₂ S	95
Quadro 24:	Quantificação dos elementos majoritários	100
Quadro 25:	Pigmentos crômicos	100
Quadro 26:	Exemplos de reuso de efluentes tratados para a indústria galvânica	102
Quadro 27:	Reagentes utilizados no tratamento dos efluentes galvânicos	110
Quadro 28:	Destinação do lodo galvânico	111
Quadro 29:	Reagentes utilizados no tratamento com segregação dos efluentes	111
Quadro 30:	Evolução dos preços de zinco metálico	112
Quadro 31:	Evolução dos preços de FeCr BC	114

SUMÁRIO

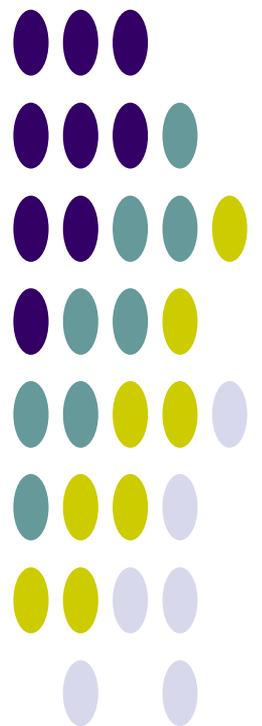


1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Apresentação	14
1.2	Objetivo geral	15
1.3	Objetivos específicos	15
1.4	Organização da dissertação	16
2	REVISÃO DA LITERATURA	17
2.1	Indústria metalúrgica	18
2.2	Galvanoplastia	21
2.2.1	Acabamento mecânico	23
2.2.2	Desengraxamento	24
2.2.3	Decapagem	25
2.2.3.1	Decapagem mecânica	25
2.2.3.2	Decapagem térmica	26
2.2.3.3	Decapagem química	27
2.2.3.4	Decapagem eletrolítica	27
2.2.4	Acabamento fino	28
2.2.4.1	Retificação	28
2.2.4.2	Polimento mecânico	28
2.2.5	Revestimento	29
2.3	Zinco (Zn)	31
2.3.1	Comportamento ambiental	34
2.3.2	Zinco na indústria galvânica	35
2.3.3	Contaminação e toxicidade	38
2.4	Cromo (Cr)	40
2.4.1	Comportamento ambiental	42
2.4.2	Cromo na indústria galvânica	45
2.4.2.1	Cromo duro	47
2.4.2.2	Cromo decorativo (brilhante)	47
2.4.2.3	Cromo poroso	48
2.4.2.4	Cromo preto	48
2.4.3	Contaminação e toxicidade	48
2.5	Resíduos gerados pela indústria galvânica	51
2.5.1	Emissões gasosas	51
2.5.2	Efluentes líquidos	52
2.5.3	Resíduos sólidos	56
2.5.3.1	Tratamento do lodo	57
2.5.3.2	Disposição do lodo	60

2.6	Gestão ambiental	63
2.6.1	Breve histórico	63
2.6.2	Gestão ambiental empresarial	65
2.6.3	Classificação dos resíduos sólidos (NBR 10004/2004)	67
2.6.3.1	Resíduos Classe I – Perigosos	67
2.6.3.2	Resíduos Classe II – Não Perigosos	67
2.6.4	Agenda 21	68
3	MATERIAIS E MÉTODOS	70
3.1	Resíduo galvânico	71
3.2	Reagentes e equipamentos utilizados	71
3.3	Preparação e caracterização do resíduo	72
3.4	Estudo da extração ácida dos metais	74
3.5	Planejamento fatorial	74
3.6	Determinação dos metais traço	76
3.7	Análise estatística dos tratamentos realizados	76
3.8	Otimização da extração	77
3.9	Digestão total do resíduo	77
3.10	Separação dos metais	78
3.10.1	Precipitação do ferro	79
3.10.2	Precipitação do cromo	79
3.10.3	Precipitação do zinco	80
3.11	Análise final	81
4	RESULTADOS	82
4.1	Estudo com os ácidos sulfúrico e clorídrico	83
4.1.1	Caracterização do resíduo	83
4.1.2	Planejamento fatorial	84
4.1.3	Extração de zinco e cromo	85
4.2	Otimização da extração	90
4.3	Digestão total do resíduo	91
4.4	Separação dos metais	91
4.4.1	Precipitação do ferro	92
4.4.2	Precipitação do cromo	93
4.4.3	Precipitação do zinco	94
4.5	Análise final	95
4.6	Proposta de gerenciamento dos efluentes galvânicos	96
4.6.1	Segregação dos efluentes	96
4.6.2	Aplicação dos materiais segregados	99
4.4.2.1	Sais de ferro, zinco e cromo	99
4.4.2.2	Efluente tratado	101
4.6.3	Lodo final	102
4.7	Vantagens e desvantagens	103
4.7.1	Situação dos resíduos galvânicos em Pernambuco	103
4.7.2	Encaminhamento do lodo para aterros	106
4.7.3	Segregação dos efluentes	108
4.8	Estimativa de custos	109

5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	116
5.1	Conclusões	117
5.2	Perspectivas	119
6	REFERÊNCIAS	120

1 INTRODUÇÃO



1 INTRODUÇÃO

1.1 APRESENTAÇÃO

A geração de resíduos sólidos é resultado, entre outros fatores, dos padrões de consumo, dos reflexos do modo de vida adotado em cada comunidade e das atividades econômicas ali realizadas, ou seja, as características do lixo variam em função de aspectos sociais, econômicos, culturais, geográficos e climáticos. Estes mesmos fatores também diferenciam as comunidades entre si e as próprias cidades.

O desenvolvimento industrial e o crescimento populacional observado nas últimas décadas, em particular, o crescimento dos setores ligados à indústria metalúrgica, estão relacionados com um grande número de ações que põem em risco o meio ambiente, dentro do qual se insere o homem. A crise ambiental alerta para o fato de que estamos sem recursos, sem lugares para armazenar nossos dejetos e sem possibilidades de continuidade da relação sociedade, cultura e consumo do presente.

Até a década de 80, a geração, o tratamento e a destinação dos resíduos industriais não eram questões prioritárias. Inicialmente, as agências de controle ambiental concentraram suas atenções na regulamentação dos padrões de emissão para os efluentes líquidos e emissões atmosféricas, visando garantir a qualidade ambiental das coleções de água e do ar. Por outro lado, a fiscalização das atividades potencialmente poluidoras buscava garantir o cumprimento da legislação ambiental. Entretanto, a ausência de normas regulamentadoras específicas para os resíduos sólidos, possibilitou a ocorrência de danos ambientais importantes, inclusive a geração de passivos, na maioria das vezes, de difícil atenuação (OLIVEIRA & LANGE, 2005).

Os resíduos perigosos constituem hoje, no Brasil, motivo de preocupação das autoridades e órgãos ambientais, seja devido às quantidades que vem sendo geradas, principalmente como resultado da elevada concentração industrial em algumas regiões do país, seja pela carência de instalações e locais adequados para o tratamento e destino final destes resíduos.

Freqüentemente o solo e os cursos d'água têm sido usados como destino final de descarte de resíduos gerados pela atividade humana. Tem-se observado

nos últimos anos o aumento da quantidade de resíduos descartados no ambiente, dificultando ainda mais a reciclagem natural, visto que o ambiente tem capacidade limitada de depuração. O descarte de resíduos industriais tem levado a situações críticas de deterioração do ambiente em certas regiões. A consequência indesejável e perigosa disto é a poluição das reservas hídricas e do solo.

Os quantitativos de resíduos perigosos gerados no país são alarmantes. O Brasil produz 2,9 milhões de toneladas de resíduos perigosos por ano dos quais apenas 600 mil toneladas são tratadas dentro dos padrões adequados (BRASIL, 2002). Esta ameaça à segurança não se restringe à esfera de um só país, adquirindo muitas vezes dimensões transnacionais e globais.

Um dos principais impactos negativos gerados pelos empreendimentos industriais é a disposição inadequada dos seus resíduos sólidos, gerados tanto nos processos produtivos quanto nas atividades auxiliares, como manutenção, operação de área de utilidades, limpeza, obras e outros serviços. Em função disso, é preciso que as atividades industriais sejam planejadas e operadas de forma a destinar corretamente os resíduos de processos e atividades (OLIVEIRA & LANGE, 2005).

Este trabalho está estruturado em seis capítulos, seguidos das referências e dos anexos.

1.2 OBJETIVO GERAL

Neste projeto propomos estabelecer uma metodologia eficiente e de baixo custo para a gestão de resíduos industriais resultantes da galvanização, através de sua recuperação e reciclagem, visando diminuir os impactos sobre o Meio Ambiente.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analisar a concentração de zinco e cromo presente em resíduos provenientes do tratamento de efluentes de uma indústria galvânica;
- Avaliar os impactos que estes resíduos podem provocar junto à saúde humana e ao meio ambiente;

- Estudar a eficiência da extração dos metais contidos no resíduo utilizando ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H₂SO₄) em várias concentrações, procurando otimizar as condições de extração através de um planejamento fatorial;
- Avaliar o potencial de seletividade das técnicas de recuperação de metais pesados;
- Observar os possíveis reusos industriais dos metais recuperados.

1.4 ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

No Capítulo 1 será apresentada a introdução, os objetivos gerais e específicos da pesquisa, a justificativa do trabalho assim como uma descrição da dissertação.

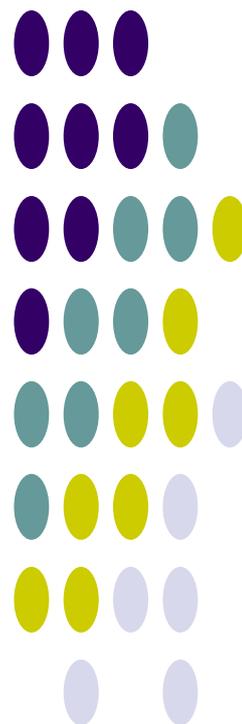
No Capítulo 2 será apresentada inicialmente a história da metalurgia no mundo, convergindo para o surgimento da galvanização. Será mostrada também uma visão sobre o processo de revestimento de metais nesta tipologia industrial, assim como os resíduos gerados em todo o processo. Associadas a isto serão expressas informações sobre os principais metais utilizados por indústrias galvânicas no Estado de Pernambuco, a utilização destes como matéria-prima e sua relação com o meio ambiente. Por fim, o capítulo situa a problemática dentro da gestão ambiental.

No Capítulo 3 serão descritas as metodologias utilizadas para tratamento e análise dos resíduos. Será abordado o tratamento preliminar realizado a fim de determinar a situação ideal para separação dos metais pesados e a técnica final para tratamento dos resíduos, com ácido clorídrico, seguida da separação de cada metal através da precipitação seletiva com a concentração destes para uma possível reciclagem.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados dos estudos realizados e uma proposta para utilização dos metais após sua segregação, assim como da água residuária tratada.

Por fim, no Capítulo 5, são apresentadas as conclusões do estudo e as perspectivas atuais e futuras para a problemática. Em seguida são referenciadas as bibliografias utilizadas.

2 REVISÃO DA LITERATURA



2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 INDÚSTRIA METALÚRGICA

A Metalurgia designa um conjunto de procedimentos e técnicas para extração, fabricação, fundição e tratamento dos metais e suas ligas que teve como marco inicial, em torno de 1444, após diversas experiências e eventos, o aprimoramento do alto-forno (Figura 01), processo usado até hoje. Nos alto-fornos o ferro atingia temperaturas mais elevadas possibilitando uma maior absorção de carbono do carvão vegetal transformando-se em gusa (ferro-gusa ou ferro fundido), que saía do forno no estado líquido incandescente (FELICÍSSIMO JR., 1969).

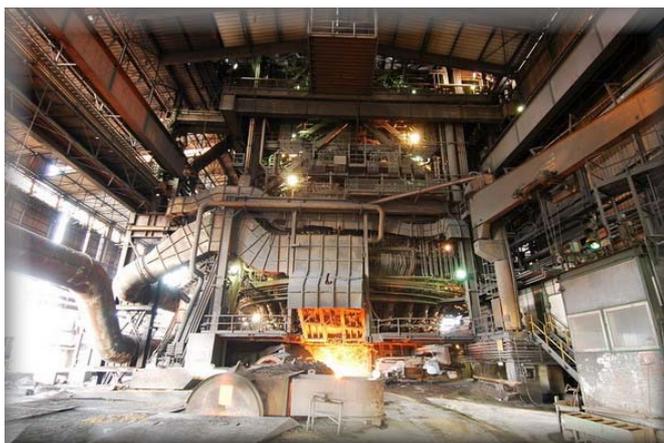


Figura 01: Alto-forno utilizado atualmente.

Embora inicialmente se pensasse que esse material possuía grande versatilidade de aplicações, descobriu-se a possibilidade de transformá-lo em aço e, portanto, torná-lo capaz de ser forjado. O ferro era purificado e juntamente com a escória era coletado no fundo do forno e a massa esponjosa resultante era martelada para compactá-la e expelir a escória.

Segundo Gomes (1983), com a possibilidade de obtenção de ferro no estado líquido, nasceu a técnica de fundição de armas de fogo e balas de canhão, sinos de igreja e, mais tarde, para residências senhoriais, de grades, portões e placas de lareira com desenhos elaborados. Já no fim do século XIV a produção diária do forno atingia 1500 kg.

A seleção do local para as fábricas de ferro dependia das características de cada região, isto é, se ela possuía uma boa fonte de minérios, se existiam florestas naturais e, com o advento da roda d'água, se haviam rios ou riachos que serviam não apenas para movimentar os foles, mas também os martelos e fieiras. Sendo uma tecnologia extremamente suja e predatória, em alguns países como a Inglaterra, foram criadas leis de proteção ambiental, dificultando o crescimento dessas indústrias.

As primeiras observações com caráter científico das propriedades dos metais foram feitas por Jousse em 1627, e por volta de 1722, Réaumur tentou relacionar as propriedades do ferro fundido com a estrutura que observava com o auxílio de um microscópio.

A partir do século XVIII é que a metalurgia passou a ser descrita como a ciência do estudo dos metais, passando a ser definida como a ciência que estuda a estrutura, a composição, as características e as propriedades dos metais. Passa a ter como objetivo não só fabricar produtos metalúrgicos como também as suas causas e efeitos. Deste modo, à metalurgia extrativa já existente associou-se uma metalurgia física, ciência dos materiais.

Em 1855, com o ferro tão bem implantado nos materiais de construção, um novo metal, o alumínio, torna-se importante no desenvolvimento industrial da civilização. Neste período (1855-1957) assistiu-se também à introdução nos processos metalúrgicos de sistemas de produção de aço. A capacidade dos altos fornos de conter ferro cresceu intensamente desde o primeiro alto forno.

O processo que Bessemer sugeriu foi fundir o "pig iron" (produto de alto forno, que é ferro no estado natural e que normalmente contém 4,5 % de carbono e impurezas como fósforo, enxofre e silício) em um forno destinado a descarbonizá-lo através do fluxo de ar pela sua superfície. Para evitar que as barras de ferro quentes expostas às deslocções de ar sofressem descarbonização, Bessemer introduziu o primeiro conversor (reservatório aquecido que contém "pig iron" fundido) e, com este processo, fez reduzir suficientemente o preço do aço de modo que este fosse usado em maiores quantidades (TOLENTINO; ROCHA-FILHO, 2000).

Em 1875 a quantidade produzida de aço Bessemer na Inglaterra era superior a 700.000 toneladas, aço este que era usado pelas companhias de estradas de ferro, armamento e construção naval. De acordo com Gomes (1983), o conversor Bessemer, juntamente com os fornos Siemens-Martin e a produção de conversores

de aço e de fluxo de oxigênio constituíram as inovações que estiveram na base da metalurgia moderna (TOLENTINO; ROCHA-FILHO, 2000).

No século XIX iniciou-se o desenvolvimento de uma série de novos elementos de análise, como os microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão, o que permitiu aos cientistas estudarem as estruturas existentes nos materiais e correlacionarem-nas com as propriedades observadas. Deste modo, os novos materiais que permitiram a construção de equipamentos levaram à descoberta de novas características e conseqüentemente de novos materiais que podem ter aplicação nas mais diversas áreas (JOHANSSON, 1992).

A resistência dos metais foi aumentada com a adição de elementos de liga adequados (cobre, molibdênio, níquel, tungstênio, vanádio, etc). Os metais que mais recentemente começaram a ser usados são: cobalto, magnésio, níquel, titânio, urânio, zircônio, entre muitos outros (DONGXUM *et al.*, 2000).

Nos últimos 80 anos tem-se apostado na produção de ligas e superligas metálicas, cujo resultado é uma melhoria nas propriedades. Isto se deve às aplicações cada vez mais exigentes que nos rodeiam (FELICÍSSIMO JR., 1969). Por exemplo, a indústria aeroespacial procura ligas com um peso mínimo sem alteração da sua resistência característica, como é o caso das superligas metálicas, que suportam, sem enfraquecimento das suas propriedades mecânicas, temperaturas até 1600°C tornando simples os vôos supersônicos e as missões espaciais; a indústria química, por sua vez, necessita de ligas para aplicação em equipamentos de extrusão de plásticos, aplicações criogênicas, turbinas, etc. (TYLECOTE, 1976).

Segundo Bandopadhyay *et al.* (2002) há, porém, que se levar em conta a seleção racional dos materiais e o modo de processamento tecnológico que deverá ser econômico em custos e em tempo e não esquecer o aspecto ambiental que envolve todo um processo de reciclagem tanto dos resíduos industriais, como dos produtos já usados.

Atualmente, considera-se a metalurgia como uma ciência aplicada cujo objetivo é o estudo das operações industriais relativas à preparação, tratamento (físico ou químico) e produção de metais e suas ligas. Em termos gerais, a técnica metalúrgica compreende as seguintes fases: obtenção do metal a partir de um de seus minerais, seu refino ou purificação e preparação do material através de tratamento mecânico, térmico ou termoquímico para sua melhor utilização (FOOT; LEONARDIM, 1982).

2.2 GALVANOPLASTIA

Em 1838 o físico alemão Moritz Hermann Jacobi (1801-1874) trabalhando nas aplicações práticas da eletricidade, descobriu o processo galvânico (também chamado eletrodeposição) e com sucesso disseminou a aplicação da galvanoplastia e da eletrodeposição em toda Europa. Thomas Spencer e C. J. Jordan, da Inglaterra, e Joseph Alexander Adams dos EUA produziram resultados similares no ano seguinte.

Segundo Mannheimer e Cabral (1979), a galvanoplastia constitui um processo químico pelo qual se dá proteção superficial, através do depósito de finas camadas de um metal sobre outro, fazendo com determinadas peças tenham maior durabilidade ficando menos sujeitas aos efeitos da corrosão (Figura 02).

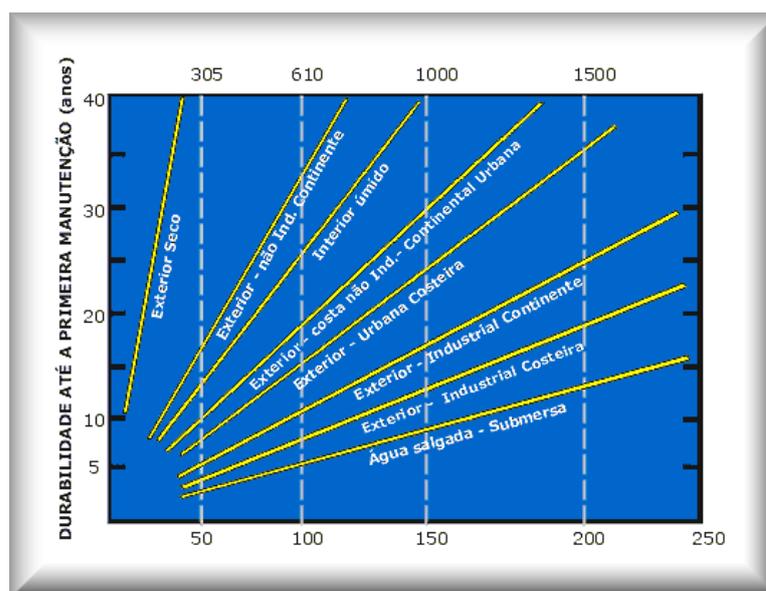


Figura 02: Tempo para a manutenção da camada protetora.

Os metais mais usados em galvanoplastia são: cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, índio, níquel, ouro, prata, ródio, zinco e algumas ligas metálicas, principalmente de bronze ou latão. O cádmio, o chumbo e o zinco são usados normalmente quando se deseja proteção contra a corrosão; cobre, cromo, ouro e prata são empregados tendo em vista efeitos decorativos; platina e prata são usadas na cobertura de contatos elétricos; antimônio, bronze, cromo e índio nas superfícies de atrito de máquinas (WIEDERHOLT, 1965).

Neste processo, as reações não são espontâneas, é necessário fornecer energia elétrica para que ocorra a deposição (eletrólise). A galvanoplastia é, portanto, um processo de eletrodeposição no qual o objeto que irá receber o revestimento metálico é ligado ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua e se torna cátodo (Figura 03). O metal que vai dar o revestimento é ligado ao pólo negativo e será o ânodo. O objeto a ser revestido deverá conduzir corrente elétrica. No caso do objeto ser de plástico, que não é um bom condutor, um tratamento superficial o tornará condutor (PANOSSIAN, 1993). Há ainda o problema da aderência de um metal sobre o outro. Para que a película do metal se ligue à base, além de perfeita limpeza e desengraxe, é preciso conhecer a natureza dos metais.

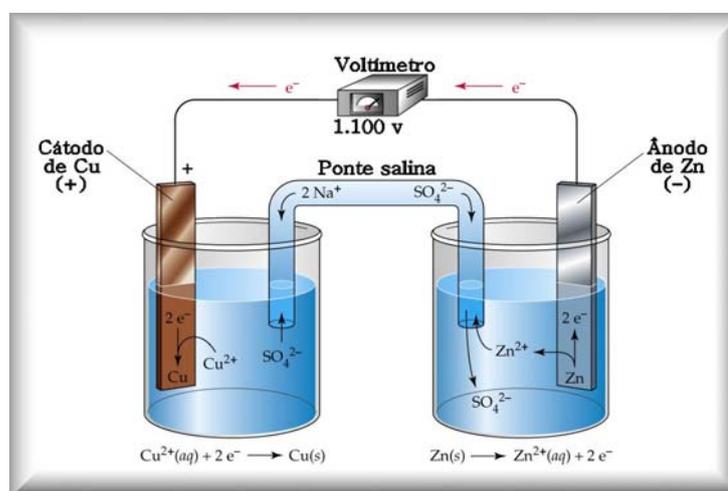


Figura 03: Processo de eletrodeposição.

Portanto, antes de se aplicar o processo, é necessário preparar cuidadosamente a peça a ser galvanizada, cuja superfície, além de perfeitamente lisa, deve estar livre de poeira, óleo, ferrugem ou outras impurezas, principalmente àquelas constituídas de óxidos.

A condição essencial para a obtenção de um revestimento perfeito é o grau de absoluta limpeza da superfície a ser revestida. A limpeza principal (Figura 04), tanto de peças como de instalações enferrujadas, cobertas de óleo ou sujeira é efetuada através de processos idênticos ou similares, o desengraxamento e a decapagem (MUSSOI *et al.*, 1989). Genericamente podem-se identificar três operações de limpeza no tratamento preliminar:



Figura 04: Etapas de preparação das peças.

2.2.1 Acabamento mecânico

Esta etapa consiste, basicamente, de quatro fases:

- a) Escovação:** tem a finalidade de remover camadas de óxido, resíduos de tintas e resíduos de solda. Utiliza, normalmente, escovas de aço ou de latão;
- b) Lixamento:** tem a finalidade de remover rebarbas e dar acabamento em quinas. Também é utilizado para a remoção de camadas mais aderentes de óxido ou de excesso de soldas e nivelamento. Nessa etapa, são utilizados rolos de esmeril ou de lixas, lixas de correia, dentre outras formas;
- c) Polimento:** tem o objetivo de dar um melhor acabamento superficial. Nessa etapa, são utilizados rolos de feltro, tecido simples ou tecido e sisal. Os abrasivos utilizados são: esmeril (57 a 75 % óxido de alumínio juntamente com óxido de ferro), corundum (óxido de alumínio natural), carbeto de silício e alumina (óxido de alumínio artificial), sendo este último o mais utilizado (STEPANCHIKOVA *et al.*, 1989);
- d) Jateamento:** é a limpeza obtida através do impacto de partículas, geralmente abrasivas (areia, óxido de alumínio, granalhas de aço esféricas ou angulares), impelidas à alta velocidade contra a superfície a ser limpa. O jateamento abrasivo tem duas grandes vantagens: elimina todas as impurezas do metal, permitindo efetivo contato do revestimento com o substrato e confere rugosidade à superfície

metálica, proporcionando perfeita ancoragem do revestimento. O uso de sílica para processo de jateamento está proibido, mas ainda é muito utilizado (QUINTELA, 1993).

2.2.2 Desengraxamento

Após o processo de fabricação e de acabamento mecânico, a peça normalmente apresenta uma camada de óleo ou graxa em sua superfície. Essa camada deve ser removida antes do processo de recobrimento. Para tanto, são utilizados processos para a remoção das impurezas orgânicas que aderem à superfície metálica (SCHELLE, 1998). A seleção do método mais indicado depende do volume de sujeira, do processo de revestimento subsequente, do tipo de metal da peça, do tamanho, da forma e do número de peças a limpar e das instalações da indústria (espaço, energia e adaptação à produção). Na remoção das impurezas orgânicas podem-se listar os seguintes métodos:

a) Limpeza por solvente inorgânico: usa a propriedade da saponificação ou da emulsificação dos óleos e graxas para promover a limpeza. Esta mistura é então removida por lavagem levando consigo as impurezas, através de um banho de imersão (ROSS, 1988);

b) Limpeza por solvente orgânico: remove a graxa pela ação de hidrocarbonetos clorados. Estes solventes dissolvem rapidamente as gorduras minerais, vegetais e animais, resinas, ceras, parafina, asfalto, alcatrão e alguns tipos de pintura. Não atacam o metal e não deixam resíduos quando aplicados diretamente (GU *et al.*, 2000);

c) Desengraxamento eletrolítico: neste processo são usadas simultaneamente a saponificação e a emulsificação dos óleos e das graxas através da ação de substâncias alcalinas, semelhantes às usadas no processo de limpeza por solvente inorgânico. O processo acontece num banho eletrolítico e as impurezas não saponificáveis são removidas pelo gás produzido no banho (ALONSO *et al.*, 1998);

d) Com o auxílio de ultra-som: as impurezas são removidas por efeito de vibração, conseguida através de transdutores ultra-sônicos (frequência acima de 20 kHz). O efeito vibratório é combinado com a ação de soluções orgânicas ou inorgânicas dentro de um banho de imersão (ABRANTES; CORREIA, 1994).

Após o desengraxamento, é realizado um banho de lavagem, com a finalidade de remover produtos químicos que tenham sido usados durante o processo. O banho é realizado com água de transbordamento contínuo, à temperatura ambiente e com pH entre 10 e 11 (SCHELLE, 1998).

2.2.3 Decapagem

Segundo Abrantes e Correia (1994), decapagem é todo o processo destinado à remoção de óxidos e impurezas inorgânicas, incluindo-se nestas categorias: a carepa de recozimento e de laminação, as camadas de ferrugem, a casca de fundição e as incrustações superficiais. Pode ser feita por diferentes tipos de processos, destacando-se:

2.2.3.1 Decapagem mecânica

a) Escovação e raspagem: tratamentos realizados com escovas rotativas de arame, aço ou bronze. O processo pode ser acompanhado do uso de abrasivo misturado com óleo. Camadas mais espessas de óxidos pedem tratamento químico preliminar. O processo é geralmente antieconômico quando houver camadas mais espessas de carepa ou óxidos a serem removidas (SORAL *et al.*, 1999);

b) Tamboreamento: método de esmerilhamento onde as peças são colocadas dentro de um tambor fechado ou aberto que gira provocando a limpeza pelo atrito com material abrasivo. Entre os componentes abrasivos utilizados destacam-se areia, pó de esmeril, peças de aço pequenas e médias, óxido de alumínio e, eventualmente, granito e quartzo. O processo pode ser feito a seco, com agentes alcalinos ou com ácido sulfúrico diluído e é indicado para peças com sujeiras muito aderidas (ROSS, 1988);

c) Jato abrasivo: remove a carepa, óxidos e cascas de fundição pelo efeito do impacto de areia ou esferas de aço sobre a peça a limpar. O processo é indicado para peças de formatos complexos, recipientes e instalações estacionárias (SUN; XIA, 2003). O jato de areia é o tratamento preliminar recomendado para a formação posterior de camadas de fosfatos, assim como para a aplicação de camadas protetoras de borracha;

d) Areia quartzítica: é indicada para peças facilmente deformáveis, com paredes não muito finas, para metais com coloração natural e alumínio, assim como para peças a serem esmaltadas. O grau de aspereza depende da pressão do ar, da rotação da centrífuga e do tamanho do grão;

e) Esferas de aço: são indicadas para uso em material duro. A qualidade da superfície resultante depende da distância entre bocais, que pode ser otimizada. As esferas de aço são mais eficientes do que a areia, entretanto encarecem o processo, pois sua produção é onerosa (ROSS, 1988);

f) Limpeza úmida: utiliza jato de água à alta pressão para a remoção das cascas de fundição, ferrugens e revestimentos. A água deve ser operada a pressões entre 50 e 75 atm, o que torna o processo caro. Em compensação, a superfície tratada não requer preparo adicional antes da aplicação de revestimentos. O processo é indicado para peças de médias e grandes dimensões, provenientes de fundição;

g) Remoção da carepa por flexionamento: consiste em romper as carepas frágeis através da imposição de deformação. O método exige uma decapagem posterior e tem sido empregado somente em casos especiais. O processo é indicado para limpeza de tiras, arames e anéis (SUN; XIA, 2003).

2.2.3.2 Decapagem térmica

a) Limpeza de graxa por recozimento: as peças devem passar por alívio de tensões entre 700 e 750°C. Na temperatura alcançada queimam-se o óleo, a graxa e a sujeira. Neste processo é formada uma nova carepa que deverá ser removida (SORAL *et al.*, 1999);

b) Limpeza por chama: usa a diferença entre coeficientes de dilatação térmica dos metais e seus óxidos para romper a carepa, ferrugem ou casca de fundição. A chama aquece a peça a uma temperatura aproximada de 140°C, portanto não há aquecimento excessivo do metal de base (SUN; XIA, 2003);

c) Limpeza com pó de ferro: a camada superficial da peça é queimada com maçarico removendo incrustações de areia e de escória e rebarbas de peças fundidas. É empregada para o aço fundido e para o aço laminado, sem liga ou com baixo teor de liga.

2.2.3.3 Decapagem química

Tem a finalidade de produzir superfícies puras, requisito essencial para a aplicação posterior de revestimentos. Existe sempre uma solução mais eficiente para o tipo de oxidação de diferentes metais, que torna o processo mais econômico. Materiais metálicos são atacados por ácidos e bases fortes. Somente a camada superficial 'não metálica' deve ser removida, evitando o ataque do metal de base e a alteração de suas propriedades pelo efeito da difusão do hidrogênio atômico (SHARMA *et al.*, 1993). Os resíduos da decapagem favorecem a corrosão, portanto uma lavagem final cuidadosa é indispensável, seguida de uma neutralização alcalina fraca.

2.2.3.4 Decapagem eletrolítica

Análoga ao processo de remoção de graxa por método eletrolítico, empregando o desenvolvimento de gás para aumento da eficiência. Pode utilizar diversos métodos (VEGLIO *et al.*, 2003):

- a) Bullard-Dunn:** neste método as peças são ligadas ao cátodo. O anodo é feito de chumbo ou de estanho e o eletrólito contém ácido sulfúrico. O hidrogênio se forma e quebra a camada de óxido e as superfícies limpas recebem imediatamente um revestimento fino de chumbo ou estanho;
- b) Decapagem anódica:** neste processo usam-se ácidos inorgânicos e aditivos, especialmente para os aços, alumínio e suas ligas;
- c) Processo com condutor central:** são banhos fortemente alcalinos (ou com substâncias fundidas), combinando altas densidades de corrente e alta temperatura. O eletrólito é uma solução diluída de ácido clorídrico ou ácido sulfúrico.

Após a decapagem, é realizado um banho de lavagem, com a finalidade de remover produtos químicos que tenham sido usados durante o processo. O banho é realizado com água de transbordamento contínuo, à temperatura ambiente e com pH entre 2 e 3 (VEGLIO *et al.*, 2003).

2.2.4 Acabamento fino

Segundo WESTCHESTER (1966), este processo proporciona um acabamento uniforme em áreas mais detalhadas com difícil acesso, facilitando as operações de deposição metálica.

2.2.4.1 Retificação

Visa à eliminação de irregularidades, fissuras, poros, corpos estranhos e óxidos, satisfazendo as condições exigidas para posterior recobrimento. Os agentes utilizados são materiais abrasivos combinados com aglomerantes (BOSHKOV *et al.*, 2002). Para metais duros, geralmente retificados a seco, utiliza-se o coríndon natural ou artificial, carbonetos duros ou pedra-pomes, com aglomerante cerâmico, mineral (argila, silicatos ou quartzo), de resina sintética ou de borracha;

2.2.4.2 Polimento mecânico

O polimento mecânico é a lustração dos metais que pode ser feita antes ou após a aplicação de revestimentos, manualmente com o uso de discos, em politrizes automáticas ou pelo processo eletrolítico (SINGH; GHOSHA, 2006).

a) Polimento com discos: é semelhante à operação de retificação mas utiliza uma pasta que é aplicada sobre o disco girante, feito de couro, feltro ou pano. Suas rotações são mais altas do que na retificação, podendo-se polir chapas, tiras e corpos de formas complexas;

b) Polimento em tambores: similar ao tamboreamento, usando-se esferas de aço para o polimento. Estas esferas são usadas em combinação com um fluido de polimento de base alcalina ou cianídrica, adequado ao estado da superfície, dureza e natureza do material. Pode-se também usar o polimento a seco, com retalhos de couro ou serragem;

c) Polimento eletrolítico: a condição para a aplicação deste processo é que a superfície da peça seja lisa. As peças a polir são ligadas ao anodo e imersas num eletrólito adaptado ao material. A densidade de corrente, a temperatura e a

composição do banho devem ser rigorosamente controladas e o tempo de exposição é de apenas alguns minutos.

2.2.5 Revestimento

Alguns materiais possuem baixa resistência a corrosão na maioria dos meios. Esta resistência pode ser melhorada, ampliada ou até mesmo obtida no seu mais elevado grau com o uso de técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a passivação ou a polarização do material (AILOR, 1971). Dentre estas técnicas ou métodos podem ser citados os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio e as proteções catódica e anódica (TOMASHOV; CHERNOVA, 1967).

Os revestimentos metálicos são usados com diferentes finalidades (Figura 05), como por exemplo:

- **Decorativa:** cromo, níquel, ouro, prata, etc;
- **Endurecimento superficial:** cromo;
- **Resistência à corrosão:** alumínio, cádmio, cromo, níquel, zinco, etc;
- **Resistência à oxidação em contatos elétricos:** estanho, ouro, prata, etc.



Figura 05: Tipos de revestimentos metálicos.

Segundo Gentil (2003), os metais empregados nos revestimentos anticorrosivos podem ter suas funções protetoras explicadas por diversos fatores, como:

- Formação de películas protetoras contra óxidos, hidróxidos ou outros compostos, pela reação com os oxidantes do meio corrosivo;
- Os metais usados nos revestimentos apresentam valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isso mais resistentes ao ataque ácido em meios não-aerados.

Freqüentemente, a proteção é feita por eletrodeposição de uma camada de um outro metal mais inerte sobre o substrato, por exemplo, sobre ferro ou aço, ampliando a resistência à corrosão. Esta fina película, livre de poros, pode dar ao material um comportamento mais nobre, como é o caso das películas metálicas mais catódicas que o metal de base; protegê-lo por ação galvânica; ou constituírem numa barreira entre o metal e o meio e desta forma aumentar a resistência de contato (FONTANA; GREENE, 1986).

Os revestimentos podem ser: metálicos, não metálicos inorgânicos ou orgânicos e a sua utilização pode ser no aumento da resistência à corrosão atmosférica, na imersão e na corrosão pelo solo (WIEDERHOLT, 1965).

Segundo Brett e Brett (1993), o conceito eletrodeposição é usado para definir o recobrimento de peças com um metal condutor ou outra substância sendo resultado de uma emigração de partículas carregadas eletricamente a uma solução aquosa iônica com o auxílio de corrente. Quanto mais energia é fornecida, maior é a camada depositada.

O processo utiliza uma célula eletrolítica contendo uma solução eletrolítica que possui sais iônicos do metal a ser depositado e usualmente é denominada de banho (McCREERY, 1991). O banho pode ser dividido em dois grupos:

- **Banhos orgânicos:** incluem as pinturas, esmaltes, vernizes e lacas;
- **Banhos inorgânicos:** os mais comuns são os banhos de cobre, cromo, estanho, níquel e zinco. Outros banhos ganham destaque como de metais nobres e os do tipo zinco-liga: Zinco/Cobalto, Zinco/Ferro e Zinco/Níquel.

Em uma galvanoplastia, a corrente elétrica é uma das principais matérias-primas do processo. Porém antes de entrar no processo ela é convertida de corrente alternada (CA) para corrente contínua (CC), com o uso de retificadores. A existência de corrente elétrica implica na existência de transportadores de carga na matéria e de uma força que faça com que eles se movam (OGUDE; BRADLEY, 1994). Os transportadores de carga podem ser elétrons, como no caso dos metais, ou íons positivos e negativos, como no caso de soluções eletrolíticas e sais fundidos. No primeiro caso a condução é dita metálica e no segundo, eletrolítica (McCREERY, 1991; RIDDIFORD, 1966).

No cátodo (eletrodo negativo) são colocadas as peças a serem beneficiadas, onde o eletrólito contém o sal do metal a ser usado no revestimento; e no anodo

(eletrodo positivo) é colocado o metal que fornecerá os íons (cátions) para a solução eletrolítica.

Segundo Riddiford (1966), após o revestimento metálico são realizados vários banhos de lavagem, com a finalidade de remover resíduos do processo:

- **Banho de lavagem:** remove os resíduos dos banhos metálicos. O banho é realizado com água de transbordamento contínuo, à temperatura ambiente e com pH entre 5 e 6;
- **Banho de passivação (orgânico):** protege a camada metálica superior, evitando oxidação prematura e fechando os poros das áreas expostas. O banho é realizado com 1,0 a 2,0 g/L de tanino e dispersante com temperatura entre 50 e 60°C;
- **Banho de passivação (inorgânico):** tem a mesma finalidade do banho orgânico, sendo o processo mais utilizado. O banho é realizado com uma solução de 1:1 de óxido de cromo e ácido fosfórico.

Todo esse processo, que inclui desde o acabamento mecânico até o último banho de passivação gera, como consequência, efluentes líquidos, resíduos sólidos e emissões gasosas, com considerável grau de toxicidade e que necessitam de tratamento específico. Dependendo dos procedimentos adotados durante o processo, é possível obter-se uma minimização do consumo de água utilizada e uma redução no volume de solução arrastada durante as etapas (SCHELLE, 1998).

No presente trabalho serão estudados os resíduos sólidos provenientes do tratamento de efluentes líquidos de uma indústria de galvanoplastia que emprega os processos de zincagem e cromagem. Por conseguinte, apresenta-se agora a revisão sobre os metais utilizados como matéria-prima nestas técnicas.

2.3 ZINCO (Zn)

Existem ornamentos de Zn que datam de aproximadamente 2.500 anos, embora sejam bastante impuros uma vez que somente 80 a 90 % dessas peças são efetivamente Zn. Atualmente consideram-se esses achados arqueológicos como sendo ligas de Zn com chumbo, contendo impurezas de ferro e antimônio (AMBLER JR., 1957).

A primeira extração e fundição do metal impuro foram realizadas na China, por volta do ano 1.000 d.C. Peças de latão datadas de 1.000-1.400 a.C. foram encontradas na Palestina, e outros objetos com até 87% de Zn foram achados na antiga região da Transilvânia. No entanto, foi somente no século XVII que chegou a primeira barra de Zn ao Ocidente.

O termo "Zink" foi usado pela primeira vez por Löhneyes, em 1697. No século XVIII foi construída uma fundição de Zn em Bristol, na Inglaterra tendo, em 1758, sido patenteado o processo de obtenção a partir de blenda e do sulfureto de Zn, a base do atual processo de destilação para obter o elemento. Existe também o processo eletrolítico de obtenção, que foi introduzido em 1916 nos EUA.

O Zn é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre. As jazidas mais ricas contêm cerca de 10% de ferro e entre 40% e 50% de Zn. Possui coloração branco-azulada que em combustão forma uma chama verde azulada. O ar seco não o ataca, porém, na presença de umidade, forma uma capa superficial de óxido ou carbonato básico que isola o metal e o protege da corrosão.

Enquanto mineral, o Zn encontra-se na crosta terrestre associado a outros metais como o chumbo e o cobre. Seus depósitos estão dispersos por todo o mundo, sendo comum encontrar depósitos de Zn com bastante ferro misturado. Este minério é conhecido como marmatite (Figura 06) e os seus principais depósitos situam-se no Canadá (Columbia Britânica), EUA (Colorado, Idaho e Utah), Peru (Mina Cerra de Pasco) e Austrália (Broken Hill). Outro mineral de Zn, igualmente importante é a esfalerite (sulfureto) que ocorre em depósitos na forma de fileiras. Os maiores produtores deste minério são o Canadá (Ontário e Quebec), os EUA (Missouri), o Peru (Andes Centrais) e o Japão (WHITTAKER, 1998).



Figura 06: Marmatite, principal minério de zinco.

De acordo com Panossian (1993), praticamente o único estado de oxidação que o Zn apresenta é +2. Apresenta uma grande resistência à deformação plástica a frio, a qual diminui com o aquecimento, obrigando a laminá-lo acima dos 100°C. Reage com ácidos e, dada sua natureza anfótera, reage também com as bases, liberando hidrogênio e pode dissolver-se em bases e ácido acético (THORNTON, 1995). O Quadro 01 mostra algumas características importantes deste elemento:

Quadro 01: Algumas características do zinco.

Propriedade	Zinco
Conf. eletrônica externa	$3d^{10}4s^2$
Densidade do sólido a 20°C (g/cm ³)	7,14
Massa atômica	65,38
Número atômico	30
Ponto de fusão (°C)	419,57
Ponto de ebulição (°C)	907
Potencial de ionização (kJ/mol)	906,4
Raio atômico (Å)	1,35

Fonte: Wikipédia (2006).

O Zn é um elemento químico essencial para os animais, pois intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimula a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico, é necessário para cicatrização dos ferimentos, intervém nas percepções do sabor e olfato e na síntese do ADN (LÓPEZ-ALONSO *et al.*, 2000).

É um dado comprovado que o Zn desempenha um papel vital no desenvolvimento. Uma dieta rica em Zn diminui o risco de hemorragias e melhora a cicatrização das feridas. Pode ser encontrado em todos os órgãos, mas sua concentração é particularmente elevada no pâncreas, no fígado e na pele. No sangue, está ligado às proteínas e aos aminoácidos (SALGADO, 1996).

As necessidades são estimadas pela maioria dos países em 0,15 mg por dia, mas é preciso ter em mente que o organismo aproveita unicamente de 5 a 10% do Zn contido na alimentação. O estudo de sua biodisponibilidade é importante, pois há certas substâncias existentes na alimentação que modificam sua absorção, como por exemplo: álcool, certos antibióticos e contraceptivos orais (YSART *et al.*, 2000).

Os principais compostos de Zn são o óxido (ZnO), utilizado nas indústrias cerâmica, de borracha e na fabricação de tintas; o sulfato (ZnSO₄) com aplicação na indústria têxtil e no enriquecimento de solos pobres em Zn; e o cloreto (ZnCl₂.3H₂O)

usado para preservar madeiras e como desodorizante em diversos fluidos. Este composto também pode ser usado em pilhas secas e como mordente em tintas (ZELIKOFF; THOMAS, 1998).

2.3.1 Comportamento ambiental

O Zn é um dos elementos mais comuns encontrados na Terra. Pode ocorrer no ar, no solo, na água e está naturalmente presente nos alimentos, distribuindo-se como resultado de processos naturais e atividades humanas. Na agricultura é usado como suplemento nutritivo para promover o crescimento das plantas.

Grande quantidade deste metal entra no ambiente em decorrência de atividades antropogênicas como mineração, purificação do chumbo e do cádmio, produção de aço, queima de carvão e de lixo. Lixo de indústrias químicas que utilizam Zn, esgotos domésticos e correntes de água de solos contendo o metal podem transportá-lo para as reservas de água. O nível no solo aumenta, principalmente, pela disposição de resíduos originários de indústria de produção e manipulação do metal ou de materiais elétricos (AZEVEDO; CHASIN, 2003).

No ar, a concentração de Zn é relativamente baixa, exceto próximo às fontes industriais, aonde pode estar presente como partículas muito finas, em concentrações entre 0,1 e 1,7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Esta poeira eventualmente se distribui sobre a terra e as águas. A chuva e a neve ajudam a remover o metal do ar (ATSDR, 1994; GOYER, 1996). Não há estimativa de tempo de permanência do Zn na atmosfera, mas o fato de ser transportado a longas distâncias no ar indica que este tempo é da ordem de dias (CERCASOV *et al.*, 1998).

De acordo com Avelar *et al.* (1997), grande parte do Zn das águas deposita-se no fundo. Entretanto, uma pequena quantidade pode permanecer dissolvida na água ou como uma fina suspensão. O nível de Zn dissolvido varia de acordo com o uso, estando em torno de 0,01 a 0,1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, podendo aumentar à medida que a acidez da água aumenta (GRITSAN; BABIY, 2000).

A maior parte do Zn presente no solo encontra-se ligado a este e não se dissolve na água, no entanto, dependendo das características do solo, parte do metal pode alcançar águas subterrâneas. A contaminação destas águas a partir de sítios de descarte pode levar à absorção por animais via alimentação ou ingestão de

água contaminada. Se outros animais se alimentam destes, acumulam o metal em seus organismos (AVELAR *et al.*, 1997).

2.3.2 Zinco na indústria galvânica

O Zn metálico tem muitas aplicações na indústria, sendo a mais comum na galvanização (Figura 07) de estruturas de aço, cerca de 50% do consumo anual, por apresentar bom desempenho à exposição atmosférica, protegendo-as da corrosão (RETHINAM *et al.*, 2004). Este processo consiste na eletrodeposição de uma fina película do metal sobre as peças a proteger. Além disto, o processo galvânico é relativamente barato quando comparado a outros revestimentos (DUTTON, 2004).



Figura 07: Peças galvanizadas com zinco.

O Zn também pode ser utilizado na composição de diversas ligas metálicas, sendo as mais empregadas as de alumínio (3,5-4,5%, Zamak; 11-13%, Zn-Al-Cu-Mg; 22%, Prestal, liga que apresenta superplasticidade) e cobre (aproximadamente 1%) que melhoram as características mecânicas do Zn e sua aptidão ao molde. É componente minoritário em outras ligas, principalmente latões (3 a 45% de Zn), alpacas (Cu-Ni-Zn) e bronzes (Cu-Sn) de molde (FOOT; LEONARDIM, 1982).

Até o início da década de 90, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos de Zn fazia uso de banhos contendo cianetos. Em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, tem-se procurado substituir estes banhos por alternativas capazes de minimizar os impactos ambientais (DUTTON, 2004; ZELIKOFF; THOMAS, 1998). Entretanto, apesar dos riscos ambientais e de acidentes envolvidos no manejo do banho cianídrico, ainda é

muito comum a utilização destes, motivado principalmente pelo baixo custo operacional quando comparado aos processos isentos de cianetos (MACKEY, 1974; ROBBINS *et al.*, 1986).

Existem diversas soluções para utilização na deposição do Zn, como mostra o Quadro 02:

Quadro 02: Soluções típicas de deposição de zinco.

Soluções	Composição da solução	Condições de operação
Solução alto cianeto	Zn	20 a 49 g/L
	NaCN	40 a 140 g/L
	NaOH	60 a 120 g/L
Solução baixo cianeto	Zn	5 a 15 g/L
	NaCN	5 a 15 g/L
	NaOH	70 a 100 g/L
Solução cloreto	Zn	20 a 35 g/L
	Cloreto	120 a 150 g/L
Solução cloreto de potássio	Zn	30 a 40 g/L
	Cloreto total	120 a 160 g/L
	Ácido bórico	25 a 30 g/L
	pH	5 a 5,5 g/L

Fonte: Metálica (2005).

Adicionalmente, tem sido relatado na literatura o estudo de eletrólitos alternativos para deposição de Zn em banhos livres de cianeto, usando complexantes orgânicos: acetatos (SEKAR *et al.*, 2002), etanolamina (FUGIVARA *et al.*, 2002), poliaminas alifáticas quarternárias (ZUNIGA *et al.*, 2004), trietanolamina e furfural aldeído (RETHINAM *et al.*, 2004). Por outro lado, já existem banhos alcalinos de Zn comerciais livres de cianeto, entretanto, estes fazem uso de elevada carga de aditivação (LOWENHEIM, 1978; MACKEY, 1974) em substituição ao cianeto, aumentando significativamente os custos de montagem e manutenção.

A aplicação da camada de Zn pode ser feita eletroliticamente ou quimicamente (zincagem a fogo), sendo esta última feita em altas temperaturas (em torno de 500°C). Por esse motivo, a zincagem eletrolítica é feita quando a peça sofre deformações ao ser aquecida.

Independente do banho através do qual foi obtida, uma camada de Zn recém-depositada é muito ativa e, por esta razão, altamente susceptível à corrosão branca (oxidação do Zn), tanto em atmosferas internas como externas. Dependendo da

intensidade dessa corrosão, a camada de Zn pode sofrer manchamento, descoloração ou desenvolver marcas de impressão digital.

Por essa razão, todo produto zincado recebe um pós-tratamento com o objetivo de retardar o início da corrosão, evitando assim alterações do seu aspecto durante armazenamento e transporte. Dependendo do tipo de pós-tratamento aplicado, ter-se-á um prolongamento do tempo de vida útil do revestimento. Os principais pós-tratamentos estão dispostos no Quadro 03:

Quadro 03: Principais pós-tratamentos de camadas de zinco.

Pós-tratamento	Finalidade
Cromo trivalente	Acabamento azul brilhante ou preto.
Cromatizações	Brilho, polimento, modificação da coloração, proteção contra corrosão e/ou melhoria da aderência de tintas subseqüentes.
Cromatização com selante	Brilho, coloração azulada e leve proteção contra corrosão.
Imersão em ácido nítrico	Clareamento e brilho. Tem ligeiro efeito de retardar o aparecimento da corrosão por impressão digital. Não tem função de proteção contra corrosão de maneira geral.
Imersão em corantes	Aplicada após cromatização, com o objetivo de se conseguir cores específicas para facilitar a identificação dos produtos.
Imersão em soluções de molibdato	Ligeira proteção contra corrosão.
Tratamento complementar da camada cromatizada	Aumenta da resistência à corrosão e à exposição a altas temperaturas. Equivale à cromatização seguida de tratamento complementar.

Fonte: Votorantin metais (2005).

Entre os processos citados no Quadro 03, o mais utilizado para aumentar a resistência à corrosão branca e à abrasão da camada de Zn após a zincagem e melhorar o seu aspecto visual é a cromatização. A camada formada tem diferentes colorações, dependendo da espessura da mesma e caracteriza-se por ser de cor iridescente.

As camadas de cromatização aplicadas sobre o Zn apresentam diferentes colorações, dependendo da solução aplicada (Quadro 04), sendo as mais comuns a cromatização incolor ou azul, a cromatização amarelo-iridescente, a cromatização verde-oliva e a cromatização preta.

Quadro 04: Soluções típicas de cromatização.

Soluções	Composição solução	Composição operação	Coloração da camada
Na ₂ Cr ₂ O ₇	83g/L	5-120 s	Amarela e verde
CrO ₃	33g/L	15-45 °C	
HBr	27 g/L		
CrO ₃	30-240 g/L	30-240 s	Amarela e vermelha
ZnCl ₂	5-15 g/L	15-45 °C	
		pH 0,2	
CrO ₃	10 g/L	60-600 s	Cinza escura
H ₃ PO ₄	85 mL/L	15-80 °C	
NaF	5 g/L	pH 1,8	
F	0,9-12,5 g/L	60-600 s	Incolor ou azul
CrO ₃	3,75-60 g/L	15-80 °C	
As ₂ O ₃	32,3-162 g/L	pH 1,8	
Razão	0,18-0,36		
F/CrO ₃			
Na ₂ Cr ₂ O ₇	83 g/L	30-180 s	Preta
CrO ₃	33 g/L	25-35 °C	
H ₂ SO ₄	5 mL/L	pH 0,8-2,5	
AgNO ₃	0,9-1,2 g/L		
CrO ₃	30 g/L	15-120 s	Verde oliva
H ₃ PO ₄	10 mL/L	10-80 °C	
HCl	5 mL/L	pH 0,5-0,8	
HNO ₃	5 mL/L		
H ₂ SO ₄	5 mL/L		

Fonte: Tomachuk *et al.*, 2006.

As principais funções da camada de cromatização aplicada sobre o Zn são uma ou mais das seguintes:

- Aumentar o tempo para aparecimento dos produtos de corrosão do Zn, ou seja, retardar o início da corrosão, além de diminuir a tendência à corrosão por impressão digital;
- Conferir cores às camadas de Zn e aumentar a aderência de pinturas subsequentes;
- Polir e dar brilho às camadas de Zn recém-depositadas.

2.3.3 Contaminação e toxicidade

Embora o elemento não seja considerado tóxico, existem certos sais de Zn cuja ingestão provoca náuseas e diarreia. A inalação de óxido de Zn pode provocar

lesões nos pulmões e, de um modo geral, em todo o sistema respiratório (RAMACHANDRAN; D'SOUZA, 1998).

O Zn pode se acumular em animais aquáticos e apresentar 51 a 1.130 vezes a concentração presente na água. Estudos indicam que, em geral, o metal não bioacumula através da cadeia alimentar. A concentração em plantas depende da espécie, do pH e da composição do solo. As espécies vegetais não concentram Zn acima dos níveis presentes no solo (WHO, 1996).

O Zn metálico não é considerado tóxico, porém alguns de seus compostos, como o óxido e o sulfeto, são nocivos. De acordo com Azevedo *et al.* (1982), existem dois tipos de toxicidade associada ao Zn:

- **Toxicidade aguda:** como consequência da ingestão de doses acima de 0,21 mg, que resulta num paladar metálico, náuseas e diversas perturbações gástricas;
- **Toxicidade crônica:** em consequência do consumo prolongado de quantidades moderadamente altas de Zn, o que resulta, segundo a ATSDR (1994), em: aumento do risco de doença coronária devido a um aumento da concentração do LDL e redução da concentração de HDL no plasma; interação antagônica entre Zn e cobre (redução da absorção de cobre que pode resultar na deficiência de cobre e em anemia).

A toxicidade está associada à ingestão de quantidades elevadas destes compostos que pode ser devido à automedicação (suplementação deliberada), envenenamento da água (Figura 08), da comida, etc. (WHITTAKER, 1998). Uma possível fonte de exposição em locais próximos a sítios de descarte é pela água contendo altas concentrações de Zn.



Figura 08: Rio contaminado com zinco.

Milhares de trabalhadores estão expostos ao Zn, através da mineração ou fundição do metal e de processos de soldagem. A produção de latão, bronze e outras ligas contendo Zn, manufatura de metais galvanizados, de peças de máquinas, borracha, tinta, bateria, alguns tipos de vidro e cerâmicas, e corantes, trabalhadores de construção, indústria mecânico-automobilística e pintores também podem estar expostos (ATSDR, 1994).

O Zn pode ser absorvido no organismo pela via digestiva (água e alimentos), ou pode penetrar pelos pulmões pela inalação de fumos e poeiras em operações de fundição e soldagem. A quantidade absorvida pela pele é relativamente pequena. Cerca de 20 a 30% do Zn ingerido podem ser absorvidos no trato gastrointestinal (WHITTAKER, 1998).

A concentração de Zn aumenta no sangue e nos ossos rapidamente após a exposição, podendo permanecer nestes últimos por vários dias. O fígado recebe 40% da dose absorvida, declinando para 25% em cinco dias. A concentração neste órgão é influenciada por fatores hormonais, como o hormônio adenocorticotrófico, hormônio da paratireóide e endotoxina (SOLOMONS *et al.*, 1983; YSART *et al.*, 2000).

2.4 CROMO (Cr)

O Cr foi descoberto na Rússia em 1765 por P. S. Pallas, mas o elemento somente foi isolado em 1797 pelo químico francês Louis-Nicholas Vauquelin, que preparou o metal a partir do tratamento da crocoíta ($PbCrO_4$) com ácido clorídrico diluído. O óxido crômico (CrO_3), resíduo da reação, quando aquecido em presença de carvão (agente redutor), produziu o metal Cr.

O nome cromo ou crômio advém da palavra grega “*khroma*”, que significa cor, por conta de seu forte poder de coloração. Um ou dois anos após a descoberta de Vauquelin, o químico alemão Tassaert, trabalhando em Paris, encontrou o metal em um novo minério chamado cromita $Fe(CrO_2)_2$ (BERTI; JACOBS, 1998). O minério cromita (Figura 09), contendo 40 a 50% de Cr é o mais abundante composto encontrado na natureza.



Figura 09: Cromita, mineral composto de óxido de ferro e cromo.

O Cr é um metal cinza-aço, com forma cristalina cúbica, sem odor e muito resistente à corrosão, podendo ser considerado como o sétimo mais abundante metal na Terra como um todo, mesmo não sendo encontrado livre na natureza. Constitui uma mistura de quatro isótopos estáveis com números de massa iguais a 50 (4,31%), 52 (83,76%), 53 (9,55%) e 54 (2,38%). Cinco radioisótopos são conhecidos, mas dois outros também foram indicados com números de massa 46 e 47 (LEE, 1996).

Seus estados de oxidação mais comuns são +2, +3 e +6. São mais estáveis as formas tri e hexavalente, além da forma elementar, aparecendo na composição de óxidos, sulfatos, cromatos, dicromatos, sais básicos e recobrando peças metálicas e plásticas nos processos de tratamento de superfície (STERN, 1982; USA, 2000). O Quadro 05 mostra algumas características importantes deste elemento.

Quadro 05: Algumas características do cromo.

Propriedade	Cromo
Conf. eletrônica externa	$3d^5 4s^1$
Densidade do sólido a 20°C (g/cm ³)	7,188
Massa atômica	51,996
Número atômico	24
Ponto de fusão (°C)	1.900
Ponto de ebulição (°C)	2.672
Potencial de ionização (kJ/mol)	676
Raio atômico (Å)	1,25

Fonte: Wikipédia (2006).

Em torno de 60% a 70% do volume total de Cr produzido é utilizado na fabricação de ligas metálicas e de estruturas para a construção civil devido às suas propriedades mecânicas como dureza, resistência ao atrito, e às propriedades químicas como resistência à corrosão e ao desgaste (STERN, 1982).

Alguns tipos de aço inoxidável são ligas de ferro-cromo (ferrosas) que têm como constituintes básicos o Cr, o ferro e o níquel; as ligas não ferrosas têm como constituintes o Cr e o alumínio.

Por meio de processos químicos, a cromita é transformada em vários produtos químicos essenciais como o óxido de Cr (VI), usado nas galvanoplastias e como oxidante, em produtos químicos utilizados em curtumes, como pigmentos, preservativos para madeira (cromato de sódio), em sínteses orgânicas e em catálises (USA, 2000). Muitos tipos de fertilizantes contêm níveis apreciáveis de Cr, como os nitrogenados, os fosfatados e os superfosfatados (USA, 2000).

2.4.1 Comportamento ambiental

O Cr é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solo, poeiras e névoas vulcânicas (ATSDR, 2000; WHO, 1988). A concentração em rochas varia de 2 a 90 ppm (rochas graníticas), 1.000 a 3.400 ppm (rochas ultramáficas) ou 30 a 590 ppm (argila e xisto) (USA, 2000).

No ar atmosférico, as concentrações encontradas são menores que 0,1 mg/m³, e em água não contaminada os valores estão na faixa de fração de 1,0 mg a poucas mg/L. Na água do mar as concentrações estão numa faixa entre 1 e 10 mg/L, sendo que o nível permitido em água potável é de 50 mg/L. Na maioria dos solos, o Cr é encontrado em baixas concentrações (2-60 mg/L) e somente uma fração está disponível para as plantas (WHO, 1988). Sob condições normais, o Cr (III) é relativamente não reativo na atmosfera, mas livre no ar pode reagir com materiais particulados ou poluentes gasosos para formar Cr (VI) (WHO, 1988), no entanto, sabe-se que quase todo o Cr (VI) existente no meio ambiente é proveniente das atividades humanas.

Cerca de 40% do Cr está disponível na forma de Cr (VI), como cromato ou dicromato. O tempo de residência do metal na atmosfera é de cerca de 10 dias, sugerindo não haver transporte das partículas da troposfera para a estratosfera (ATSDR, 2000).

Efluentes industriais contendo este metal, alguns na forma hexavalente, são levados para rios e ar (WHO, 1988). Como os compostos não são voláteis, o transporte da água para a atmosfera não ocorre, exceto através das neblinas de águas marinhas. A maior parte do Cr liberado na água deposita-se nos sedimentos e uma pequena porcentagem pode estar presente na água nas formas solúvel e insolúvel. As formas solúveis encontram-se como Cr (VI) e complexos de Cr (III). Em fase aquosa, o Cr (III) ocorre como partícula sólida adsorvida a materiais argilosos, orgânicos ou a óxido de ferro (ATSDR, 2000).

De acordo com Brunn *et al.* (1986) a redução do Cr (VI) e a oxidação do Cr (III) em água foram bem estudadas. A redução do Cr (VI) pelos íons sulfeto e ferro (II), sob condições anaeróbicas, demonstrou ser rápida, apresentando uma meia-vida variando de instantes há poucos dias.

A Agência de Proteção Ambiental dos EUA, estabelece os seguintes parâmetros para Cr na água (USA, 1986):

- Nível máximo de concentração: 0,1 mg/L;
- Concentração máxima em águas subterrâneas: 0,05 mg/L;
- Critério de qualidade ambiental da água: Cr (III) - 170 mg/L;
- Padrão para água de beber: 0,1 mg/L.

A Resolução CONAMA nº. 357, de 17 de maio de 2005 (BRASIL, 2005), estabelece 0,05 mg/L como limite máximo de Cr total em águas doces, salinas ou salobras de classe 1 e o mesmo valor para águas doces classe 3. De acordo com a mesma resolução, os corpos d'água de classe 2 admitem um valor maior para as águas salinas e salobras, em um total de até 1,1 mg/L de Cr.

A Portaria MS nº. 518, de 25 de março de 2004 (BRASIL, 2005), cita que toda água destinada ao consumo humano deve obedecer ao padrão de potabilidade e estar sujeita à vigilância da qualidade da água, estabelece que a água potável pode conter no máximo 0,05 mg/L de Cr.

Segundo a ATSDR (2000), a Administração Federal de Alimentos e Medicamentos dos Estados Unidos da América (FDA) estabelece como limite de Cr em água engarrafada o valor de 0,1 mg/L, e o de 120 mg como sendo a ingestão diária de referência para vitaminas e minerais contendo o metal.

A Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) formulou a Decisão de Diretoria nº. 195-2005-E de 23 de novembro de 2005 que dispõe sobre a

aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo (SÃO PAULO, 2005) (Quadro 06).

Quadro 06 : Valores orientadores para solos.

Solo (mg.kg⁻¹ de peso seco)					
Substância	Referência de Qualidade	Prevenção	Intervenção		
			Agrícola	Residencial	Industrial
Cromo	40	75	150	300	400
Zinco	60	300	450	1000	2000

Fonte: São Paulo (2005).

Nestes dados orientadores o Zn e o Cr apresentam valores considerados de qualidade de 40 e 60 mg.kg⁻¹, isentos de qualquer intervenção e 75 e 300 mg.kg⁻¹, valores que indicam a prevenção capaz de sustentar suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Como valores considerados de intervenção, encontram-se aqueles acima dos quais pode haver alterações prejudiciais à qualidade do solo.

O Cr no solo está presente principalmente na forma de óxido insolúvel Cr₂O₃.nH₂O, de baixa mobilidade. O padrão de migração vertical no solo indica que, após um período inicial de mobilidade, o Cr forma complexos insolúveis dificilmente lixiviados. Uma pequena porcentagem do metal total no solo existe nas formas solúveis de Cr (VI) e Cr (III), de maior mobilidade. Esta mobilidade depende das características de adsorção do solo: teor de argila e, em menor extensão, teores de ferro e de matéria orgânica, capazes de converter o Cr (VI) a Cr (III) (ATSDR, 2000).

O destino do metal no solo é dependente da especiação, que se dá em função do potencial redox e do pH. Na maioria dos solos há predominância de Cr (III), pois esta forma apresenta baixa solubilidade e reatividade, resultando em baixa mobilidade no ambiente além de baixa toxicidade para os organismos vivos. Sob condições oxidantes, o Cr (VI) pode estar presente na forma de íon cromato ou cromato ácido, formas relativamente solúveis, móveis e tóxicas (ATSDR, 2000).

A oxidação do Cr (III) a Cr (VI), no solo, é facilitada pela presença de substâncias orgânicas de baixo potencial de oxidação, oxigênio, dióxido de manganês e umidade. As formas orgânicas de Cr (III) são mais facilmente oxidáveis que os óxidos insolúveis (ATSDR, 2000).

O Cr está presente em todas as plantas, mas não há evidências científicas de que seja essencial às mesmas. Diversos fatores afetam a disponibilidade do metal para os vegetais, incluindo o pH do solo, interação com outros minerais ou compostos orgânicos complexados e concentrações de oxigênio e gás carbônico (BERTI; JACOBS, 1998).

O Cr (VI) é acumulado pelas espécies aquáticas por difusão passiva. Fatores ecológicos, no ambiente abiótico e de vida, estão envolvidos neste processo. O estado fisiológico e a atividade de peixes também podem afetar àquela acumulação (WHO, 1988).

2.4.2 Cromo na indústria galvânica

As peças cromadas têm quase sempre um efeito decorativo e comumente estão presentes em automóveis (Figura 10): frisos, antenas, botões de rádio, faróis, alças de cinto de segurança, etc. Em residências também existem muitas peças cromadas, por exemplo: ralos, torneiras, escorredores de pratos, maçanetas, botões, etc.



Figura 10: Peças cromadas para efeito decorativo.

Atualmente, o Cr é um metal largamente utilizado, sendo um dos poucos metais que pode ser depositado eletroliticamente, com alta dureza, a partir de eletrólitos aquosos. Seu aspecto visual é branco-cinzento, passível de polimento, assumindo uma coloração azulada.

O Cr não pode ser depositado a partir de uma solução contendo apenas ácido crômico e água. Há a necessidade da presença de um ou mais radicais ácidos que

atuam como catalisadores auxiliando na redução (BAIRD, 1996). Os mais utilizados são o sulfato e o fluoreto, sendo o último, geralmente, na forma de um complexo como o fluoreto de silício.

As principais aplicações dos depósitos podem ser observadas no Quadro 07.

Quadro 07: Aplicação dos depósitos de cromo.

Indústria	Aplicações
Alimentícia	Cilindros rapadores de leite, componentes de bomba, facas, misturadores de massa e moldes de biscoito.
Gráfica	Chapas bi-metálicas, cilindros calandra e cilindros de impressão.
Mecânica	Calibradores, cilindros, componentes de máquina, êmbolos, ferramentas em geral, micrômetros e pistão.
Petróleo e gás	Componentes de válvulas, hastes de bombas de poço e pistões.
Plástico	Braços misturadores, cilindros, moldes e roscas de extrusão.
Química	Bombas, carcaças, proteção contra corrosão e rotores.
Têxtil	Bobinas, cilindros calandra, cilindros de impressão e guia fios.
Vidros	Cilindros, defletores e moldes.

Fonte: Cromofix (2003).

A eficiência do processo de cromagem é de cerca de 15%, mas geralmente na faixa de 10 a 25% para depósito de Cr brilhante uma grande taxa de deposição é obtida permitindo a utilização de altas densidades de corrente. A voltagem necessária para o processo é maior que a utilizada na maioria dos outros processos, geralmente de 4 a 10 V (BAIRD, 1996). A deposição do cromo ocorre a partir de Cr (VI).

Em todos os banhos são utilizados ânodos de chumbo, com 6% antimônio ou 7% estanho, para catalisar a reação de oxidação do Cr (III) para Cr (VI), pois somente o Cr (VI) se deposita. Os ânodos de ligas de chumbo com antimônio são mais resistentes a corrosão e, portanto, mais utilizados. Se utilizar chumbo puro ele se dissolve rapidamente, contaminando a solução (McCRERY, 1991).

Basicamente, o banho de Cr é composto por dois componentes: anidrido crômico ou trióxido de cromo (CrO_3), que formam com a água uma solução contendo principalmente ácido crômico e os radicais que têm a função de catalisadores. Podemos encontrar várias composições para o banho, como descrito no Quadro 08, mas a formulação típica é de ácido crômico (250,0 g/L) com sulfato (2,5 g/L). A relação entre o ácido crômico e o catalisador pode variar de 50:1 a 250:1, sendo a mais comum 100:1.

Quadro 08: Composições típicas dos banhos de cromo (g/L).

Constituinte	Banho A	Banho B	Banho C	Banho D	Banho E
Ácido crômico	250	400	330	330	250
Ácido sulfúrico	2,5	4,0	0,63	2,15	-
Cromo trivalente	1,0	1,0	6,3	1,0	1,0
Densidade da corrente (A/dm ²)	15,6- 46,3	15,6- 46,3	15,6- 46,3	15,6- 38,8	31,2- 62,4
Hidróxido de sódio	-	-	47	-	-
Razão ácido crômico x sulfato	100:1	100:1	500:1	155:1	-
Silicofluoreto de potássio	-	-	-	-	18
Sulfato de estrôncio	-	-	-	-	6
Temperatura (°C)	43-55	45-55	20-25	55	45-65

Fonte: Metálica (2005).

De acordo com Brett e Brett (1993), os banhos a base de cromo podem ser de vários tipos:

2.4.2.1 Cromo duro

O depósito de Cr duro, também chamado de industrial ou de engenharia, envolve a deposição de uma camada grossa diretamente sobre o substrato conferindo à peça uma combinação de propriedades físicas e mecânicas diferenciadas, como maior dureza, resistência à abrasão, baixo coeficiente de fricção, alta resistência ao calor (maior que 400°C) e boa resistência à corrosão. Este tipo de banho é aplicado a vários componentes na maioria das indústrias, por exemplo: indústria de medidores, ferramentas de corte, anéis, cilindros, eixos, rolamentos e na indústria de impressão. Uma das aplicações mais importantes é na recuperação de peças mal acabadas ou com defeitos de fabricação (BIDSTRUP; WAGG, 1989).

2.4.2.2 Cromo decorativo (brilhante)

Neste tipo de revestimento, um fino depósito de Cr é aplicado sobre uma camada de níquel ou cobre-níquel. Isso confere um visual com um brilho duradouro à peça que sofreu o depósito. Do ponto de resistência à abrasão, o metal também proporciona um acabamento durável, como o visto em bicicletas, motos, ferramentas e instrumentos cirúrgicos.

2.4.2.3 Cromo poroso

Depósitos de Cr duro podem se tornar porosos por métodos mecânicos, químicos ou eletroquímicos. Isso é então chamado Cr poroso, que possui a propriedade de reter um filme de óleo, aumentando assim a eficiência de fricção do metal que sofreu o depósito. Isso aumenta consideravelmente a vida útil de componentes industriais, como os cilindros de máquinas de combustão, pelo aumento da resistência ao atrito dando melhores propriedades de lubrificação. A única diferença entre o Cr duro e o poroso está no estado físico, na microestrutura.

2.4.2.4 Cromo preto

Os depósitos de Cr preto são usados tanto para decoração, como para usos funcionais. Ele possui menor reflexividade e boa resistência mecânica ao calor e à corrosão. Pode ser usado para temperaturas maiores que 480°C. É normalmente aplicado sobre níquel brilhante. Suas aplicações incluem instrumentos óticos, ferramentas para máquinas e partes eletrônicas. É usado para acabamentos sem brilho em automóveis e, junto com níquel brilhante, fornece um visual de duplo tom para as partes que sofreram depósito, que pode ser melhorado com uma fina camada de cera, óleo ou esmalte.

Todos os banhos de Cr apresentam grandes concentrações de ácido crômico de forma que o banho apresenta uma coloração vermelho escuro e deverá estar equipado com exaustores (RIDDIFORD, 1966).

2.4.3 Contaminação e toxicidade

A maioria dos microrganismos (algas, bactérias, fungos e protozoários) é capaz de absorver Cr. Tanto o Cr (III) como o Cr (VI) estão igualmente disponíveis para o crescimento de plantas em soluções nutrientes, e o resultado da maioria dos estudos indica que o Cr (VI) é mais tóxico que o Cr (III) (CANADAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT, 1994). O processo de absorção e acumulação de metais em diferentes plantas depende da concentração disponível no solo, de sua solubilidade e da espécie de planta cultivada. Assim, o uso de lodo

de esgoto industrial na agricultura pode favorecer a bioacumulação de metais (BARMAN *et al.*, 2000).

Em geral, a toxicidade para a maioria dos microrganismos ocorre na faixa de 0,05 a 5,00 mg de Cr/kg (WHO, 1988). O Conselho Nacional de Pesquisas dos Estados Unidos da América (NRC) recomenda uma ingestão diária de cromo (III) segura e adequada de 50 a 200 mg/dia (ATSDR, 2000).

Níveis de risco mínimo de $0,000005 \text{ mg/m}^3$ foram estabelecidos para o Cr (VI) na exposição intermediária (15 a 364 dias) a névoas de ácido crômico e outros aerossóis de Cr (VI). Na exposição a partículas, o nível de risco mínimo estabelecido foi de $0,001 \text{ mg/m}^3$ (ATSDR, 2000). Os níveis são estabelecidos para diferentes espaços de tempo e condições de exposição: aguda (1 a 14 dias), intermediária (15 a 364 dias) e crônica (365 dias ou mais), para as vias de introdução oral e pulmonar.

A população em geral, comparada com a população de trabalhadores expostos aos compostos de Cr, está em contato com níveis menores (HEMMINKI; VANIO, 1984). As concentrações na atmosfera em áreas afastadas, não poluídas, estão na faixa de $0,005$ a $2,6 \times 10^{-3} \text{ mg/m}^3$, comparando-se os níveis medidos em 51 cidades dos Estados Unidos, no período de 1968 a 1971, com os dados de 1975 a 1983 da Agência de Proteção Ambiental americana (U.S. EPA). A concentração média em 12 cidades canadenses, durante o período de 1987 a 1990, variou de $0,003$ a $0,009 \text{ mg/m}^3$, enquanto os níveis em áreas rurais foram menores que $0,001 \text{ mg/m}^3$ (CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT, 1994).

A Norma Regulamentadora n.º 7, emitida pelo Ministério do Trabalho para regulamentar a Lei n.º 6.514, de 22 de dezembro de 1977, estabelece a obrigatoriedade de elaboração e implementação, por parte de todos os empregadores e instituições que admitam trabalhadores como empregados, do Programa de Controle Médico de Saúde Ocupacional (PCMSO), com o objetivo de promoção e preservação da saúde do conjunto dos seus trabalhadores (BRASIL, 1990). Para tanto, a norma atribui parâmetros para controle biológico da exposição ocupacional a alguns agentes químicos, como o Cr, que só pode estar presente em até 30 ug/g em material biológico, para o qual se supõe que a maioria das pessoas ocupacionalmente expostas não corre risco de danos à saúde.

Não havendo, no processo industrial, ventilação local exaustora ou confinamento do processo, o trabalhador estará exposto a diferentes formas de contaminantes, tais como, fumos metálicos nos processos de solda, névoas de ácido

crômico nas cromações, poeiras e névoas em curtume e poeira no caso da fabricação de pigmentos (NIOSH, 1975).

Os compostos de Cr (VI) podem provocar efeitos nocivos na pele, no trato respiratório e, em menor extensão, nos rins. O Cr (III) é menos tóxico (ATSDR, 2000). A maioria dos efeitos tóxicos ocorre no trato respiratório, quando a via de introdução é a pulmonar e a absorção dos contaminantes dependerá do tamanho da partícula, da solubilidade da mesma e da valência do Cr, já que o Cr (VI) atravessa mais facilmente as membranas celulares (SILVA, 1997).

Alguns efeitos sistêmicos são relatados em concentrações bastante elevadas, mas geralmente, de menor prevalência. Os efeitos tóxicos em indivíduos expostos acidentalmente através de solos ou água contaminados (Figura 11) a elevadas concentrações, particularmente de Cr (VI), incluem ulceração e perfuração de septo nasal, irritação do trato respiratório, possíveis efeitos cardiovasculares, gastrintestinais, hematológicos, hepáticos e renais, além do risco elevado de câncer pulmonar (GOMES, 1972; WHO, 1996).



Figura 11: Solo contaminado com cromo.

Uma vez absorvido, o metal é transportado pelo sangue para vários órgãos e tecidos. O Cr (III) liga-se principalmente a proteínas séricas, especialmente a transferrina e o Cr (VI) penetra rapidamente nos eritrócitos (KIILUNEN *et al.*, 1987). O estado de oxidação apresenta um papel fundamental na distribuição pelo sangue e na retenção pelos diferentes órgãos (FRANCHINI, 1984). O Cr transportado pelo sangue concentra-se especialmente nos pulmões, no fígado, nos rins e no baço. Os dados da exposição humana referem-se, quase exclusivamente, ao seu acúmulo nos pulmões em consequência da inalação de partículas (WHO, 1996).

2.5 RESÍDUOS GERADOS PELA INDÚSTRIA GALVÂNICA

Devido à dificuldade de se obter informações reais sobre todos os processos existentes dentro de empresas que trabalham com tratamento de superfícies, o primeiro passo para se definir qualquer tipo de processo de controle ambiental é a caracterização dos resíduos, bem sua composição química e estado físico.

2.5.1 Emissões gasosas

Esses resíduos industriais são gases ou partículas que alteram a composição do ar atmosférico, podendo danificar materiais e ocasionar prejuízos para a saúde de homens, animais e plantas.

Para as emissões gasosas, o limite de tolerância para produtos sob a forma de gases deverá atender à Norma Regulamentadora nº. 15, da Portaria 3.214 do Ministério do Trabalho, a qual recomenda as concentrações máximas dos diversos tipos de poluentes no ar (BRASIL, 1990). A coleta de poluentes deverá ser realizada no ponto de geração, com a utilização de exaustores e posterior tratamento desses gases em colunas lavadoras de gases apropriadas (SILVA; VIEIRA SOBRINHO, 1992). A utilização de uma coluna lavadora de gases gera, após certo tempo de utilização, um efluente líquido, que deve ser conduzido a uma estação de tratamento.

Segundo Silva e Vieira Sobrinho (1992), em se tratando da indústria galvânica, as emissões gasosas podem ser coloridas ou incolores e são, geralmente, irritantes para as mucosas. Estas emissões são provenientes de reações eletrolíticas, de decapagem, de desengraxe e de corrosão.

Os efeitos da presença de poluentes na forma de gases ou de partículas no ar atmosférico variam muito, quer em qualidade, quer em quantidade. Em geral, esses efeitos se classificam em estéticos, irritantes e tóxicos, sendo que um poluente atmosférico quase nunca produz apenas um desses inconvenientes. Um mesmo gás pode ter efeito irritante e tóxico, assim como um material particulado pode exercer efeitos estéticos e irritantes (BRANCO; MURGEL, 1995).

No Quadro 09 são relacionados alguns resíduos industriais gasosos gerados e suas conseqüências.

Quadro 09: Principais resíduos gasosos gerados em indústrias.

Resíduos gasosos	Conseqüências
Clorofluorcarbonos	Destruição da camada de ozônio, câncer de pele, catarata e danos à vegetação.
Gás Sulfídrico	Odor desagradável, danos ao aparelho respiratório e problemas cardiovasculares em pessoas idosas.
Hidrocarbonetos	Efeito carcinogênico. Reagem com óxidos de nitrogênio produzindo oxidantes fotoquímicos.
Material Particulado	Redução da capacidade respiratória e visual. Corrosão e sujeira em superfícies (edifícios, tecidos e materiais).
Monóxido de carbono	Danos ao aparelho respiratório e diminuição da capacidade visual.
Óxidos de Enxofre	Danos às plantas e chuvas ácidas.
Óxidos de Nitrogênio	Irritação das mucosas e efeitos carcinogênicos. Danos às plantas. Reagem com hidrocarbonetos produzindo oxidantes fotoquímicos e chuvas ácidas.

Fonte: Adaptado de Derísio (1992) e de Mota (1997).

Os resíduos gasosos podem ser primários, liberados da fonte para a atmosfera, ou secundários, formados por reações químicas entre constituintes naturais da atmosfera e poluentes primários. Derísio (1992) cita que os processos industriais são responsáveis pela emissão de material particulado e de vários gases poluentes, tais como os óxidos de enxofre (SO₂) e de nitrogênio (NO e NO₂), o gás sulfídrico (H₂S), os hidrocarbonetos, as mercaptanas, o ácido clorídico (HCl), etc.

2.5.2 Efluentes líquidos

De acordo com a NBR 9.800 (ABNT, 1987), efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico.

Os efluentes aquosos industriais constituem a principal causa de contaminação das águas com metais pesados. Como estes metais são biocumulativos, há uma crescente exigência por parte da sociedade e dos órgãos reguladores no sentido de diminuir esta contaminação a níveis toleráveis pelos organismos sujeitos ao contato com tais contaminantes e, conseqüentemente, uma tendência em se aprovar uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa (DAL-BOSCO *et al.*, 2004).

Por muito tempo não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, a legislação vigente e a conscientização ambiental fazem com que algumas indústrias desenvolvam atividades para quantificar a vazão e determinar a composição de seus resíduos líquidos. A vazão dos efluentes líquidos industriais é relacionada com o tempo de funcionamento de cada linha de produção e com as características do processo, da matéria-prima e dos equipamentos, podendo ser constante ou bastante variada (MOTA, 1997).

As características físicas, químicas e biológicas do efluente líquido industrial são variáveis com o tipo de indústria, com o período de operação, com a matéria-prima utilizada, com a reutilização de água, etc. Com isso, o efluente líquido pode ser solúvel, com sólidos em suspensão, com ou sem coloração, orgânico ou inorgânico, com temperatura baixa ou elevada (HUDSON-EDWARDS, 2003).

De acordo com Macklin *et al.* (2003), os resíduos líquidos provenientes dos processos de tratamento de superfície de metais podem ser agrupados, basicamente, em dois grupos principais: os concentrados e os diluídos. Os concentrados são descartados periodicamente e os diluídos são descartados, geralmente, de forma contínua, pois provêm das águas de lavagem das peças, águas de lavagem de equipamentos, do piso e de purgas de equipamentos, como por exemplo, dos lavadores de gases.

A caracterização dos efluentes líquidos nos dá um bom perfil do potencial poluente da empresa, identificando, assim, a presença dos elementos mais prováveis de cada tipologia (MOTA, 1997). O efluente gerado pela indústria galvânica inclui todos os líquidos provenientes do descarte de: banhos químicos, produtos auxiliares (desengraxantes, decapantes, passivadores) e águas de lavagem.

Estes efluentes geralmente são coloridos, alguns com temperatura superior à ambiente e emitem vapores. Seus pHs normalmente atingem os extremos ácido ou alcalino. No caso dos óleos verificam-se manchas no solo, principalmente nos locais de acúmulo de sucatas (Figura 12).



Figura 12: Vazamento de efluente oleoso.

Os contaminantes comumente presentes nos efluentes líquidos estão relacionados no Quadro 10.

Quadro 10: Principais poluentes encontrados na galvanoplastia.

Inorgânicos	Provenientes de processos galvânicos	Crômicos	Cromo decorativo e duro Passivadores Cromatizantes
		Cianídricos	Cobre e zinco alcalinos Ouro e prata Desengraxante com cianeto
		Quelativados	Cobre e níquel químicos Passivadores para Fe e Al
	Usinagem de metais	Óleo solúvel e não-solúvel	Usinagem de metais Retífica de metais
	Tratamento térmico, siderúrgicas e metalúrgicas primárias em geral	Gerais inorgânicos	Cobre e zinco ácidos Zinco alcalino sem cianeto Níquel eletrolítico Anodização Decapantes ácidos Desengraxantes sem cianeto Soluções ácidas ou alcalinas Estanho e chumbo

Fonte: SEBRAE, 2005.

Conforme mostrado no Quadro 10, podemos segregar os efluentes da tipologia galvânica nas seguintes classes:

- **Efluentes cianídricos:** banhos de cádmio, cobre, ouro, prata, zinco, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem;
- **Efluentes crômicos:** banhos de cromo em geral, abrillantadores e passivadores e suas águas de lavagem;
- **Efluentes gerais ácidos:** soluções decapantes, desoxidantes e suas águas de lavagem;
- **Efluentes gerais alcalinos:** desengraxantes químicos por imersão e eletrolíticos e suas águas de lavagem;
- **Efluentes quelatizados e óleos:** deverão ser avaliadas as suas quantidades de descartes para definir se há necessidade de separá-los dos demais efluentes. Em geral, as quantidades desses tipos de efluente são pequenas e seu descarte poderá ser programado e controlado sem maiores problemas.

Os efluentes líquidos industriais apresentam composição química bastante complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos. O método mais utilizado no tratamento de efluentes líquidos contendo matéria orgânica é o biológico. No entanto, a presença de compostos inorgânicos pode inibir este processo (RENGARAJ *et al.*, 2001). Neste caso, é necessário realizar uma etapa de tratamento químico antes da realização do tratamento biológico, visando à remoção desta carga inorgânica (DAL-BOSCO *et al.*, 2004).

O tratamento clássico de efluentes contendo metais pesados envolve processos físico-químicos de precipitação, troca iônica, adsorção e extração por solventes. O método mais utilizado atualmente é a precipitação química, que pode ser feita, por exemplo, pela adição de uma base (geralmente hidróxido de cálcio) ao efluente, de modo que haja a formação de produtos insolúveis sob a forma de hidróxidos e óxidos. Processos subseqüentes de sedimentação e filtração são então realizados para que, posteriormente, a água tratada possa ser recuperada (AVELAR, 1997).

Embora esses métodos sejam relativamente simples e baratos, tais técnicas são inadequadas para a descontaminação de grandes volumes de efluentes contendo metais pesados em baixas concentrações, devido à baixa eficiência operacional e aos elevados custos de extração resultante deste processo (NERBITT;

DAVIS, 1994). Além destes problemas, ainda gera um grande volume de rejeitos cuja disposição é perigosa e de alto custo e não produz um efluente com conteúdo de metais pesados suficientemente baixos, que garantam a preservação do meio ambiente (AHSAN *et al.*, 2001).

2.5.3 Resíduos sólidos

Naumoff e Peres (2000) citam que os resíduos sólidos são originados das atividades dos diversos ramos da indústria, tais como alimentícia, metalúrgica, papelreira, petroquímica, química, etc., sendo bastante variados, podendo ser representados por borrachas, cerâmicas, cinzas, escórias, fibras, lodos, madeiras, metais, óleos, papéis, plásticos, resíduos ácidos ou alcalinos, vidros e outros. Tais resíduos são classificados com base na sua periculosidade e solubilidade, de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004) (ver 3.6.3). Durante o processamento industrial podem ser gerados resíduos sólidos perigosos, não-inertes ou inertes, o que recomenda atenção nos setores operacional e de meio ambiente da indústria, a fim de evitar a mistura desses resíduos durante as atividades de acondicionamento, coleta, tratamento e destino final (PHILIPPI JR. *et al.*, 2004).

Os resíduos sólidos podem ser originários do processo produtivo ou da manipulação e transporte de insumos e reagentes necessários à manutenção do processo. Os mais comuns são provenientes de:

- Embalagens de produtos químicos;
- Filtros usados, sacos de ânodos e material diverso;
- Lodo do processo de tratamento de efluentes líquidos (ETE);
- Precipitação de sólidos em tanques de processos;
- Resíduos de pré-tratamentos mecânicos;
- Sucata de metais ferrosos, não-ferrosos e cavacos.

A maior quantidade de resíduos sólidos gerada no processo de eletrodeposição é do lodo proveniente do tratamento dos efluentes, um material sólido, porém muitas vezes encontra-se no estado pastoso. Geralmente contém de 60% a 75% de água após passar pelo filtro prensa. Sua coloração é variável de acordo com o efluente tratado. Em sua composição estão presentes compostos

químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de tratamento superficial em questão. Podem estar presentes sais solúveis de metais pesados, além de carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio quando a neutralização é realizada com carbonato de cálcio (BERNARDES *et al.* 2000).

Sua cor pode ser azul, branco leitoso, laranja, marrom acinzentado, tijolo ou verde e seu pH pode atingir valores extremos quando não tratados. Durante o pré-tratamento mecânico das peças, ainda podem ser formados pós, geralmente muito finos e que estão, na maioria das vezes, contaminados com metais (MAGALHÃES *et al.*, 2005).

A periculosidade deste material é amplamente conhecida pela alta concentração de metais pesados em sua composição, sendo o mais perigoso dentre os resíduos produzidos pela indústria metalúrgica (ESPINOSA; TENÓRIO, 2000) e, embora quantitativamente seja menos significativo, quando comparado aos resíduos urbanos sólidos, o lodo galvânico pode apresentar qualitativamente um forte risco de impacto ambiental (COUTO, 2000).

2.5.3.1 Tratamento do lodo

Define-se por “tratamento de resíduos sólidos” qualquer processo que altere as características, composição ou propriedades do resíduo, de maneira a tornar menos impactante sua disposição final no solo ou simplesmente sua destruição.

Os monolodos, isto é, lodos que contém principalmente um metal, apresentam processos de reciclagem facilitados, porém as linhas de tratamento devem ser isoladas para que se consiga um lodo com predominância de um metal específico (BORGGO, 2005).

Os métodos e tratamento de resíduos podem envolver uma ou mais das seguintes formas de processamento:

- Alteração da estrutura química de determinados produtos, tornando mais fácil sua assimilação pelo meio ambiente;
- Conversão dos constituintes agressivos em formas menos perigosas ou insolúveis;
- Destruição química dos produtos indesejáveis;
- Separação da massa de resíduos os constituintes perigosos, com a consequente redução do volume a ser disposto.

Em outras palavras, o tratamento do resíduo é entendido como o processamento do mesmo, no sentido de se alterarem suas características, composição ou propriedades, tornando-o mais assimilável do ponto de vista ambiental (LORA, 2002).

Atualmente são conhecidos mais de trinta processos de tratamento de resíduos industriais, que podem se agrupados em três grandes classes: processos de tratamento físicos, processos de tratamento químicos e processos de tratamento biológicos.

Entre os processos físicos, tem ganhado muito destaque, o encapsulamento, uma tecnologia de tratamento que utiliza a estabilização dos contaminantes. Os mecanismos de encapsulamento com complexo argilo-mineral envolvem a adsorção e a Capacidade de Troca Catiônica (CTC) presentes em determinados materiais de constituição argilo-mineral. A preparação de diferentes complexos para utilização na tecnologia de encapsulamento de resíduos industriais se baseia em um princípio simples, e pode ser estendido à escala comercial, devido ao fato de tanto a base mineral como o íon orgânico utilizados para a troca serem substâncias comercialmente disponíveis no mercado nacional (NEDER, 1998).

Já entre os processos químicos, a separação de metais através de técnicas hidrometalúrgicas tem ganhado atenção por parte dos pesquisadores, visto que, a partir desta técnica, é possível recuperar seletivamente os metais e reutilizá-los novamente no processo industrial ou como matéria-prima para outras indústrias. Os métodos que apresentam uma maior amplitude de aplicação são os processos de troca-iônica (IX) e extração por solventes (SX). A troca-iônica é indicada para o tratamento de soluções diluídas, uma vez que o agente orgânico é totalmente insolúvel em fase aquosa. Por outro lado, apesar de apresentar perdas apreciáveis em soluções diluídas, a extração por solventes aplica-se, universalmente, a sistemas mais concentrados, devido à sua alta seletividade, produzindo soluções concentradas que permitem a obtenção do metal com elevada pureza (JACKSON, 1986).

Para a realização da etapa de extração por solventes, os metais devem estar disponíveis em uma solução aquosa normalmente ácida. A disponibilidade dos metais é possível através da lixiviação, técnica que visa à solubilização de metais, utilizando-se ácido ou base, sob agitação constante e temperatura controlada. O processo envolve dissolução do metal requerido na solução, geralmente carregando

muitos outros metais também presentes no sólido, para a solução (NOGUEIRA; MARGARIDO, 2003).

A dificuldade da recuperação total de cada espécie metálica está justamente na separação destas dos metais indesejáveis, geralmente governadas pela eficiência e seletividade do processo como um todo. Após a amônia, o ácido sulfúrico é o solvente mais utilizado industrialmente, principalmente para a remoção de níquel e cobre (HALIKIA, 1991; PRASAD; PANDEY, 1998).

Jha *et al.* (2001) realizaram uma extensa análise de diversos processos hidrometalúrgicos, incluindo a recuperação do Zn de resíduos industriais. Isto foi possível com a utilização de ácido sulfúrico e solução amoniacal como reagentes para o tratamento de resíduos secundários gerados em indústrias metalúrgicas especializadas em galvanização, pintura e reciclagem de metais. Shen *et al.* (2001) estudaram a extração de Cr (III) utilizando ácidos minerais (sulfúrico, clorídrico e nítrico) obtendo valores acima de 70% para pHs inferiores a 3,0.

Em diversos processos hidrometalúrgicos, o ácido sulfúrico tem sido escolhido por sua eficácia. Ivascanu e Roman (1975) estudaram a extração de níquel por catálise auxiliada com ácido sulfúrico. Quase todo o níquel (99% Ni) foi recuperado na forma de sulfato de níquel através do ajuste da condição ideal para o procedimento (ácido sulfúrico com concentração de 80%, tempo de contato de 50 minutos e temperatura de reação de 70°C). Al-Mansi e Abdel-Monem (2002) investigaram a possibilidade de extração de níquel (99%) por catálise com parâmetros diferenciados: ácido sulfúrico com concentração de 50% e proporção 1:12 com tempo de contato de 5 horas.

Em se tratando de tratamentos biológicos, estudos realizados com o composto orgânico proveniente de lixo urbano vêm indicando-o como agente remediador de solos contaminados por metais pesados. Em estudos realizados por Souza (2002), o composto pode agir indisponibilizando metais como o cádmio, quando presentes em altas concentrações no solo. Isso pôde ser comprovado, na pesquisa desenvolvida pelo autor, pelo aumento da biomassa de sorgo, nos tratamentos em que a proporção do composto foi maior.

O potencial mitigador do composto está relacionado ao seu elevado teor de matéria orgânica. O húmus presente na matéria orgânica tem a propriedade de adsorver metais pesados, formando complexos organo-metálicos (KIEHL, 1985).

Nesse tipo de ligação, o íon metálico quelado não pode ser trocado rapidamente e por isso fica indisponível às plantas (SIMÃO *et al.*, 2001).

2.5.3.2 Disposição do lodo

O lodo de uma estação de tratamento de efluentes deve ser disposto apropriadamente, dependendo da sua classificação. Desta forma ele poderá ser levado a um aterro industrial, incinerado, co-processado ou reciclado.

Antes da disposição existe a necessidade de acondicionar o lodo para o transporte e disposição, principalmente com relação ao teor de umidade. Para isso, são geralmente utilizados filtros prensa adensadores de lodo, entre outros equipamentos, geralmente dependentes do tamanho da empresa e quantidade de efluente a ser tratado.

A redução da umidade tem um impacto direto no custo de disposição do resíduo, pois geralmente paga-se por quilo de lodo a ser depositado nos aterros. Esse lodo deverá ser acondicionado em saco plástico e lacrado em tambor de aço.

a) Aterro sanitário industrial: o aterro é uma forma de disposição de resíduos no solo que, fundamentada em critérios de engenharia e normas operacionais específicas, garante um confinamento seguro em termos de poluição ambiental (PHILIPPI JR. *et al.*, 2004).

A disposição indiscriminada de resíduos no solo pode causar poluição do ar, pela exalação de odores, fumaça, gases tóxicos ou materiais particulados, poluição das águas superficiais pelo escoamento de líquidos percolados ou carreamento de resíduos pela ação das águas de chuva e poluição do solo e das águas subterrâneas pela infiltração de líquidos percolados.

Estes problemas podem ser eliminados em um aterro pela adoção das seguintes medidas de proteção ambiental:

- Elaboração de projeto criterioso;
- Localização adequada;
- Implantação de infra-estrutura de apoio;
- Implantação de obras de controle da poluição;
- Adoção de regras operacionais específicas.

O resíduo não pode conter matéria orgânica e deve ser sólido ou de estrutura consistente pois esta matéria orgânica poderá, em função do tempo, decompor-se e gerar gases dentro do aterro, podendo comprometer a estrutura física do mesmo. O resíduo não pode ser líquido ou plasmático. Caso o seja, ao amontoar no aterro, esse material não irá sustentar outro que o sobreponha.

b) Incineração: a incineração é considerada uma forma de disposição final, e constitui método de tratamento que utiliza a decomposição térmica, com o objetivo de tornar um resíduo menos volumoso e menos tóxico. Os remanescentes da incineração são constituídos de gases como dióxido de carbono, dióxido de enxofre, nitrogênio, oxigênio, água, cinzas e escórias. Quando a combustão é incompleta podem aparecer monóxido de carbono e particulados, que são constituídos de carbono finamente dividido (LIMA, 1995). Conseqüentemente se faz necessário que os incineradores contenham equipamentos complementares, como filtros destinados ao tratamento de gases e agregados leves resultantes da combustão dos resíduos (BARROS, 2002).

As unidades de incineração variam desde instalações pequenas, projetadas e dimensionadas para um resíduo específico, até grandes instalações de propósitos múltiplos, para incinerar resíduos de diferentes fontes. No caso de materiais tóxicos e perigosos, estas instalações requerem equipamentos adicionais de controle da poluição do ar, com conseqüente demanda de maiores investimentos. Os incineradores trabalham na faixa de 1200 a 1400°C e o tempo de detenção entre 0,2 a 0,5 segundos, podendo chegar em alguns casos até 2 segundos. As características dos resíduos que apresentam maior potencial para o processo de incineração são:

- Resíduos orgânicos, constituídos basicamente de carbono, hidrogênio e/ou oxigênio;
- Resíduos que contêm carbono, hidrogênio, cloro com teor inferior a 30% em peso e/ou oxigênio;
- Resíduos que apresentam poder calorífico inferior (PCI) maior que 4.700 Kcal/Kg (não necessitando de combustível auxiliar para queima).

c) Co-processamento: é a técnica que permite a queima de resíduos em fornos de cimento mediante dois critérios básicos: reaproveitamento de energia, para que o

material seja utilizado como substituto ao combustível, ou reaproveitamento como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer (BRAGA *et al.*, 2005).

No forno de produção de clínquer, local onde os resíduos são destruídos, a temperatura na entrada é da ordem de 1200°C, sendo que na chamada zona do maçarico a temperatura chega até 2000°C. As altas temperaturas nos fornos, aliados ao tempo de detenção e a alta turbulência do interior dos equipamentos, resultam na destruição de quase toda carga orgânica.

Pela técnica do co-processamento são proibidas as queimas de organoclorados, lixo urbano, radioativo e hospitalar.

d) Reciclagem: a produção industrial e a própria sobrevivência humana no planeta terra estão baseadas no desenvolvimento da forma academicamente conhecida como 3R (três erres), sendo: **Redução**, **Reaproveitamento** e **Reciclagem** (GIANNETTI; ALMEIDA, 2006) (Figura 13).

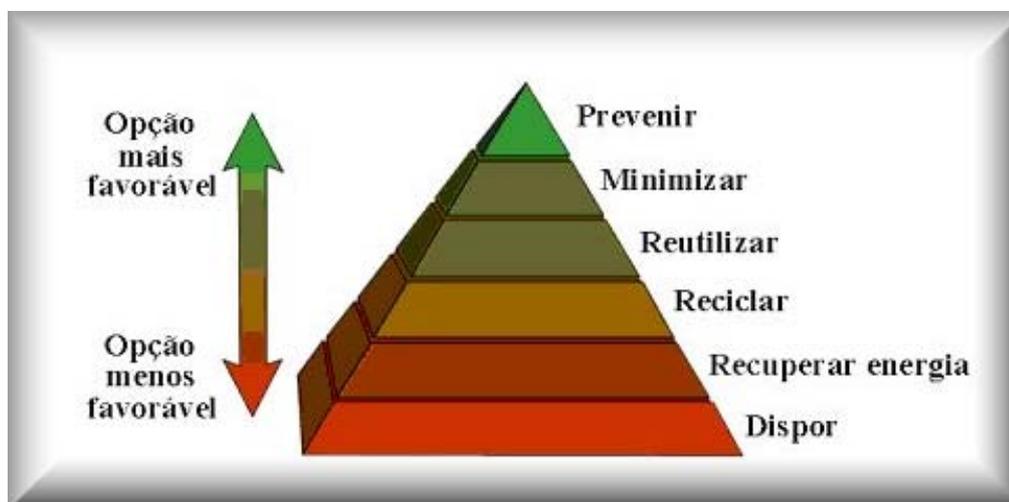


Figura 13: Política dos 3R.

A redução é a introdução de novas tecnologias na exploração, transporte e armazenamento das matérias-primas para reduzir ou, se possível, eliminar o desperdício dos recursos naturais. O reaproveitamento é a re-introdução no processo produtivo, de produtos não mais apropriados (segundo critérios estabelecidos) para o consumo, visando a sua recolocação no mercado, evitando

assim, o seu encaminhamento para o lixo. Já a reciclagem constitui a re-introdução de um resíduo, produto usado, após um tratamento adequado, que não seja simplesmente uma separação ou concentração, para que possa voltar ao ciclo produtivo.

A política dos três erres se propõe a analisar e organizar o ciclo produtivo de forma que, cada vez mais, o lixo seja transformado em insumo, substituindo, até o limite do possível, as preciosas matérias-primas naturais, preservando os recursos naturais e o meio ambiente.

2.6 GESTÃO AMBIENTAL

A gestão ambiental constitui um processo de tomada de decisão que deve repercutir positivamente sobre a variável ambiental de um sistema. Neste caso, a tomada de decisão consiste na busca da opção que apresente o melhor desempenho, a melhor avaliação, ou ainda, a melhor aliança entre as expectativas daquele que tem o poder de decidir e suas disponibilidades em adotá-la (SOARES, 2004).

Qualquer proposta de gestão ambiental inclui no mínimo três dimensões: (1) a dimensão espacial que concerne à área na qual se espera que as ações de gestão tenham eficácia; (2) a dimensão temática, que delimita as questões ambientais às quais as ações se destinam; e (3) a dimensão institucional relativa aos agentes que tomaram as iniciativas de gestão. A essas dimensões pode-se acrescentar a dimensão filosófica que trata da visão de mundo e da relação entre o ser humano e a natureza, questões que sempre estiveram entre as principais preocupações humanas (BARBIERI, 2006).

2.6.1 Breve histórico

Problemas ambientais globais exigem respostas globais. As iniciativas para enfrentá-los propiciaram, ao longo do tempo, o surgimento de diversos acordos multilaterais, de órgãos inter-governamentais e mecanismos de ação internacional. Atualmente, pode-se falar em uma verdadeira Ordem Ambiental Internacional dividida, de acordo com Ribeiro (2001) em três fases: a primeira começa no início do

século XX quando surgem os primeiros acordos multilaterais com o objetivo de regular a ação dos colonos das metrópoles imperialistas no continente africano que destruíram a base natural das terras conquistadas.

Na segunda fase, que começa com a Guerra Fria, surgem iniciativas bem-sucedidas como o Tratado Antártico e a emergência da temática ambiental no âmbito da Organização das Nações Unidas (ONU) e de suas entidades como a Organização das Nações Unidas para a Educação, a Ciência e a Cultura (UNESCO), a Organização para a Agricultura e a Alimentação (FAO) e o Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente (PNUMA). Com a Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente Humano, realizada em Estocolmo em 1972, começa a busca de uma nova relação entre meio ambiente e desenvolvimento. Essa conferência foi marcada pelo antagonismo entre dois blocos: os países desenvolvidos, preocupados com a poluição e o esgotamento de recursos estratégicos e os demais, que defendiam o direito de usar seus recursos para crescer e assim terem acesso aos padrões de bem-estar alcançados pelas populações dos países ricos. Apesar dessas divergências, a conferência conseguiu avanços positivos, dentre eles, a aprovação da Declaração sobre o Ambiente Humano, um Plano de Ação constituído de 110 recomendações e o início de um envolvimento mais intenso da ONU nas questões ambientais. Esta conferência contribui de maneira importante para gerar um novo entendimento sobre os problemas ambientais e a maneira como a sociedade provê sua subsistência (DONAIRE, 1999).

A terceira fase corresponde ao período pós Guerra Fria, no qual se destaca a realização da Conferência das Nações Unidas para o Meio Ambiente e Desenvolvimento (CNUMAD) no Rio de Janeiro em 1992. Esta conferência contou com a participação de 178 países que aprovaram documentos importantes relativos aos problemas sócio-ambientais globais, dentre eles a Declaração do Rio de Janeiro sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento, a Convenção sobre Mudanças Climáticas, a Convenção da Biodiversidade e a Agenda 21. A partir de então, as questões centrais dos acordos multilaterais privilegiam os conceitos de segurança ambiental global e desenvolvimento sustentável.

2.6.2 Gestão ambiental empresarial

Os termos administração ou gestão do meio ambiente, ou simplesmente gestão ambiental empresarial, incluem as diretrizes e as atividades administrativas e operacionais, tais como planejamento, direção, controle, alocação de recursos e outras, realizadas com o objetivo de obter efeitos positivos sobre o meio ambiente, reduzindo ou eliminando os danos ou problemas causados pelas ações humanas ou evitando que eles surjam.

A gestão ambiental aplica-se a uma grande variedade de iniciativas relativas à qualquer tipo de problema ambiental. Na sua origem estão as ações governamentais para enfrentar a escassez de recursos. Com o tempo, outras questões ambientais foram sendo consideradas por outros agentes e com alcances diferentes e, atualmente, não há área que não seja contemplada (BARBIERI, 2006).

A empresa que gera impactos ambientais através de suas linhas de produção, além de infringir a legislação vigente e ter que pagar os custos desta infração, terá sua imagem desgastada perante o público consumidor. Enquanto isso, outras marcas estarão disponíveis no mercado, identificando-se junto ao público através de um chamado “rótulo ecológico”, como proposto pela revista da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), em janeiro/fevereiro de 1996. Esse rótulo atesta que determinados produtos são adequados ao uso e apresentam menor impacto ambiental em relação aos seus concorrentes (MACÊDO, 2000). Diante de todas essas exigências, empresas irão utilizar o Sistema de Gestão Ambiental (SGA) como uma vantagem competitiva em vendas. Para a indústria farmacêutica, o SGA é a garantia junto ao mercado consumidor de que este encontrará um fármaco de qualidade, fabricado de forma a não degradar o meio ambiente, contribuindo para uma melhor qualidade de vida das futuras gerações.

As etapas para a implantação do SGA, segundo Macêdo (2000), são:

a) Uso racional da água dentro das diversas etapas da linha de produção: este procedimento visa reduzir os custos que envolvem o consumo de água; o volume de efluente; os gastos com a construção e/ou manutenção da Estação de tratamento de efluentes (ETE). Visa também planejar o reaproveitamento de águas dentro dos procedimentos da linha de produção;

- b)** Uso racional de detergentes e saponificantes nos procedimentos de higienização envolve a escolha de produtos corretos em função da finalidade de cada procedimento de higienização, da sua biodegradabilidade, eficiência, resíduos e influência sobre o processo escolhido para o tratamento dos efluentes (ANDRADE; MACÊDO, 1996; MACÊDO, 1994);
- c)** Escolha do tratamento de efluentes;
- d)** Aproveitamento tecnológico/racional do resíduo da ETE.

A implantação do SGA em uma empresa garante a redução da carga poluidora gerada porque envolve a revisão do processo produtivo com vistas à melhoria contínua do desempenho ambiental da organização, resultando em redução do consumo de matéria-prima e insumos e das emissões de poluentes e resíduos. A certificação desses sistemas é um mecanismo que permite que se formalize a internalização do sistema.

De acordo com o Ministério do Meio Ambiente (MMA), é necessário que o País disponha de um sistema de certificação voluntário que tenha credibilidade perante a comunidade internacional, para garantir a manutenção e ampliação dos negócios realizados.

Além disso, os órgãos componentes do Sistema Nacional de Meio Ambiente (SISNAMA) devem estar atentos para que esses novos instrumentos, a certificação ambiental, os SGA das empresas e as auditorias ambientais nesses sistemas, sejam utilizados de forma a garantir a melhoria da qualidade ambiental através da redução dos resíduos e emissões gerados e do controle dos aspectos ambientais significativos das empresas potencialmente poluidoras. Nesse contexto a participação ativa do MMA é de suma importância, como órgão central do sistema e gestor de políticas.

O SGA torna as empresas mais bem controladas e reduz seus custos, porque estas:

- Consomem menos água;
- Consomem menos energia;
- Utilizam menos matéria-prima;
- Reduzem a produção de resíduos;
- Reutilizam, reciclam ou vendem resíduos.

Ao reduzir seus custos, as empresas elevam sua competitividade, pois podem praticar preços menores e melhorar sua imagem junto aos consumidores, cada vez mais conscientes e bem informados sobre efeitos ambientais e processos produtivos ambientalmente saudáveis.

2.6.3 Classificação dos resíduos sólidos (NBR 10.004/2004)

A norma técnica NBR 10.004 – Resíduos sólidos: classificação (ABNT, 2004) – estabelece duas categorias de resíduos de acordo com sua periculosidade:

2.6.3.1 Resíduos Classe I - Perigosos

Têm características que trazem riscos graves ao meio ambiente e/ou à saúde pública. Podem ser:

- a) Corrosivos:** materiais aquosos com $\text{pH} < 2,0$ ou $\text{pH} > 12,5$ ou materiais que corroem o aço mais do que 6,35 mm ao ano a 55°C ;
- b) Inflamáveis:** líquidos com ponto de fulgor menor que 60°C e não-líquidos, que a 1 atm e a 25°C queimem vigorosamente e persistentemente quando inflamados;
- c) Oxidantes:** resíduos que liberam oxigênio, estimulando incêndios;
- d) Patogênicos:** possuem microorganismos patogênicos ou suas toxinas;
- e) Reativos:** reagem violentamente com água, são instáveis ou reagem violentamente de forma espontânea. Possuem cianetos ou sulfetos;
- f) Tóxicos:** possuem lixiviado com concentração de substâncias superior ao especificado no Anexo F da NBR 10.004 (ABNT, 2004). Possuem substâncias específicas do Anexo C (Ar, Be, Cd, Cn^{-} , Cr^{3+} , Cr^{6+} , Pb e Se). São restos de embalagens de substância especificadas nos anexos D ou E. São comprovadamente letais ao homem.

2.6.3.2 Resíduos Classe II – Não Perigosos

Segundo a solubilidade dos resíduos, esta classe dividi-se em:

a) Resíduos Classe II A – Não Inertes: aqueles que não se enquadram nas classificações de resíduos Classe I – Perigosos ou Classe II B – Inertes, podendo ter propriedades como biodegradabilidade, combustibilidade ou solubilidade em água;

b) Resíduos Classe II B – Inertes: quaisquer resíduos que, quando amostrados de uma forma representativa e submetidos a um contato dinâmico e estático com água destilada ou desionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados à concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, excetuando-se aspecto, cor, dureza, sabor e turbidez.

2.6.4 Agenda 21

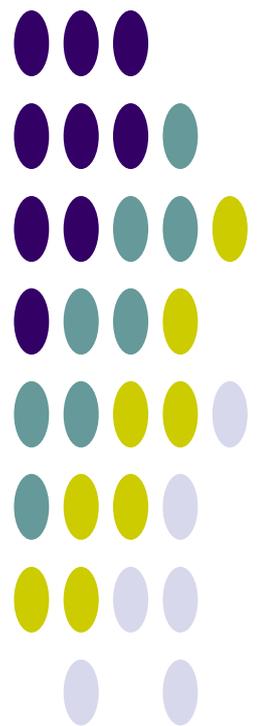
A Agenda 21 é um programa de ação para viabilizar a adoção do desenvolvimento sustentável e ambientalmente racional em todos os países. Nesse sentido, o documento da Agenda, elaborado por 178 países, constitui, fundamentalmente, um roteiro a ser implementado ao longo do século XXI pelos governos, em todos os seus níveis, pelas ONG's e demais instituições da sociedade civil, com o apoio das Nações Unidas, e pelas demais instituições multilaterais e nacionais de fomento ao desenvolvimento sócio-econômico, de um novo modelo de desenvolvimento que se quer sustentável quanto ao manejo dos recursos naturais e preservação da biodiversidade, equânime e justo tanto nas relações econômicas entre os países como na distribuição da riqueza nacional entre os diferentes segmentos sociais, economicamente eficiente e politicamente participativo e democrático.

Este documento está estruturado em quatro seções subdivididas num total de 40 capítulos temáticos. A questão dos resíduos sólidos recebeu atenção especial pela importância que a produção crescente de dejetos dessa natureza vem assumindo. O capítulo 21, seção II - "Buscando Soluções para o Problema do Lixo Sólido", foi integralmente dedicado a esta questão.

A busca de soluções integradas e compatíveis com os princípios básicos expressos na Agenda 21 (minimização dos resíduos; reciclagem e reutilização; tratamento ambientalmente seguro; disposição ambientalmente segura; substituição de matérias-primas perigosas e transferência e desenvolvimento de tecnologias limpas) deveria nortear, em nível mundial, as ações governamentais, organizações e grupos setoriais responsáveis pela gestão de resíduos.

A aceitação do formato e conteúdo da Agenda - aprovada por todos os países presentes à Rio 92 - propiciou a criação da Comissão de Desenvolvimento Sustentável (CDS), vinculada ao Conselho Econômico e Social das Nações Unidas (ECOSOC). A CDS tem por objetivo acompanhar e cooperar com os países na elaboração e implementação das agendas nacionais, e vários países já iniciaram o processo de elaboração.

3 MATERIAIS E MÉTODOS



3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 RESÍDUO GALVÂNICO

O lodo utilizado nos experimentos foi obtido em uma indústria galvânica especializada em peças automotivas, localizada no Estado de Pernambuco. Vários produtos produzidos nesta indústria recebem um revestimento à base de Cr e Zn, visando à proteção contra corrosão.

O resíduo constitui um material relativamente úmido, de aspecto pastoso e compacto (Figura 14). Possui coloração marrom, não contém odor e pode facilmente ser confundido com substrato argiloso ou material orgânico, se encontrado livre no meio ambiente.



Figura 14: Resíduo galvânico.

3.2 REAGENTES E EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

Foram utilizados neste trabalho reagentes de grau analítico e água destilada ou água ultra-pura, obtida com o sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Corp.).

As soluções estoque e os extratos dos resíduos foram armazenados em frasco de polietileno. Os reagentes utilizados foram:

- Ácido clorídrico (HCl);
- Ácido nítrico (HNO₃);
- Ácido perclórico (HClO₄);
- Ácido sulfúrico (H₂SO₄);
- Hidróxido de sódio (NaOH);
- Cloreto de bário (BaCl₂);
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂);
- Sulfeto ferroso (FeS).

Os equipamentos utilizados foram:

- Balança analítica AND (modelo HR-120);
- Bloco digestor C Gerhardt (modelo KB 40S);
- Espectrômetro de absorção atômica em chama Varian (modelo 220 FS);
- Estufa de secagem e esterilização Fanem (modelo 315SE);
- Forno de aquecimento Fanem (modelo 413);
- Placa aquecedora Quimis (modelo Q313A).

3.3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO

O lodo a ser utilizado nos experimentos foi acondicionado em béquer e seco em estufa a 100^o C durante 8 horas, formando um composto de partículas aglomeradas e dispersas de tamanhos variados. Após ser moído em cadinho (Figura 15) o mesmo foi armazenado em recipiente de vidro.



Figura 15: Resíduo seco e moído.

Para avaliar a eficácia da metodologia desenvolvida, foi realizada uma digestão nitro-perclórica de acordo com o procedimento descrito por Malavolta (1981), visto que através desta metodologia é possível dissolver todo o resíduo. Esta via apresenta o inconveniente do difícil manuseio e alto custo dos ácidos utilizados. Os resultados desta digestão foram comparados com a metodologia proposta.

Foram pesadas 500 mg de amostra e transferidas para um tubo digestor. Adicionaram-se 5 mL de HNO_3 concentrado ao resíduo. Os tubos digestores foram colocados em um bloco digestor (Figura 16), localizado em uma capela, por uma hora a 80°C . Após o material esfriar, adicionou-se 1 mL de HClO_4 e, em seguida, as amostras foram aquecidas obedecendo a programação de temperatura mostrada no Quadro 11:

Quadro 11: Seqüência de tempo e temperatura de aquecimento das amostras.

Tempo	Temperatura
1 h	80°C
1 h	120°C
1 h	150°C
1 h	180°C



Figura 16: Bloco digestor.

Após a digestão, o material foi deixado esfriar, dissolvido em água destilada e transferido quantitativamente para um balão volumétrico de 100 mL. O volume do balão foi completado com água destilada e a amostra acondicionada em recipiente plástico para posterior análise em espectrômetro de absorção atômica em chama. Os ensaios foram realizados em duplicata.

3.4 ESTUDO DA EXTRAÇÃO ÁCIDA DOS METAIS

Como extrator para o Zn e o Cr testou-se o uso de H_2SO_4 e HCl a frio em diversas concentrações. Para cada 5 g de resíduo foram acrescentados o volume e a concentração descritos no planejamento experimental, deixando-se em repouso por tempo também definido pelo planejamento. Nesse experimento procurou-se otimizar a eficiência de extração variando-se a concentração, o tipo e o volume de ácido e o tempo de contato do resíduo com o reagente, através de planejamentos seqüenciais.

3.5 PLANEJAMENTO FATORIAL

O uso de planejamentos experimentais, em especial os planejamentos fatoriais, permite o estudo e a representação de um processo ou sistema utilizando-se um modelo matemático obtido através de técnicas estatísticas. De posse do modelo, é possível então a construção de superfícies de resposta que servem para uma análise mais efetiva dos efeitos das variáveis envolvidas no processo e também para a otimização do mesmo.

Dentre os planejamentos experimentais existentes, destacam-se os planejamentos fatoriais, os quais são amplamente utilizados em experimentos em que é necessário estudar os efeitos de interação dos fatores sobre a resposta. Como o próprio nome indica, essa técnica exige um planejamento prévio dos experimentos, que inclui a escolha das variáveis (fatores) e dos valores que estas assumirão nas corridas experimentais (níveis).

Para este experimento, optou-se por um planejamento do tipo Box-Behnken (BOX; BEHNKEN, 1960) que reduz significativamente o número de experimentos necessários. Este método consiste basicamente no planejamento fatorial clássico de dois níveis (2^k) acrescido de pontos centrais que permitem a estimativa dos coeficientes de segunda ordem, como apresenta o Quadro 12:

Quadro 12: Planejamento fatorial.

Amostra	Concentração		Ácido		Volume		Tempo	
	(%v/v)	Nor.	Tipo	Nor.	(mL)	Nor.	(h)	Nor.
1	10	-	H ₂ SO ₄	-	15	-	12	-
2	30	+	H ₂ SO ₄	-	15	-	12	-
3	10	-	HCl	+	15	-	12	-
4	30	+	HCl	+	15	-	12	-
5	10	-	H ₂ SO ₄	-	25	+	12	-
6	30	+	H ₂ SO ₄	-	25	+	12	-
7	10	-	HCl	+	25	+	12	-
8	30	+	HCl	+	25	+	12	-
9	10	-	H ₂ SO ₄	-	15	-	36	+
10	30	+	H ₂ SO ₄	-	15	-	36	+
11	10	-	HCl	+	15	-	36	+
12	30	+	HCl	+	15	-	36	+
13	10	-	H ₂ SO ₄	-	25	+	36	+
14	30	+	H ₂ SO ₄	-	25	+	36	+
15	10	-	HCl	+	25	+	36	+
16	30	+	HCl	+	25	+	36	+
17	20	0	H ₂ SO ₄	-	20	0	24	0
18	20	0	H ₂ SO ₄	-	20	0	24	0
19	20	0	H ₂ SO ₄	-	20	0	24	0
20	20	0	HCl	+	20	0	24	0
21	20	0	HCl	+	20	0	24	0
22	20	0	HCl	+	20	0	24	0

Para tanto, pesou-se 5 g do material em béquer de 100 mL, acrescentou-se o ácido e deixou-se a mistura em repouso, em temperatura ambiente, de acordo com as condições estipuladas pelo planejamento fatorial 2^4 , acrescido de um ponto central em triplicata para cada tipo de ácido.

O planejamento experimental relaciona as variáveis em estudo de maneira sistemática, proporcionando a obtenção das respostas desejadas com um mínimo de tempo, fator imprescindível para o bom andamento da pesquisa.

Depois de decorrido o tempo descrito no planejamento, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa branca, até haver a separação total dos corpos insolúveis/pouco solúveis do meio líquido. Os extratos provenientes do processo de filtragem foram armazenados para posterior análise.

Através deste método foi possível estudar a influência das variáveis: concentração de ácido (10, 20 ou 30% v/v), tipo de ácido aplicado (HCl ou H₂SO₄), volume de ácido (15, 20 ou 25 mL) e tempo de extração (12, 24 ou 36 horas).

3.6 DETERMINAÇÃO DOS METAIS TRAÇO

As amostras filtradas foram diluídas com água Milli-Q e os teores de Zn e Cr foram determinados utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica em chama (Figura 17).



Figura 17: Espectrômetro de absorção atômica em chama.

O fundamento da técnica de absorção atômica é a medida da intensidade de radiação absorvida por átomos de um elemento no estado fundamental em altas temperaturas, no comprimento de onda da linha de ressonância. Esta é uma técnica que obedece a Lei de Beer, sendo comprovadamente aceita para a determinação direta de metais e indireta de ânions. A seletividade é uma das principais vantagens. As duas leis que governam a absorção da radiação são, usualmente, conhecidas como Lei de Beer-Lambert. Este é, indiscutivelmente, o método mais exato para a determinação, entre outras, da concentração de substâncias em solução (ALEXÉEV, 1983).

3.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS TRATAMENTOS REALIZADOS

Após a aquisição dos dados obtidos através de espectrômetro de absorção atômica em chama, relativos às concentrações de Zn e Cr extraídos com HCl ou H₂SO₄, com auxílio do software Statística 6.0 (STATSOFT, 2001), foram realizadas análises baseadas nos efeitos do planejamento fatorial e calculadas em um nível de 95% de confiança, buscando os efeitos significativos dos tratamentos.

3.8 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO

Após a análise estatística, foi realizado um novo tratamento visando à obtenção da melhor situação para extração de Zn e Cr do resíduo, de acordo com os parâmetros propostos pela mesma.

Pesou-se 5g de resíduo em béquer de 100 mL. Já que o tipo de ácido não influencia nos experimentos acrescentou-se o HCl, que apresenta menos riscos na sua manipulação, entre outras vantagens. Como indicado pela análise estatística, aumentou-se a concentração do ácido para 35% v/v e mantiveram-se os parâmetros volume (15 mL) e tempo de contato da amostra com o reagente (12 h). O tratamento foi realizado em duplicata.

Depois de decorrido o tempo previsto, as amostras foram filtradas em papel de filtro quantitativo faixa branca e o extrato obtido foi diluído com água Milli-Q e analisado em espectrômetro de absorção atômica em chama.

3.9 DIGESTÃO TOTAL DO RESÍDUO

Considerando-se os resultados da otimização da extração, decidiu-se realizar um novo experimento visando à dissolução total do resíduo para à separação dos metais.

Para tanto, pesou-se 5 g do material em béquer de 100 mL, acrescentou-se o ácido p.a. (Quadro 13) e deixou-se a mistura em repouso, sob aquecimento a 150°C em placa aquecedora por 3 horas.

Quadro 13: Experimento para digestão total do resíduo.

Experimento	Tipo de ácido	Volume (mL)
1	Ácido clorídrico	30
2	Ácido nítrico	30
3	Ácido sulfúrico	30
4	Água régia	20

A água régia é uma mistura de ácido clorídrico e ácido nítrico concentrados numa proporção de 3 para 1 por volume de HCl para HNO₃, constituindo um

oxidante muito poderoso e suficientemente forte para dissolver todos os metais, inclusive o ouro e a platina, baseando-se na seguinte reação:



Para o procedimento com água régia, pesou-se a mesma quantidade de resíduo em béquer de 100 mL, acrescentou-se 5 mL de HNO₃ e 15 mL de HCl e também deixou-se a mistura em repouso, sob aquecimento a 150°C em placa aquecedora por 3 horas.

3.10 SEPARAÇÃO DOS METAIS

Dos tratamentos conhecidos para remoção de metais pesados presentes em despejos industriais, a precipitação química é o mais comumente empregado. De forma geral, um reagente alcalino (hidróxido ou carbonato) é adicionado ao despejo a ser tratado reduzindo a solubilidade do constituinte metálico e favorecendo assim a sua precipitação (VOGEL, 1981).

Um precipitado é uma substância que se separa de uma solução, formando uma fase sólida. O precipitado pode ser cristalino ou coloidal e pode ser removido da solução por filtração ou centrifugação. Forma-se um precipitado quando a solução se torna supersaturada com uma substância em particular.

Todos os processos que envolvem a precipitação dos íons metálicos operam sob os mesmos princípios químicos e utilizam equipamentos e configurações de processo semelhantes. Atenção especial deve ser dada ao sistema de controle de pH do meio reacional, uma vez que a precipitação de cada um dos íons metálicos ocorre em uma faixa de pH distinta e bem definida, necessitando que este controle seja feito da forma mais rigorosa possível.

Neste trabalho, em particular, utilizou-se o extrato obtido pela otimização da extração dos metais, indicada pela análise estatística, como meio para precipitação dos metais Fe, Cr e Zn, visando seu reaproveitamento. O tratamento com 15 mL de HCl 35% por 12 h foi realizado com massa e reagente seis vezes superior à da metodologia, para obtenção de maior quantidade de extrato.

3.10.1 Precipitação do ferro

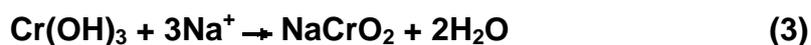
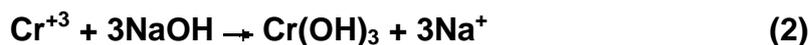
O processo de precipitação química empregando-se hidróxidos como agentes de precipitação é amplamente utilizado industrialmente uma vez que concentrações residuais apropriadas de íons metálicos para o descarte são atingidas após o tratamento. Neste processo, os íons metálicos em solução são convertidos a hidróxidos insolúveis após a adição de agentes de precipitação como CaO, Ca(OH)₂ ou NaOH. Eficiências elevadas de remoção de metais, na faixa de 94 a 99%, são obtidas no tratamento de despejos contendo íons cádmio, chumbo, cobre, ferro, manganês e níquel (PALMER, 1988).

Para a extração do Fe neste experimento, o extrato acondicionado em béquer de 500 mL foi aquecido a 200°C por 10 minutos. Em seguida, foram gotejados 15 mL NaOH a 25%, para alcançar um pH em torno de 11 (VOGEL, 1981), de acordo com a observação com papel de tornassol. Após verificação deste pH e da presença de precipitado marrom, a amostra foi filtrada a quente em papel de filtro quantitativo faixa branca.

Para potencializar a filtração, foram realizadas três lavagens com água fervente, totalizando 200 mL.

3.10.2 Precipitação do cromo

O extrato resultante do experimento anterior, acondicionado em béquer de 500 mL, foi acrescido de HCl para obtenção de pH em torno de 6, de acordo com a observação com papel de tornassol. Em seguida acrescentou-se 10 mL de H₂O₂ p. a. para obtenção da oxidação de todo Cr⁺³ presente na solução, para Cr⁺⁶, como demonstrado nas reações a seguir:



Quando a solução tornou-se turva devido à presença do Cr⁺⁶, iniciou-se o aquecimento da amostra a 200°C e o gotejamento de BaCl₂ a 10%, num total de 10

mL, até a formação de um precipitado amarelo claro (VOGEL, 1981). Em seguida a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul.

3.10.3 Precipitação do zinco

Para a maioria dos metais pesados os sulfetos precipitados possuem solubilidades inferiores, em solução aquosa, aos respectivos hidróxidos e carbonatos. Isto faz com que o processo de precipitação com sulfetos se torne uma tecnologia atrativa no tratamento de despejos contendo íons metálicos, uma vez que níveis residuais baixíssimos podem ser obtidos. Vários reagentes vêm sendo examinados como agentes de precipitação entre eles o gás sulfídrico (H_2S), o sulfeto de sódio (Na_2S), a tioacetamida (CH_3CSNH_2), o tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) e a tiuréia [$\text{SC}(\text{NH}_2)_2$] (NERBITT; DAVIS, 1994). A presença, ou em alguns casos a adição, de sulfetos em uma solução que contenha metais pesados resulta na rápida formação de sulfetos metálicos, os quais são extremamente estáveis devido à baixa solubilidade apresentada. Dentre os metais pesados, somente o alumínio e o Cr não formam sulfetos insolúveis.

Para a precipitação do Zn, utilizou-se o extrato resultante do experimento anterior após correção para pH 8, com NaOH, medido com papel de tornassol.

Para obtenção do gás sulfídrico (H_2S) foram acondicionadas 2 g de FeS em um tubo de ensaio, acrescentou-se 30 mL de HCl a 25%, em seguida vedando-se o tubo com rolha de borracha perfurada. A mistura foi aquecida a 200°C . Ao se formar, o gás passa através do sistema e atinge o extrato na outra extremidade, como demonstrado na Figura 18. A reação de obtenção do gás sulfídrico é:

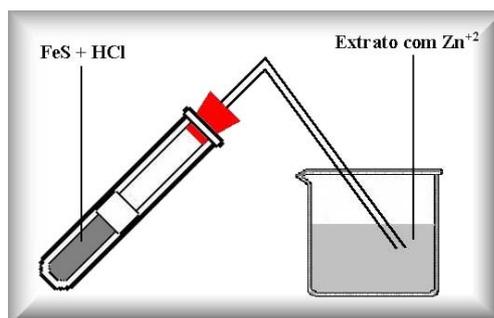


Figura 18: Sistema de obtenção e transporte de H_2S .

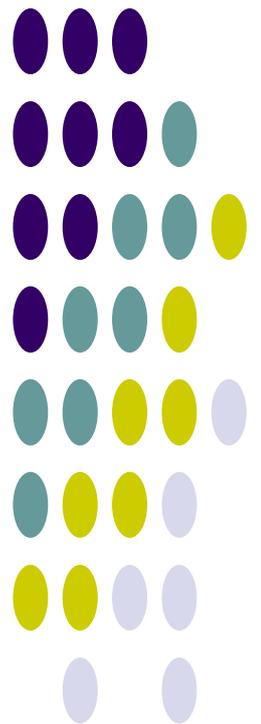
De dois a três minutos após o início do aquecimento, o gás começou a borbulhar na solução e observou-se a formação de precipitado branco (VOGEL, 1981). Em seguida a amostra foi filtrada em papel de filtro quantitativo faixa azul.

O Zn forma somente uma série de sais, estes contêm o cátion zinco (II), derivado do óxido de zinco (ZnO).

3.11 ANÁLISE FINAL

Após a remoção dos metais e neutralização do pH, a amostra final foi analisada em espectrômetro de absorção atômica em chama, visando analisar se o Zn e o Cr foram totalmente extraídos ou se o percentual ainda existente está de acordo com a legislação vigente para reuso do efluente na própria indústria.

4 RESULTADOS



4 RESULTADOS

4.1 ESTUDO COM OS ÁCIDOS SULFÚRICO E CLORÍDRICO

O ácido normalmente citado como sendo usado para promover a extração de metais é o H_2SO_4 (LIU *et al.*, 1997) por ser mais barato. Contudo, é recomendável o uso do HCl ao invés do H_2SO_4 para reduzir a produção de ácido sulfídrico, que é extremamente tóxico.

Ao introduzir HCl no processo, adiciona-se um íon estável Cl^- , reduzindo a possibilidade de ocorrência de reações laterais. Portanto, a proposta de uso deste ácido ao invés do H_2SO_4 reside no fato de o sulfato apresentar alto potencial de se reduzir a sulfeto e a adição de H_2SO_4 aumenta essa possibilidade, sobretudo a partir do ponto de equivalência (KOLTHOFF *et al.*, 1969). Portanto, o H_2SO_4 só deve ser utilizado para fins de tratamento se o seu rendimento for muito superior a outros reagentes.

4.1.1 Caracterização do resíduo

A composição química do resíduo galvânico antes e após o tratamento já otimizado é mostrada no Quadro 14. Pode-se observar que os elementos que apresentam maiores teores são Zn e Cr, decorrentes do processo de eletrodeposição além do Fe originado da preparação das peças (decapagem) e do tratamento dos efluentes. Nesse contexto, o elevado teor destes elementos gera uma grande preocupação quanto ao destino final do lodo, em aterros de resíduos industriais ou incineração, o que é bastante questionável quando se tratam de doses maiores, incompatíveis com a saúde pública, de acordo com a NBR 10004 (ABNT, 2004).

Quadro 14: Composição química antes e após o tratamento com HCl (mg/g).

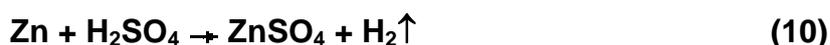
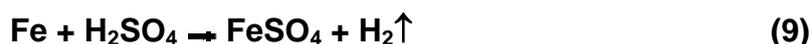
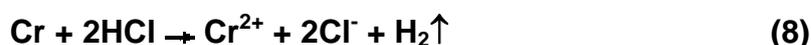
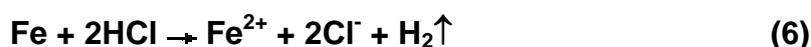
Metal	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Zn
Antes	329,30	188,20	2860	118,70	99,90	1851,20
Depois*	105,35	16,60	1383	13,62	46,36	570,15

* Metais residuais não extraídos.

4.1.2 Planejamento fatorial

O planejamento fatorial teve como finalidade encontrar as melhores condições de descontaminação por Zn e Cr do resíduo, avaliando o grau de risco destes metais e sua utilidade após extração.

Os sais de Fe, Zn e Cr são solúveis em HCl concentrado (Quadro 15) ou diluído e H₂SO₄ (Quadro 16) formando sais e liberando hidrogênio, de acordo com as reações abaixo (VOGEL, 1981):



O Cr²⁺, na presença de oxigênio atmosférico, é parcial ou completamente oxidado ao estado trivalente, conforme a reação que segue:



Quadro 15: Caracterização do HCl.

Marca	Pureza (%)	Densidade (g/mL)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
Merck	37	1,15	36,46	-20°	110°C	Completa

Quadro 16: Caracterização do H₂SO₄.

Marca	Pureza (%)	Densidade (g/mL)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
Merck	96	1,83	98,08	10°	290°C	Solúvel com liberação de calor

4.1.3 Extração de zinco e cromo

O Quadro 17 demonstra os resultados obtidos através da metodologia proposta.

Quadro 17: Resultados da extração de Zn e Cr.

Experimento	Zinco		Cromo	
	mg/g	% extração	mg/g	% extração
1	456,32	24,65	106,10	56,38
2	441,60	23,87	103,34	54,91
3	255,04	13,78	21,20	11,25
4	1098,04	59,31	148,8	79,05
5	867,80	46,88	106,82	56,76
6	319,28	17,25	91,42	48,57
7	173,76	9,39	66,86	35,51
8	272,88	14,73	140,68	74,74
9	374,96	20,24	130,68	69,44
10	441,92	23,86	108,32	57,55
11	328,40	17,74	17,15	9,10
12	418,16	22,59	115,92	61,58
13	206,56	11,16	103,82	55,15
14	194,64	10,50	87,06	46,26
15	237,44	12,83	74,48	39,56
16	315,12	17,01	121,20	64,40
17	376,08	20,31	100,32	53,29
18	394,64	21,32	100,22	53,24
19	351,20	18,96	102,24	54,32
20	323,84	17,48	105,74	56,17
21	320,24	17,30	116,90	62,10
22	244,48	13,21	111,62	59,31

Os dados do Quadro 17 relatam uma variação de 173,76 a 1098,04 mg/g de Zn, indicando uma eficiência de extração de 9,39% a 59,31%; e 21,20 a 148,8 mg/g de Cr, com eficiência de extração de 11,25% a 79,05%.

Analisando-se do ponto de vista de eficiência e tempo de tratamento, a situação representada pelo ensaio 4 (concentração do ácido=30%, tipo e ácido=HCl, volume de ácido=15 mL, tempo de contato=12 h) é a que obteve melhor rendimento na extração de Zn e Cr.

Ao término dos ensaios observou-se que com H₂SO₄ houve formação de um gel de cor esverdeada (Figura 19).



Figura 19: Resíduo após tratamento com ácido sulfúrico.

Já nos ensaios com HCl observou-se a formação de um resíduo de cor marrom e o líquido sobrenadante tornou-se amarelo (Figura 20).

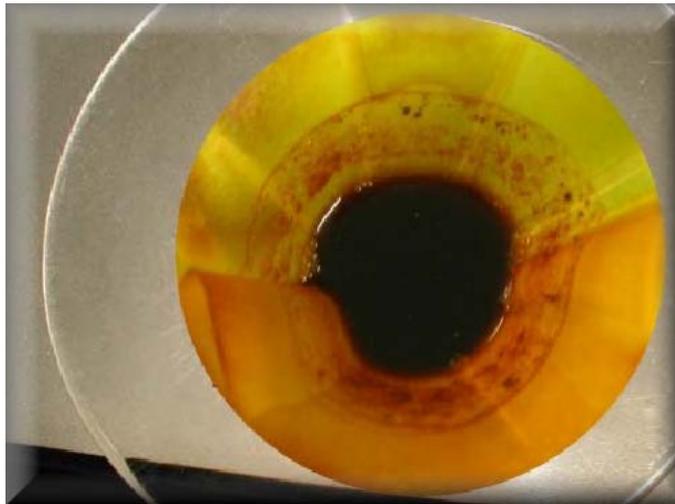


Figura 20: Resíduo após tratamento com ácido clorídrico.

Calculando-se os efeitos do planejamento fatorial para extração de Zn, em um nível de 95% de confiança, conclui-se que serão significativos apenas os efeitos que excederem o produto do t de Student (para 4 graus de liberdade) pelo erro padrão dos efeitos $2,776 \times 1,0 = 2,8$.

Os efeitos das variáveis sobre a eficiência de remoção de Zn, obtidos a partir do planejamento fatorial realizado estão sumarizados no Quadro 18.

Quadro 18: Efeitos do planejamento fatorial para o Zn.

		Estimativa
M	Média global	21,6 ± 0,5
Efeitos principais		
CA	Concentração do ácido (%)	4,1 ± 1,0
TA	Tipo de ácido	-2,1 ± 1,0
VA	Volume de ácido (mL)	-8,3 ± 1,0
T	Tempo de contato (h)	-9,2 ± 1,0
Efeito de interação de dois fatores		
	CA x TA	10,9 ± 1,0
	CA x VA	-9,25 ± 1,0
	CA x T	-1,1 ± 1,0
	TA x VA	-6,66 ± 1,0
	TA x T	2,5 ± 1,0
	VA x T	0,1 ± 1,0
Efeito de interação de três fatores		
123	CA x TA x VA	1,0 ± 1,0
124	CA x TA x T	-9,4 ± 1,0
134	CA x VA x T	8,0 ± 1,0
234	TA x VA x T	9,6 ± 1,0
Efeito de interação de quatro fatores		
	CA x TA x VA x T	0,6 ± 1,0
	t x s	2,8

De acordo com os resultados do Quadro 18, pode-se observar que entre os efeitos principais apenas a **CA** foi significativo. Elevar a **CA** de 10% para 30% provoca um aumento médio de 4% na extração de Zn do resíduo. A mudança no **TA** de H_2SO_4 para HCl não interfere no resultado dos experimentos, no entanto, observa-se que essas duas variáveis interagem de forma sinérgica, ou seja, o aumento simultâneo dos níveis desses dois fatores, isto é, mudar a **CA** de 10% para 30% e **TA** de H_2SO_4 para HCl melhora a extração em média 10,9%.

As variáveis **VA** e **T** agem diminuindo o percentual de extração em aproximadamente 8,3% e 9,3%, respectivamente, quando seus níveis são aumentados. Desta maneira é importante trabalhar com os valores mínimos destas variáveis visto que, além de auxiliar na extração, menos reagente é utilizado e um menor tempo de tratamento é necessário.

Embora a mudança no **TA** isoladamente não favoreça a extração, esta variável interage com a variável **VA** e seus aumentos simultâneos provocam a diminuição da extração em média 6,6%.

A elevação na **CA** passa a ser prejudicial para a extração se acompanhada de aumento no **VA**, pois estes dois fatores agem de forma antagônica, isto é, quando os dois fatores são aumentados simultaneamente, causam uma diminuição de cerca de 9,2% na extração.

Entre os efeitos de três fatores, a interação **CA x TA x T** demonstrou ser significativa visto que, ao aumentar as três variáveis simultaneamente diminui-se a extração em cerca de 9,4%. No entanto, a interação entre **CA x VA x T** ou entre **TA x VA x T** agem aumentando a extração em 8,0% e 9,6% respectivamente, quando todos os fatores são aumentados simultaneamente.

Observando-se os resultados dos ensaios constata-se que na situação ótima, a extração de Zn foi próxima a 60% (Figura 21).

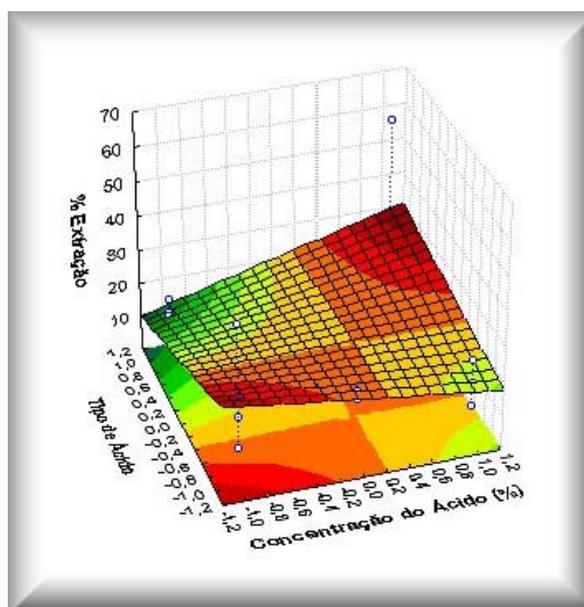


Figura 21: Superfície de resposta para o Zn.

Calculando-se os efeitos do planejamento fatorial para extração de Cr, em um nível de 95% de confiança, conclui-se que serão significativos apenas os efeitos que excederem o produto do t de Student (para 4 graus de liberdade) pelo erro padrão dos efeitos $2,776 \times 1,07 = 3,0$.

Os efeitos das variáveis sobre a eficiência de remoção de Cr, obtidos a partir do planejamento fatorial realizado, estão sumarizados no Quadro 19.

Quadro 19: Efeitos do planejamento fatorial para o Cr.

		Estimativa
M	Média global	51,2 ± 0,5
Efeitos principais		
CA	Concentração do ácido (%)	19,2 ± 1,1
TA	Tipo de ácido	-4,7 ± 1,1
VA	Volume de ácido (mL)	2,6 ± 1,1
T	Tempo de contato	-1,8 ± 1,1
Efeito de interação de dois fatores		
	CA x TA	26,7 ± 1,1
	CA x VA	-7,5 ± 1,1
	CA x T	-5,0 ± 1,1
	TA x VA	10,6 ± 1,1
	TA x T	-4,7 ± 1,1
	VA x T	-0,8 ± 1,1
Efeito de interação de três fatores		
123	CA x TA x VA	-6,6 ± 1,1
124	CA x TA x T	-2,3 ± 1,1
134	CA x VA x T	-1,3 ± 1,1
234	TA x VA x T	4,1 ± 1,1
Efeito de interação de quatro fatores		
	CA x TA x VA x T	1,3 ± 1,1
	t x s	3,0

De acordo com os resultados do Quadro 19, pode-se observar que entre os efeitos principais apenas a **CA** e o **TA** foram significativos. Elevar a **CA** isoladamente provoca um aumento médio de 19,2% da extração do Cr do resíduo. A mudança no **TA** diminui em cerca de 4,7% a extração.

A interação entre as variáveis **CA** e **TA** age aumentando o percentual de extração em aproximadamente 26,7%, quando seus níveis são aumentados simultaneamente. No entanto, quando a variável **CA** aumenta simultaneamente com **VA** ou **T**, diminui a extração em cerca de 7,5% e 5,0% respectivamente.

Já a variável **TA** pode apresentar dois comportamentos distintos. Quando aumenta simultaneamente com **VA**, a extração de Cr é elevada em aproximadamente 10,6%. Por outro lado, quando **TA** aumenta juntamente com **T**, a extração é prejudicada em torno de 4,7%.

A interação **TA x VA** demonstrou ser significativa em diversos aspectos. Quando seu aumento ocorre simultaneamente ao aumento de **CA**, há uma diminuição na extração em 6,6%. Quando o aumento é simultâneo à mudança no **T**, ocorre um aumento na extração em cerca de 4,1%.

Observando-se os resultados dos ensaios constata-se que na situação ótima, a extração de Cr foi próxima a 80% (Figura 22).

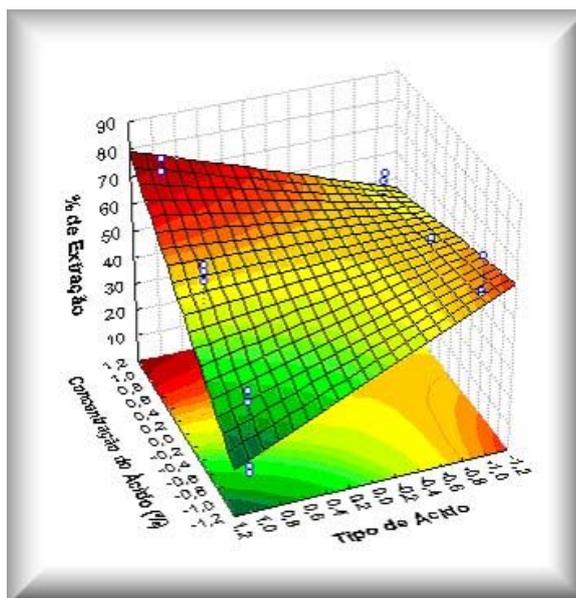


Figura 22: Superfície de resposta para o Cr.

4.2 OTIMIZAÇÃO DA EXTRAÇÃO

Após a otimização da metodologia, com auxílio da análise estatística, foi alcançado um percentual de extração de 69,20% de Zn e 92,24% de Cr obtendo-se, no resíduo, a composição química exposta no Quadro 20:

Quadro 20: Metais residuais após otimização (mg/g).

Tratamento	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Zn
4	137,34	39,4	1593,6	28,63	54,01	753,16
Otimização	105,35	16,6	1383	13,62	46,36	570,15

Foi possível constatar, com a aplicação do tratamento com 15 mL de HCl 35% por 12 h, uma melhora significativa na extração dos metais, tornando esta a metodologia ideal para aplicação na indústria, a fim de extrair o Fe, o Zn e o Cr para

posterior precipitação, ou mesmo crescer diretamente no efluente contendo estes metais, quando o mesmo for segregado logo após o processo.

4.3 DIGESTÃO TOTAL DO RESÍDUO

O Zn e o Cr quando presentes em lodo galvânico, são facilmente dissolvidos em ácidos minerais, como por exemplo, HCl e H₂SO₄, mas não em água régia fria ou HNO₃, mesmo diluído ou concentrado. Em temperaturas elevadas o Cr se une ao boro, ao carbono, ao enxofre, aos halogênios, ao nitrogênio, ao oxigênio e ao silício. À temperaturas baixas é bastante resistente (OHLWEILER, 1973).

Nesta pesquisa, os ácidos utilizados para a dissolução total do resíduo mostraram-se ineficazes dos pontos de vista custo e benefício já que não foram capazes de degradar todo o material mesmo após várias horas de aquecimento contínuo, como mostra a Figura 23.

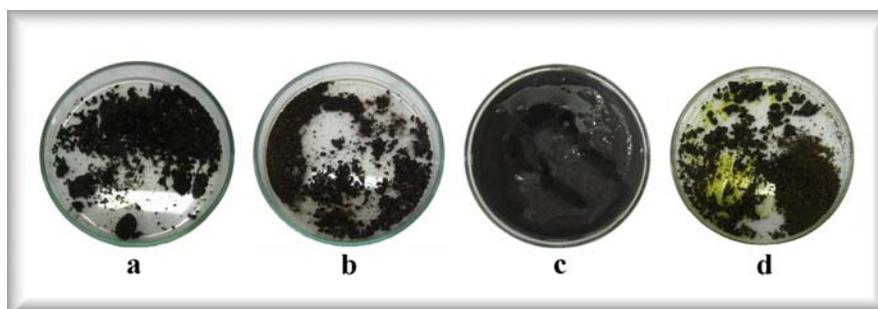


Figura 23: Digestão do resíduo (a. ácido clorídrico, b. ácido nítrico, c. ácido sulfúrico, d. água régia).

4.4 SEPARAÇÃO DOS CONSTITUINTES

A análise do resíduo resultante do tratamento com 15 mL de HCl a 35% por 12 h, demonstrou que o ácido a frio, mesmo após a otimização, não foi capaz de extrair todos os metais mas, apesar de não ter havido um rendimento de 100% no tratamento, pode-se observar que os resultados obtidos dos metais no resíduo final estão abaixo das considerações da CETESB (ver 3.4.1) em que os metais presentes nos solos do Estado de São Paulo estão enquadrados em referência de qualidade, prevenção e intervenção estando este resíduo, portanto, enquadrado abaixo do nível

de qualidade. Aqui não se considera o teor de Fe, uma vez que o mesmo não é considerado um metal pesado.

O filtrado proveniente do tratamento otimizado foi submetido à separação dos metais constituintes através de precipitação, que é provavelmente o método prático mais usado em Química Analítica. A ocorrência de um precipitado, como resultado da adição de um determinado reagente pode ser utilizada como teste ou para recuperação de um íon específico. Em tais casos, basta verificar se o precipitado formado apresentou uma coloração correta e aspecto geral previsto. Alguns íons permanecem dissolvidos, enquanto outros serão encontrados no precipitado.

4.4.1 Precipitação do ferro

O NaOH é um sólido deliqüescente, branco translúcido, sem odor, solúvel em água e etanol, mas insolúvel em éter. É fortemente alcalino e encontra muitas aplicações, especialmente no tratamento de despejos para a remoção de metais pesados e de acidez. As soluções de NaOH são extremamente corrosivas para os tecidos do corpo e são particularmente perigosas para os olhos. Suas características principais estão descritas no Quadro 21.

Quadro 21: Caracterização do NaOH.

Marca	Pureza (%)	Densidade (g/cm ³)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água (100 mL)
Vetec	97	1,520	40	318°	1390°	Completa

Ao introduzir-se o NaOH observou-se, a partir de pH 6, a formação de um precipitado amorfo e coaguloso de coloração marrom (Figura 24). Ao alcançar o pH alcalino, em torno de 11, a amostra estava saturada deste precipitado, na forma de coágulos aglomerados. De acordo com a com a Equação 13 verificou-se que se tratava do Fe recuperado na forma de hidróxido de ferro III [Fe(OH)₃].





Figura 24: Ferro recuperado.

O produto de solubilidade do $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ é tão reduzido ($3,8 \times 10^{-38}$), que ocorre a precipitação completa, mesmo na presença de vários tipos de sais, como os de sódio, por exemplo, sendo também insolúvel em excesso de reagente.

4.4.2 Precipitação do cromo

Tradicionalmente, a recuperação dos sais de Cr residuais dos banhos galvânicos é realizada pela sua precipitação sob a forma de hidróxido de cromo III com posterior sedimentação do precipitado formado. No entanto, outros reagentes têm sido utilizados com sucesso, para obtenção de sais de Cr estáveis, na forma de cromatos.

Os cromatos metálicos são usualmente coloridos, produzindo soluções amarelas quando adiciona-se água, sendo a maioria dos compostos insolúvel.

O BaCl_2 é um pó branco e inodoro, que pode ser utilizado nas reações de precipitação de Cr. Constitui um reagente danoso se for aspirado ou inalado, podendo causar irritação à pele, olhos e trato respiratório. Suas características principais estão descritas no Quadro 22.

Quadro 22: Caracterização do BaCl_2 .

Marca	Pureza (%)	Densidade (g/cm^3)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão ($^\circ\text{C}$)	Ponto de ebulição ($^\circ\text{C}$)	Solubilidade em água (100 mL)
Quimex	99	3,9	244,28	963 $^\circ$	1560 $^\circ$	Completa

De acordo com a Equação 14 verificou-se que o precipitado amarelo claro formado (Figura 25) tratava-se do Cr recuperado na forma de cromato de bário (BaCrO_4).

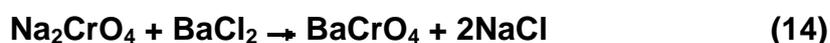
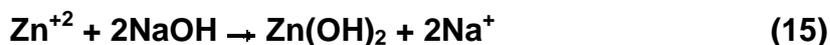


Figura 25: Cromo recuperado.

4.4.3 Precipitação do zinco

Na primeira etapa do experimento, quando se adicionou a solução de NaOH , houve a precipitação de hidróxido de zinco $[\text{Zn}(\text{OH})_2]$, um precipitado branco gelatinoso, mas que neste experimento encontrou-se mascarado pela presença dos sais de Fe. Este precipitado é solúvel em excesso de reagente, como mostrado nas Equações 15 e 16, na forma de zincato de sódio. Por conta disto, o Zn ficou novamente disponível na solução, podendo ser removido com H_2S .



O H_2S é um gás incolor, altamente tóxico, inflamável à pressão e temperatura ambiente. Possui odor de ovo podre e é muito solúvel em água fria, mas a solução decompõe-se lentamente, depositando enxofre. Ele comporta-se como agente redutor, porque sua oxidação a enxofre elementar tem um potencial de oxidação apenas ligeiramente mais negativo que o par H_2/H^+ . Suas características principais estão descritas no Quadro 23.

Quadro 23: Caracterização do H₂S.

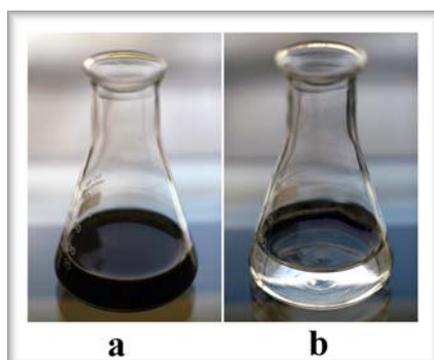
Pureza (%)	Densidade (Kg/m ³)	Peso Molecular (g/mol)	Ponto de Fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Solubilidade em água
98	1,46	34,08	-86°	-60,2°	Baixa

Portanto, de acordo com a reação química envolvida (Equação 17), verificou-se que o precipitado branco formado (Figura 26) tratava-se do Zn recuperado na forma de sulfeto de zinco (ZnS).

**Figura 26:** Zinco recuperado.

4.5 ANÁLISE FINAL

A análise do efluente final obtido após a precipitação dos metais (Figura 27b), comprovou a eficácia da metodologia visto que não foram detectadas as presenças de Zn, Cr e Fe, ou seja, este efluente é passível de reutilização para fins não potáveis.

**Figura 27:** Amostras (a) antes e (b) após a precipitação dos metais.

4.6 PROPOSTA DE GERENCIAMENTO DOS EFLUENTES GALVÂNICOS

Tradicionalmente, todo o efluente líquido industrial, após tratamento, é enviado a um corpo receptor, normalmente um rio ou córrego próximo. O lodo decantado é enviado aos leitos de secagem e posteriormente incinerado ou depositado em aterros industriais.

A incineração diminui o volume de resíduos sólidos em cerca de 90% e o peso a 15% (KOSSON *et al.*, 1996; RAMEH *et al.*, 1981), sendo essa uma das mais importantes vantagens; porém, apresenta a desvantagem de concentrar o nível de metais pesados e outros compostos nas cinzas e fumaças derivadas do processo, que serão depositados em aterro.

A presença de íons metálicos em solo e sedimentos de fundo pode representar um grande potencial poluidor, uma vez que, dependendo das características químicas e físico-químicas do ambiente, podem ser liberados ao ambiente aquático e, desta forma, transformar-se em ameaça à qualidade da água.

4.6.1 Segregação dos efluentes

Na indústria galvânica, quando as peças são submetidas à imersão de banhos, arrastam determinado volume do banho para a operação de enxágüe subsequente. O arraste corresponde ao volume de solução transportado na superfície das peças entre um processo e outro. Esse arraste tem como conseqüências a perda de reativos e a contaminação do solo e dos banhos seguintes. Estas conseqüências podem causar a necessidade de descarte do banho concentrado contaminado, trazendo um grande impacto na unidade de tratamento de efluentes. A contaminação dos banhos é devido ao fato do arraste causado entre um banho e outro. Este arraste pode ser minimizado aumentando-se o tempo de gotejamento e acoplado-se calhas entre os tanques e nas laterais.

Já os resíduos líquidos inerentes ao processo, deverão ser segregados de acordo com sua classificação ou características químicas, separadamente dos coletores pluviais, através de canaletas ou tubulações para os tanques de acúmulo (concentração). Convém que estes tanques sejam dimensionados com um volume que atenda à vazão diária de descarte de cada efluente, para garantir a execução de

manutenção de equipamentos ou outra eventualidade na operação da estação de tratamento de efluentes.

Os despejos provenientes do setor de galvanoplastia poderão ser segregados da seguinte forma:

- Despejos contendo óleo solúvel e ferro;
- Despejos ácidos e alcalinos (tanque de neutralização);
- Despejos contendo zinco;
- Despejos contendo cromo.

Na elaboração de um projeto para segregar os efluentes, é importante o levantamento de todas as informações sobre a seqüência ou processo de tratamento superficial envolvido. Devem-se elaborar tabelas e fluxogramas da seqüência, com dados sobre os volumes dos tanques, regime de vazão, freqüência de descarga dos concentrados e informações qualitativas sobre a formulação básica do banho.

Além das possíveis segregações, deve ser levada em consideração a possibilidade de redução das vazões dos despejos mediante aplicação de técnicas de minimização de águas de lavagem.

Como mostra a Figura 28, o tanque contendo despejos com óleo e Fe será acrescido apenas de NaOH, conforme a metodologia descrita neste trabalho, para precipitação do ferro, que tende a agregar o óleo. Já o tanque contendo apenas despejos ácidos e alcalinos receberá um tratamento de neutralização de acordo com o pH obtido, que poderá ser feito com NaOH ou HCl, reagentes já utilizados nos tratamentos. Os despejos contendo Zn serão acrescidos apenas de H₂S para precipitação do metal. Os despejos contendo Cr, talvez os mais preocupantes, serão acrescidos de H₂O₂ para oxidação do Cr e, em seguida, o metal será precipitado com BaCrO₄ para posterior reutilização.

As águas resultantes destes quatro tratamentos serão armazenadas, em um tanque de maior capacidade, para reutilização.

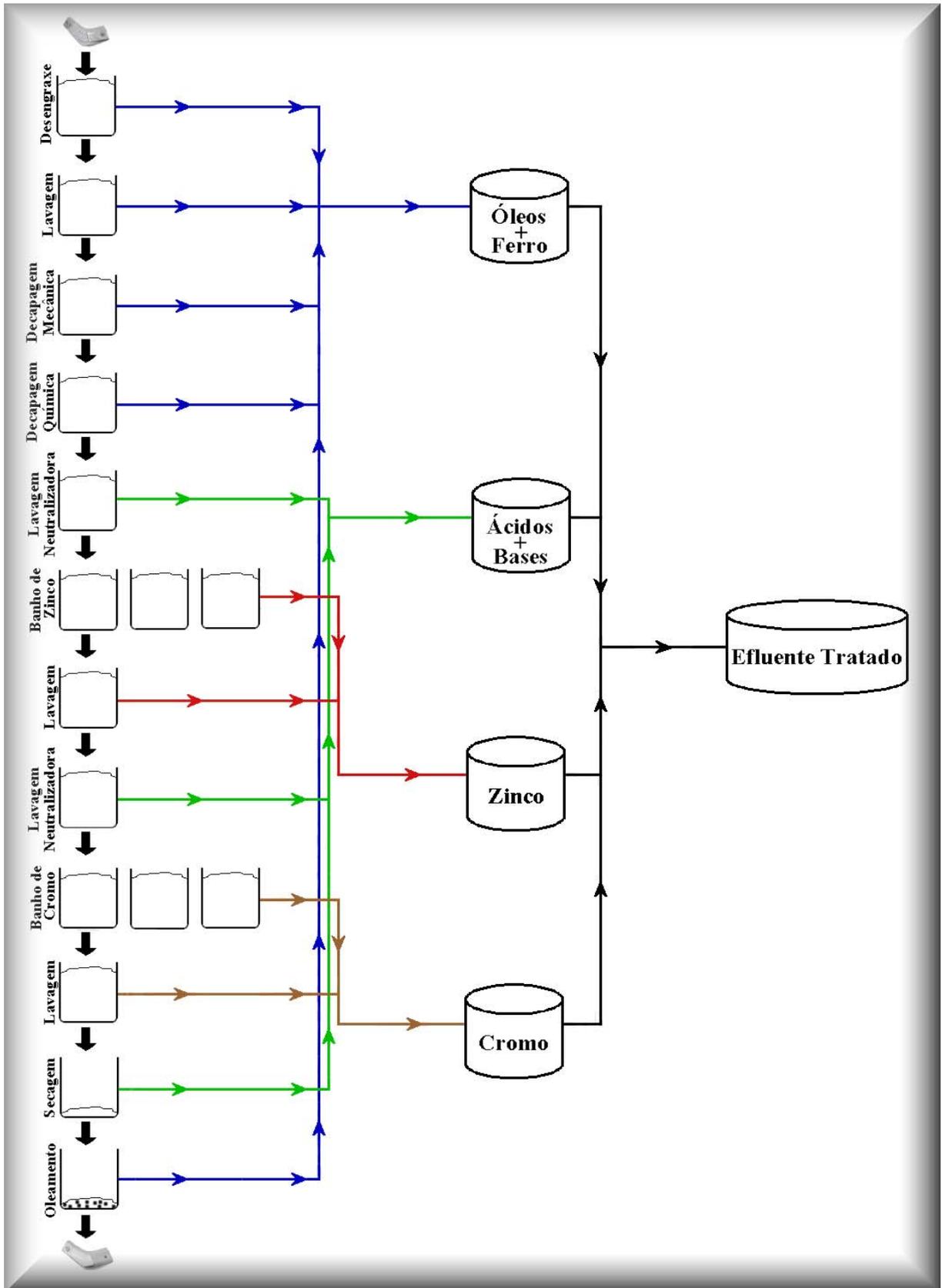


Figura 28: Estação de tratamento com segregação de efluentes.

Os efluentes segregados necessitam, muitas vezes, de um sistema de equalização antes de serem submetidos ao tratamento. Este procedimento proporciona um ganho de consistência ou parcial estabilidade em suas características físico-químicas principais, facilitando desta forma os resultados do tratamento. Grandes variações dificultam a operação da instalação de tratamento, pois as oscilações bruscas das características físico-químicas dos resíduos líquidos causam o desbalanceamento dos sistemas de dosagem de reagentes ocasionado dificuldades na operação da unidade e padronização dos resultados finais (PERNAMBUCO, 2001).

4.6.2 Aplicação dos materiais segregados

A solução dos problemas ambientais, ou sua minimização exigem uma nova atitude por parte dos empresários e administradores, que devem passar a considerar o meio ambiente em suas decisões e adotar concepções administrativas e tecnológicas que contribuam para ampliar a capacidade de suporte do planeta.

Uma empresa que visa adotar uma política de Gerenciamento de Resíduos deve se antecipar aos problemas ambientais e planejar sua capacidade de resolução dos problemas. As estratégias ambientais podem ser direcionadas aos processos e aos produtos.

A aplicação de tecnologias apropriadas e ecologicamente corretas que visam uma redução da utilização de recursos naturais, de desperdício, da geração de resíduos e poluição, é uma ação de prioridade mundial. A produção eficaz e a poluição zero advinda desta é o desafio inerente às estratégias de produção mais limpa, cujo objetivo principal é evitar a geração de resíduos e emissões, a partir de um enfoque preventivo.

4.6.2.1 Sais de ferro, zinco e cromo

Com o avanço das pesquisas está sendo possível a incorporação de resíduos de diferentes composições químicas, tais como resíduos das indústrias siderúrgicas, borra de cobalto, cromo, níquel ou zinco, lodos de estações de tratamento, etc. Tais resíduos possuem em sua composição determinados elementos de significativa importância para a composição de pigmentos, obtendo-se uma ampla variedade de

cores apreciadas pelo mercado de pigmentos inorgânicos utilizados na decoração de peças cerâmicas. Para sua incorporação na formulação, composta por óxidos, sulfetos, silicatos, sulfatos ou carbonatos de metais, é empregado um processo de reação no estado sólido em alta temperatura, o que torna os metais inertes. Conforme mostra o Quadro 24, as misturas de pigmentos e substratos consistem em partículas não uniformes ou multicomponentes com percentuais variados (MILANEZ *et al.*, 2005).

Quadro 24: Quantificação dos elementos majoritários.

Elemento	Quantidade (%)
Cromo	2,93
Ferro	20,25
Zinco	9,88

A fabricação de pigmentos cerâmicos é uma aplicação nobre e o custo relativamente alto desse tipo de processo seria em parte compensado pelo alto valor agregado do produto final e pelo baixo custo da matéria-prima, sem falar da economia que se faz devido à eliminação da necessidade de armazenamento e descarte desse resíduo em áreas específicas.

O Cr por si só já possui acentuado uso no processo de formação de tintas e pigmentos com alta estabilidade térmica e química. Shreve e Brink (1997) relatam que o metal aparece na indústria de tintas e correlatos sob a forma dos compostos apresentados no Quadro 25.

Quadro 25: Pigmentos crômicos.

Pigmento	Produto (s) base
Alaranjado	Cromato de chumbo básico
Amarelo	Bário, cromato de chumbo, estrôncio e zinco
Metálico	Cromato de zinco, óxido de cromo e verde de cromo,
Verde	Bário e cromato de potássio

Outra aplicação viável econômica e ecologicamente para os metais recuperados com auxílio de reagentes ácidos é como componente no desenvolvimento de sistemas de ligas de Zn com metais do oitavo grupo, tais como: ZnCu, ZnFe, ZnNi; e ultimamente se incluem combinações de ligas Zn-Cu-Cr e Zn-Fe-Mn para muitas indústrias, especialmente automobilística e de construção.

Conseqüentemente, nos últimos 20 anos, estas indústrias começaram a procurar um processo alternativo. Os resultados foram os sistemas de ligas que apresentam propriedades superiores no que diz respeito a resistência à corrosão, resistência mecânica e propriedades elétricas, além de custo adequado e não serem tão restritivas quanto à pureza da matéria-prima (KALANTARY, 1994; KAUTEK *et al.*, 1994), ou seja, cristais de metais recuperados podem ser utilizados sem prejuízos à proteção final da peça.

Além disto, a produção brasileira de aço bruto hoje está muito próxima de 30 milhões de toneladas anuais e os aços inoxidáveis são ligas contendo ferro, carbono em baixos teores, cromo e níquel, podendo, ainda, conter outros elementos como o molibdênio, nióbio, titânio e nitrogênio dependendo da aplicação. Nolasco Sobrinho *et al.* (2003) verificaram que resíduos com teores de 20 a 25% de Fe e 7 a 16% de Cr podem ser incorporados ao aço na forma de briquetes cilíndricos, reduzindo assim o custo das matérias-primas e evitando exploração de recursos naturais.

4.6.2.2 Efluente tratado

O reuso de águas residuárias não é um conceito novo e tem sido praticado em todo o mundo desde há muitos anos, pois reduz a demanda sobre os mananciais de água devido à substituição da água potável por uma água de qualidade inferior para atendimento das finalidades que podem prescindir de água dentro dos padrões de potabilidade.

Se o processo de tratamento promover a eliminação dos contaminantes de interesse, pode-se obter um efluente tratado com características equivalentes à água que alimenta toda a unidade industrial. Isto possibilitaria o reuso de todo o efluente tratado, sendo necessário repor no sistema apenas as perdas de água que ocorrem no processo e a quantidade que é descartada juntamente com o efluente da unidade de tratamento.

Um sistema de gestão de recursos hídricos eficaz pode ajudar uma empresa a gerenciar, medir e melhorar os aspectos ambientais de suas operações. Pode levar a uma conformidade mais eficiente com os requisitos ambientais obrigatórios e voluntários, auxiliando numa mudança cultural, à medida que práticas gerenciais forem sendo incorporadas nas operações gerais do negócio.

Na indústria galvânica, as etapas de lavagem são as que mais consomem água em todo o processo. O volume utilizado somente nos processos de desengraxe e limpeza das peças (pré-tratamento) contabiliza aproximadamente 168 m³ semanais em empresas de médio porte. Utilizando-se 100% de águas de descarte pode-se diminuir o consumo de novos banhos em 86,63%, valor referente às etapas de tamboreamento, 1ª e 2ª lavagens (TIBOR; FELDMAN, 1996).

Os principais usos que a indústria galvânica pode dar aos efluentes tratados estão descritos no Quadro 26:

Quadro 26: Exemplos de reuso de efluentes tratados para a indústria galvânica.

Tipo de Uso	Exemplo
Usos industriais	Refrigeração, alimentação de caldeiras, lavagem de gases, água de processamento.
Usos urbanos não-potáveis	Irrigação paisagística, combate ao fogo, descarga de vasos sanitários, sistemas de ar condicionado, lavagem de veículos, lavagem do piso da fábrica.

4.6.3 Lodo final

Nos últimos anos, a utilização de resíduos industriais como aditivos na fabricação de produtos cerâmicos como tijolos, blocos cerâmicos, lajotas e telhas vem despertando um crescente interesse nos pesquisadores e está se tornando prática comum.

A literatura recente tem referências a vários trabalhos descrevendo o estudo dos efeitos da adição de alguns rejeitos industriais (como borras e lodos) a massas argilosas. Os resultados mostram que a heterogeneidade dos produtos cerâmicos tradicionais permite a incorporação de uma quantidade razoável desses rejeitos sem prejuízo das propriedades dos produtos finais e com o alívio muito bem-vindo das preocupações com o descarte dos rejeitos. Mesmo quando as quantidades adicionadas são pequenas, a grande quantidade de produtos cerâmicos fabricados traduz-se num consumo significativo de rejeitos. Além disso, atendendo às relativamente elevadas temperaturas de queima (> 1000°C), a incorporação do rejeito na matriz cerâmica é efetiva, o que é particularmente interessante quando se pretende tornar inertes rejeitos perigosos (MONFORT; ENRIQUE, 1996; PEREZ *et al.*, 1996).

Espinosa e Tenório (2000) realizaram seu trabalho com lodo galvânico e os resultados relataram que a incorporação dos metais na massa foi eficiente, pois não apareceram no lixiviado.

Castanho e Ferreira (2001) incorporaram lodos com metais em concentração até 23% com resíduos de vidro e feldspato visando a inertização dos metais pesados. O vidro tem a propriedade de incorporar uma variedade de elementos que tanto podem participar na formação da estrutura do vidro como também serem envolvidos pelo vidro durante o processo de fusão/fabricação.

A CETESB, através da Decisão de Diretoria nº 195-2005-E de 23 de novembro de 2005 abre a possibilidade para aplicação no solo, de resíduos com Zn e Cr que apresentam valores entre 40 e 60 mg.kg⁻¹, isentos de qualquer intervenção e 75 e 300 mg.kg⁻¹, valores estes que indicam a prevenção capaz de sustentar suas funções primárias, protegendo-se os receptores ecológicos e a qualidade das águas subterrâneas. Esta mesma norma cita que estes valores de referência de qualidade definem um solo como limpo ou a qualidade natural da água subterrânea, e deve ser utilizado como referência nas ações de prevenção da poluição do solo e das águas subterrâneas e de controle de áreas contaminadas (SÃO PAULO, 2005).

4.7 VANTAGENS E DESVANTAGENS

4.7.1 Situação dos resíduos galvânicos em Pernambuco

De acordo com o Cadastro Industrial 2006, executado pela FIEPE, o Estado de Pernambuco possui 13 indústrias galvânicas registradas. Este cadastramento está relacionado com a atividade primária da empresa, por conta disto, muitas indústrias não são incluídas nesta lista, visto que, apesar de realizarem eletrodeposição em algum estágio de seu processo, e por conseguinte gerarem lodo galvânico, não têm como atividade principal a galvanização, e sim tipologias como metalurgia básica, fabricação de produtos de metal, fabricação de produtos siderúrgicos, indústria automobilística e de eletrodomésticos, entre outras.

Quando o mesmo levantamento é realizado via CPRH, observa-se que o órgão não dispõe de informações sobre tipologias industriais, já que seu alvo de estudo é a gestão dos resíduos gerados, não havendo um aprofundamento em

relação às etapas realizadas no processo industrial de cada empresa licenciada e/ou fiscalizada.

Observando-se a geração de resíduos através do Inventário de Resíduos Sólidos Industriais (PERNAMBUCO, 2003) e acrescentando-se outras informações da própria CPRH foram localizadas 14 empresas que geram lodos de ETE após tratamento de efluentes dentro da própria indústria, como mostra a Figura 29. Estes lodos são classificados de acordo com a NBR 10.004 (ABNT, 2004) e inventariados para fins de fiscalização por parte do órgão ambiental.

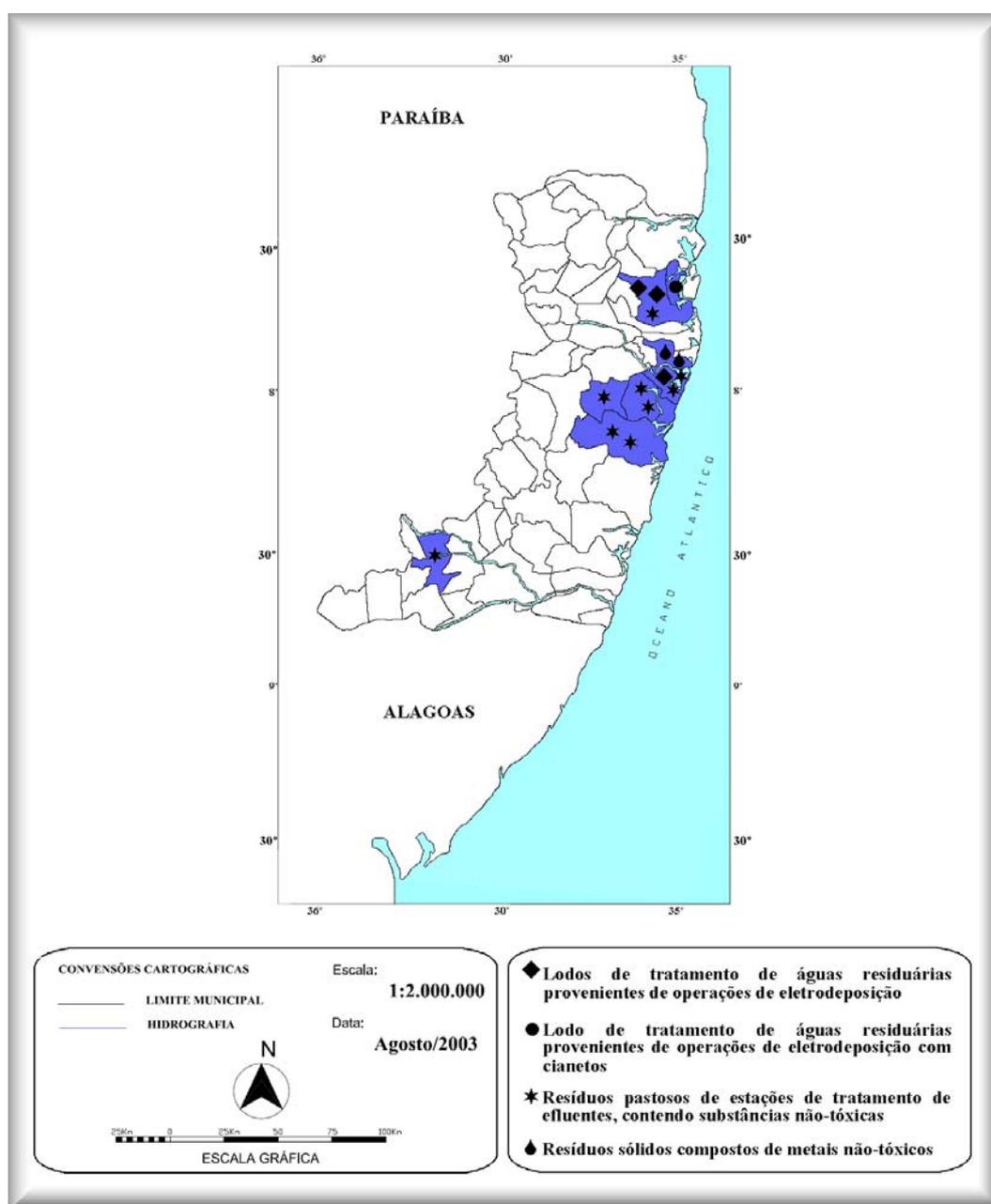


Figura 29: Localização das empresas geradoras de resíduos de ETE de acordo com as Regiões de Desenvolvimento (Mata Norte, Metropolitana e Mata Sul).

As principais características da indústria galvânica do Estado de Pernambuco são: elevado potencial poluidor, em função da geração de efluentes tóxicos e resíduos sólidos contaminados com metais pesados, processo industrial artesanal e ultrapassado, sem licença da CPRH, ausência de mão-de-obra qualificada e pouca consciência com relação à preservação ambiental, empresas familiares com produção no quintal da própria residência, falta de visão empresarial e ambiental dos donos, gerentes e trabalhadores, capacidade financeira limitada (difícil acesso a créditos), ausência de um controle sistemático de qualidade do processo e dos produtos, dificuldade de acesso à informação sobre desenvolvimentos nas áreas tecnológica e ambiental e falta de assessoria e orientações externas (PERNAMBUCO, 2001).

A não observância de medidas de ordem técnica adequadas, permite a emissão de partículas para a atmosfera e o lançamento de efluentes contaminados para os corpos receptores, poluindo a água e o solo do entorno (ARFSTEN *et al.*, 1998). Ao atingir o meio ambiente, os contaminantes liberados irão se dispersar, alcançar os diversos compartimentos naturais e conseqüentemente, atingir o homem de diversas maneiras, como mostram as Figuras 30 e 31.

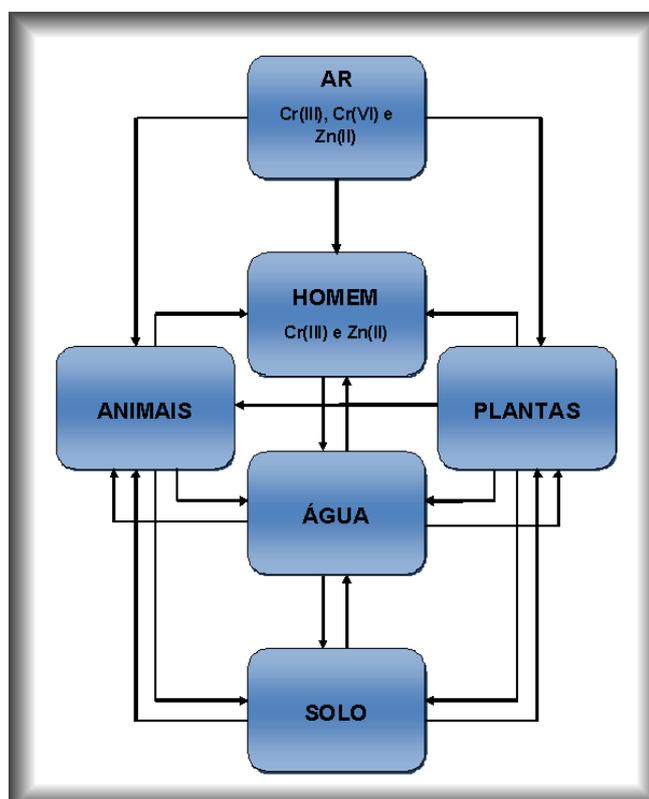


Figura 30: Ciclo do zinco e do cromo x ambiente natural.

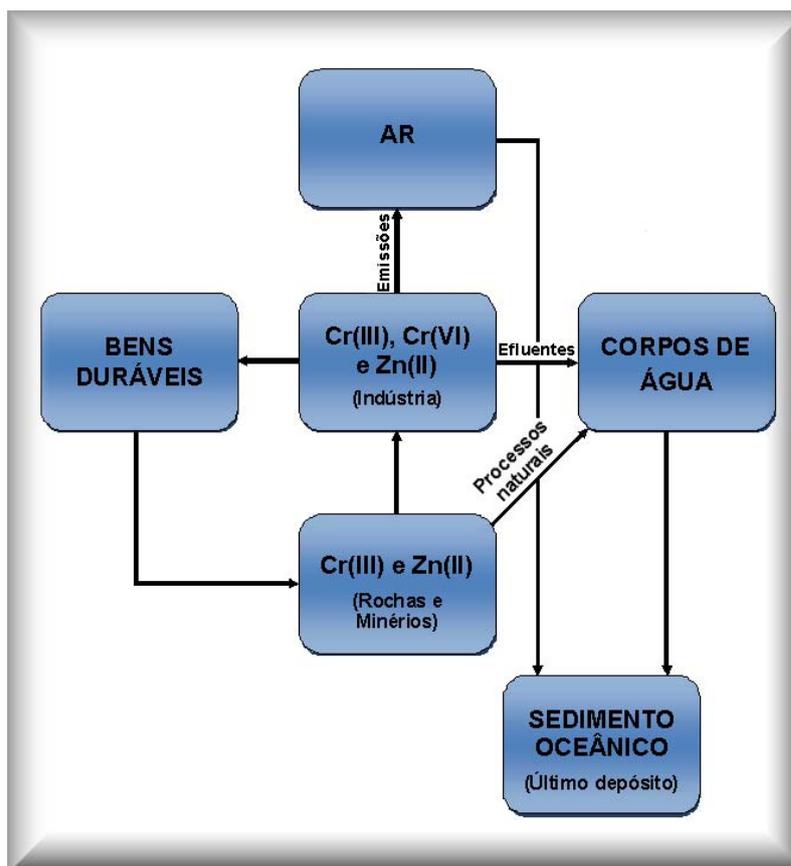


Figura 31: Ciclo do zinco e do cromo x ambiente construído.

Portanto, em se tratando das vantagens e desvantagens no manejo dos resíduos gerados pela indústria galvânica, duas vertentes podem ser abordadas:

4.7.2 Encaminhamento do lodo para aterros

O Inventário Estadual de Resíduos Sólidos Industriais de Pernambuco foi executado pela Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), através do convênio 028/01, firmado entre a União, por intermédio do MMA e do Fundo Nacional do Meio Ambiente (FNMA) e o Estado de Pernambuco, através da Secretaria de Ciência, Tecnologia e Meio Ambiente (SECTMA). O levantamento de dados para a realização do inventário foi realizado durante os meses de setembro de 2002 e agosto de 2003 (PERNAMBUCO, 2003).

Este documentou demonstrou que, em termos de geração total de resíduos perigosos, as indústrias metalúrgicas e de produtos químicos comprometem o meio ambiente, principalmente, pela presença de metais pesados, contribuindo com 64,29% de todo resíduo de Classe I inventariado.

O documento também cita que o Estado produziu, durante o período avaliado, um total de 27,30 t de lodo de tratamento de águas residuárias provenientes de operações de eletrodeposição. A destinação final destes resíduos é variada, podendo ser destinada para a própria indústria (14,33%), através da reciclagem/reutilização, armazenamento em lixão particular, utilização em caldeira ou serem queimados a céu aberto; ter um destino externo (34,55%), quando são reciclados/reutilizados, eliminados na rede de esgoto ou reprocessados; ou não ter destino definido (4,74%).

Segundo Couto (2000), atualmente os resíduos sólidos gerados em processos galvânicos têm como principal destino os aterros Classe I e os efluentes tratados a corpos receptores. Este é também o destino utilizado pela indústria galvânica em estudo.

A principal vantagem do encaminhamento do lodo para aterros sanitários industriais está relacionada a um menor custo, pois utiliza apenas o reagente para a precipitação final dos metais pesados; o leito de secagem do lodo é a céu aberto, sem maiores custos operacionais; e está de acordo com a legislação já que a empresa receptora do lodo é licenciada e os efluentes liberados estão dentro dos padrões permitidos. No entanto, este sistema possui várias desvantagens, como:

- O tratamento físico-químico preliminar permite certa depuração dos efluentes. Contudo, os compostos poluentes não são destruídos, pois estes processos somente promovem uma transferência de fase, no caso dos efluentes do meio aquoso para sólido, persistindo o problema do ponto de vista ambiental;
- Custos de armazenamento e transporte dos resíduos sólidos seja para destiná-los ao aterro ou para tratá-los em outro local;
- Sobrecarga dos aterros que, por circunstâncias diversas – geográficas, geológicas, climáticas, tornam este destino muitas vezes economicamente inviável;
- A desestruturação do aterro industrial pode ocasionar significativos danos para a imagem da indústria, problemas jurídicos, prejuízo econômico - financeiro e, até mesmo, passivos ambientais, visto que quem gera o resíduo torna-se responsável pelo mesmo;

- Riscos de contaminação do solo e do lençol freático se os resíduos sólidos e/ou líquidos forem manipulados de forma errada;
- Desperdício de água que poderia ser reutilizada;
- Maior exploração dos recursos naturais já que não há reciclagem nem dos metais nem da água;
- Custo operacional e de materiais para tratamento posterior do lodo.

4.7.3 Segregação dos efluentes

O processo de segregação de efluentes tem como objetivo a Emissão Zero, aqui recomendada e definida da seguinte forma:

- Nenhum resíduo líquido, nenhum resíduo gasoso, nenhum resíduo sólido;
- Todos os *inputs* serão utilizados na produção;
- Quando ocorrer resíduos estes serão utilizados por outras indústrias, na criação de valor agregado.

Entre as principais vantagens de não haver a mistura dos diferentes efluentes dentro da indústria, com a conseqüente não formação de lodos residuais, e da reciclagem dos metais recuperados logo após o processo, podemos citar:

- A reciclagem e reuso das águas residuárias para fins diversos pode diminuir a demanda de água dos mananciais e minimizar a quantidade de efluentes lançados nas redes públicas de esgotos ou rios. O reuso dessas águas também pode conduzir a uma economia significativa dentro da economia global da empresa;
- No contexto de equilíbrio no consumo e na conservação de recursos minerais, energéticos e ambientais, a reciclagem dos metais exerce um importante papel na economia de jazidas escassas de matéria-prima bruta, na diminuição da poluição indiscriminada e no racionamento de energia, transformando uma fonte importante de despesas em uma fonte de faturamento ou, pelo menos, de redução das despesas de deposição;
- Agrega valor econômico aos resíduos, que poderão ser utilizados na própria indústria ou ser revendidos como matéria-prima para outras;

- Melhoria da imagem institucional já que a indústria não libera resíduos no meio ambiente e das relações com autoridades públicas, comunidade e grupos ambientalistas ativistas;
- Acesso assegurado aos mercados externos;
- Maior facilidade para cumprir os padrões ambientais.

Já as desvantagens desta metodologia incluem algumas limitações como custo, operação laboriosa e risco para os trabalhadores que irão manipular os reagentes. Esta última pode ser descartada na presença de um treinamento adequado de segurança com substâncias químicas.

4.8 ESTIMATIVA DE CUSTOS

A opção por uma determinada técnica de tratamento ou por uma combinação entre duas ou mais técnicas é o que define um sistema de tratamento, e deve fundar-se no conhecimento do potencial de cada técnica e dos mecanismos envolvidos na redução do contaminante de interesse (MIERZWA; HESPANHOL, 2005). Na indústria galvânica estudada, as tecnologias para o tratamento dos efluentes líquidos contendo metais baseiam-se em métodos físicos, químicos e físico-químicos convencionais, como a utilização da técnica de coagulação, seguida por uma etapa de floculação e sedimentação e/ou de filtração e posterior disposição dos lodos gerados.

A coagulação separa sólidos em suspensão, sempre que a taxa de subsistência for muito baixa para promover uma clarificação efetiva da água. Esse é o caso das partículas em suspensão fina, em estado coloidal ou em solução, as quais permanecem em suspensão pelo fato de terem cargas elétricas em suas superfícies, já que a força de repulsão criada entre as cargas de mesmo sinal impede a aproximação, colisão e formação de flocos. Este processo tem como principal objetivo neutralizar as cargas elétricas das partículas em suspensão, por meio da adição de compostos químicos com cargas positivas, como sais de ferro, sais de alumínio e polímeros (NALCO, 1988).

O processo de floculação promove o contato entre as partículas desestabilizadas, de modo a possibilitar uma agregação em flocos maiores e mais

densos. A sedimentação ou decantação é a etapa subsequente, e tem por objetivo separar da água os flocos formados na etapa anterior. Esta separação é resultado da ação da gravidade e inércia sobre os flocos e a água (KIANG; METRY, 1982). Após este tratamento, ainda pode ser que o efluente precise passar por um processo adicional de tratamento como, por exemplo, a neutralização, já que, na maioria dos casos, o processo eleva o pH do efluente para valores acima de 9 (MIERZWA; HESPANHOL, 2005).

Os custos dos reagentes utilizados atualmente na indústria galvânica estudada estão dispostos no Quadro 27.

Quadro 27: Reagentes utilizados no tratamento dos efluentes galvânicos.

Finalidade	Reagente	Marca	Concentração (v/v)	Quantidade	Preço (R\$)
Coagulação	Cloreto férrico	Nheel	38%	1 L	0,71
Floculação	Betzdeaborn F13	Anidrol	-	1 Kg	78,00
Neutralização	Ácido clorídrico	Comercial	35%	1 L	2,50

Visto que, para 1 L de efluente são necessários em torno de 1 L do coagulante Cloreto férrico (FeCl_3) a 38% e 150 mL do floculante Betzdeaborn F13, observa-se que o tratamento aplicado atualmente despense em torno de R\$12,05 por litro de efluente tratado, sem contar com o acréscimo do neutralizador, que será administrado de acordo com o pH do efluente após a floculação.

Este tratamento gera o lodo galvânico, que contém mais de 90% de água e metais pesados. Este material passa por um processo de desidratação, pelo qual a concentração de sólidos pode aumentar para, aproximadamente 65%.

Em seguida o material é acondicionado em bombonas e transportado para o Distrito Industrial de Marechal Deodoro, onde se localiza a Companhia Alagoas Industrial (CINAL), empresa licenciada pelo órgão do Meio Ambiente do Estado de Alagoas e pelo Instituto do Meio Ambiente do Estado de Alagoas (IMA/AL), bem como é uma das duas empresas de Alagoas certificadas em conformidade com a Norma ISO 14.001, que trata dos Sistemas de Gestão Ambiental que possui uma Central de Utilidades e Serviços que inclui coleta, transporte e disposição de resíduos sólidos. Os resíduos especiais são dispostos em câmaras (valas) com forração impermeável e drenagens externa e interna. Os custos envolvidos na destinação do lodo galvânico estão dispostos no Quadro 28:

Quadro 28: Destinação do lodo galvânico.

Finalidade	Tipo	Capacidade	Preço (R\$)
Acondicionamento	Bombonas de PEAD	200 mL	63,00
Transporte	Caminhão	12 t	1.600,00
Destinação	Aterro industrial	1 m ³	250,00

Observando-se os valores citados no Quadro 28 constata-se que, para cada tonelada de lodo gerada, a indústria despende em torno de R\$745,00 para a destinação em aterro industrial. Vale salientar que a empresa fica obrigada a pagar anualmente as licenças da CPRH (R\$600,00) e do IMA/AL (R\$1.000,00).

Já para a metodologia de segregação de efluentes, proposta neste estudo, são necessários 75 mL de NaOH a 25%, 50 mL de H₂O₂ p. a., 50 mL de BaCl₂ a 10% e 50 mL de H₂S para tratamento de 1 L de efluente (já segregado).

Vale salientar que, após o tratamento com segregação dos efluentes, não é gerado lodo, apenas os metais recuperados, que poderão ser vendidos ou reaproveitados no próprio processo acrescentando, de uma forma ou de outra, valor ao produto final dos tratamentos e ainda suprimindo todos os gastos com armazenamento, transporte e destinação de lodo galvânico. Esta metodologia inclui os seguintes custos (Quadro 29):

Quadro 29: Reagentes utilizados no tratamento com segregação dos efluentes.

Finalidade	Reagente	Marca	Concentração (v/v)	Quantidade	Preço (R\$)
Precipitação do ferro	Hidróxido de sódio	Vetec	p.a.	500 g	9,80
Oxidação do cromo	Peróxido de hidrogênio	Farmax	p.a.	1 L	1,73
Precipitação do cromo	Cloreto de bário	Qeel	p.a.	500 g	40,00
Precipitação do zinco	Ácido sulfídrico	Anidrol	-	500 mL	69,00
Neutralização	Ácido clorídrico	Comercial	35%	1 L	2,50
Neutralização	Hidróxido de sódio	Vetec	p.a.	500 g	9,80

Em vista dos valores acima citados, sem incluir o tratamento de neutralização do tanque contendo despejos ácidos e alcalinos, a ser feito com NaOH ou HCl, visto que um destes reagentes será administrado de acordo com o pH do efluente,

constata-se que a metodologia proposta tem um gasto de R\$8,65, ou seja, quase 30% menor que o tratamento realizado atualmente na indústria em estudo.

Quando passamos a analisar o retorno financeiro advindo das transações que incluem o Zn, o metal mais utilizado no processo, os benefícios de sua recuperação passam a ser ainda maiores, visto que, considerando-se a Bolsa de Metais de Londres (LME, 2006) como representativa para efeito de análise de preços no mercado mundial, verifica-se que no período 1990/1992, os preços estiveram acima do patamar de US\$1.100,00/t, variando conforme mostra o Quadro 30, chegando a US\$ 3.250,10 em 2006, com projeções indicando que os preços continuarão subindo e se manterão em um patamar em torno de US\$ 3.600,00/t.

Quadro 30: Evolução dos preços de zinco metálico.

Anos	Preço (US\$/t)
1990	1.520,00
1991	1.130,00
1992	1.200,00
1993	970,00
1994	1.031,28
1995	1.031,98
1996	1.024,23
1997	1.314,98
1998	1.023,13
1999	1.074,89
2000	1.123,35
2001	904,24
2002	796,91
2003	843,51
2004	1.064,29
2005	1.393,03
2006	3.250,10

Fonte: LME (2007).

Comparando-se a produção e o consumo aparente de concentrado de Zn (em metal contido), verifica-se que em todos os anos a produção interna esteve em níveis inferiores ao consumo. A produção média no ano de 2005 foram 161.661 t e o consumo médio, 276.955 t. O consumo aparente de Zn, para o ano 2010, foi projetado em 398.119 t que, comparado àquele verificado em 2005, indica a necessidade de um suprimento adicional de 121.164 t para atender a esse consumo e, portanto, o Brasil terá necessidade de continuar como importador de concentrado de Zn (DNPM, 2005).

As reservas são suficientes para o atendimento da produção projetada para 2010. Todavia a projeção acumulada até 2010 aponta para o risco de exaustão, caso não haja incorporação de novas reservas. Considerando-se os custos históricos de pesquisa mineral, os investimentos necessários para essa reposição de reservas seriam da ordem de US\$53 milhões (DNPM, 2005).

Já para o Cr, a demanda brasileira é destinada principalmente para a produção de ligas de ferro-cromo, fonte essencial para a produção de aço inoxidável e ligas especiais. Nesse setor, o Cr, cuja propriedade fundamental é a de propiciar maior resistência à oxidação, ao calor, à abrasão, à corrosão e à fadiga, é o componente básico essencial de vários tipos de ligas, a exemplo das ligas de alto, médio e baixo teor de carbono e indústria refratária (SILVA; MORABITO, 2004).

As ligas ferro-cromo, constituídas de aproximadamente 60% de Cr, Fe, C e outros elementos, podem ser divididas em dois tipos básicos: liga ferro-cromo alto carbono (FeCr AC), usada na fabricação de vários tipos de aços e ligas especiais e tem como característica básica a quantidade de carbono acima de 4%; e liga ferro-cromo baixo carbono (FeCr BC), com teor máximo de carbono de 0,15%, usada durante a produção de aços para corrigir os teores de Cr sem provocar variações indesejáveis no teor de carbono. Também é utilizada na produção de aços inoxidáveis e em indústrias de bens de consumo (SILVA FILHO, 2001).

A tecnologia de fabricação de aço de alta qualidade, especialmente o aço inoxidável, pelo processo Argon Oxygen Decarburization (AOD), revolucionou o mercado de Cr no mundo, ao possibilitar o consumo de minério de baixo teor de Cr_2O_3 . Os aços inoxidáveis são os tipos de ligas de maior conteúdo de Cr, podendo variar desde 50% a 70% na composição da liga (NOLASCO SOBRINHO; TENÓRIO, 2004).

Segundo Silva Filho (2001), na indústria metalúrgica, emprega-se de 2 a 2,5 toneladas de Cr_2O_3 para cada tonelada de FeCr AC, enquanto na produção de 1 tonelada de aço inoxidável necessita-se, em média, de 2,9 kg de FeCr AC, 0,5 kg de FeCr BC e 0,02 kg de Fe-Si-Cr. A partir de 1997, iniciou-se um período de crescimento do consumo interno de Cr_2O_3 e de ferro-cromo, que elevou a níveis recordes o consumo doméstico do minério (acima de 200 mil t/ano) e da própria liga (acima de 145 mil t/ano de FeCr AC e FeCr BC).

A partir de 1996, verifica-se uma tendência de queda dos preços, causando a elevação do consumo interno das ligas, atingindo valores recordes no final do

período analisado. No ano 2000, o preço FOB médio da liga alcançou US\$761,00/t. As ligas apresentaram uma curva de valorização entre 2004 e 2005, tendo atingido valores correntes máximos, em 2005, de US\$1.436,27/t (Quadro 31).

Quadro 31: Evolução dos preços de FeCr BC.

Ano	Preço (US\$/t)
1990	892,00
1991	900,00
1992	878,00
1993	689,00
1994	694,00
1995	1.210,00
1996	934,00
1997	1.020,00
1998	909,0
1999	709,00
2000	761,00
2001	854,00
2002	796,00
2003	892,00
2004	1.380,00
2005	1.436,27

Fonte: MetalPrices.com.

As reservas mundiais de Cr (medida + indicada), no ano de 2001, somaram 7,5 bilhões de toneladas de Cr_2O_3 . Os maiores produtores mundiais de são a África do Sul (que detém 73,4% das reservas mundiais), a Turquia, o Casaquistão e a Índia (DNPM, 2005).

O Brasil participa modestamente com apenas 0,1% das reservas mundiais de Cr (medidas mais indicadas), que somam 7,54 bilhões de toneladas de Cr_2O_3 contido. Incluindo as reservas inferidas e as oficiais de minério de Cr, atingem 29,7 milhões de toneladas, que estão distribuídas em três estados: Bahia, com 91,35%, Amapá, com 4,40% e Minas Gerais com os restantes 4,25%. A produção interna de Cr_2O_3 em 2004 atingiu 192.926 t, sendo três grupos empresariais os responsáveis pela produção nacional: Cia Ferro-ligas da Bahia (FERBASA), com 72%, Mineração Vila Nova LTDA, com 25,55% e Magnesita S/A, com 2,45%.

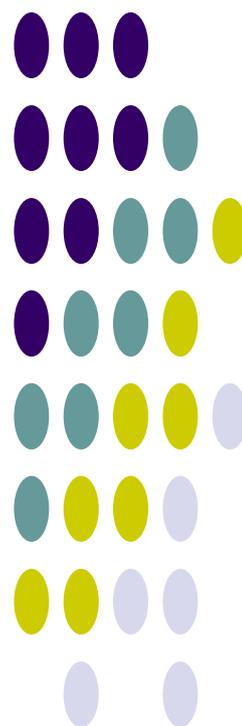
As exportações brasileiras de cromo atingiram, em 2004, um total de 41.172 t do concentrado de Cr_2O_3 , num valor aproximado de US\$3,7 milhões. Em termos de ferro-ligas e compostos químicos, exportou apenas 659 t e 3.172 t, respectivamente. Quanto ao consumo interno, este apresentou os seguintes resultados, em 2004:

ferro-ligas (51,54%), siderurgia (35,25%), fundição (6,86%), outros produtos químicos (2,68%), refratários (0,87%) e não informado (2,80%).

A reciclagem de materiais elimina as etapas de mineração e redução, que são caras. O lucro obtido é, portanto, empresarial pois constitui uma oportunidade de negócios, gera empregos e renda e é subsidiária de estratégias de conscientização da população sobre o uso eficiente dos recursos; e ambiental pois é uma das questões mais importantes no gerenciamento sustentável de resíduos.

Ao lado redução da geração e da reutilização de resíduos, a reciclagem é uma das atividades-chave para o enfrentamento do desafio representado pelo destino final dos resíduos sólidos, compondo a mundialmente conhecida estratégia dos 3R.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS



5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 CONCLUSÕES

A partir dos diversos resultados avaliados foram obtidas as seguintes conclusões:

A metodologia empregada nesta pesquisa de recuperação e reciclagem de resíduos industriais do ramo metalúrgico pode ser considerada como econômica e ecológica pois utiliza pouca energia e reagentes de baixo custo. O principal aspecto para se recuperar o Zn e o Cr, além do dano que estes metais pesados podem causar ao meio ambiente quando descartados de forma irresponsável é que as fontes naturais desses elementos tendem a se exaurir com a quantidade que vem sendo explorada.

Através do planejamento fatorial pode-se encontrar a condição satisfatória de remoção dos metais do resíduo com rendimento de extração de até 69,20% de Zn e 92,24% de Cr. A condição otimizada (concentração do ácido=35%, tipo e ácido=HCl, volume de ácido=15 mL, tempo de contato=12 h) é a recomendada como procedimento padrão a ser adotado para extração de Zn e Cr a fim de tornar o processo de recuperação economicamente viável.

Os ácidos testados foram ineficientes na dissolução total do resíduo, persistindo, ao final do tratamento, uma pequena quantidade de resíduo sólido a ser disposto, cujas alternativas incluem adição do mesmo na fabricação de produtos cerâmicos.

Extrair elementos metálicos como Fe, Zn e Cr a partir de resíduos industriais provenientes de indústrias galvanizadas do Estado de Pernambuco a princípio é um procedimento viável, porque além de agregar valor aos resíduos até então negligenciados, contribuimos para reciclagem dos metais e possivelmente evitando o impacto ambiental adverso decorrente de seu acúmulo nos aterros industriais.

Através da metodologia de precipitação de metais foi possível recuperar todo o Fe, o Zn e o Cr extraídos com HCl nas condições otimizadas. Essa recuperação obteve compostos estáveis que podem seguramente ser reutilizados nas indústrias metalúrgicas ou outras tipologias industriais que necessitem destes metais como matéria-prima.

O processo completo envolvendo a extração e recuperação de Fe, Zn e Cr do lodo proveniente do tratamento dos efluentes galvânicos está sumarizado na Figura 32.

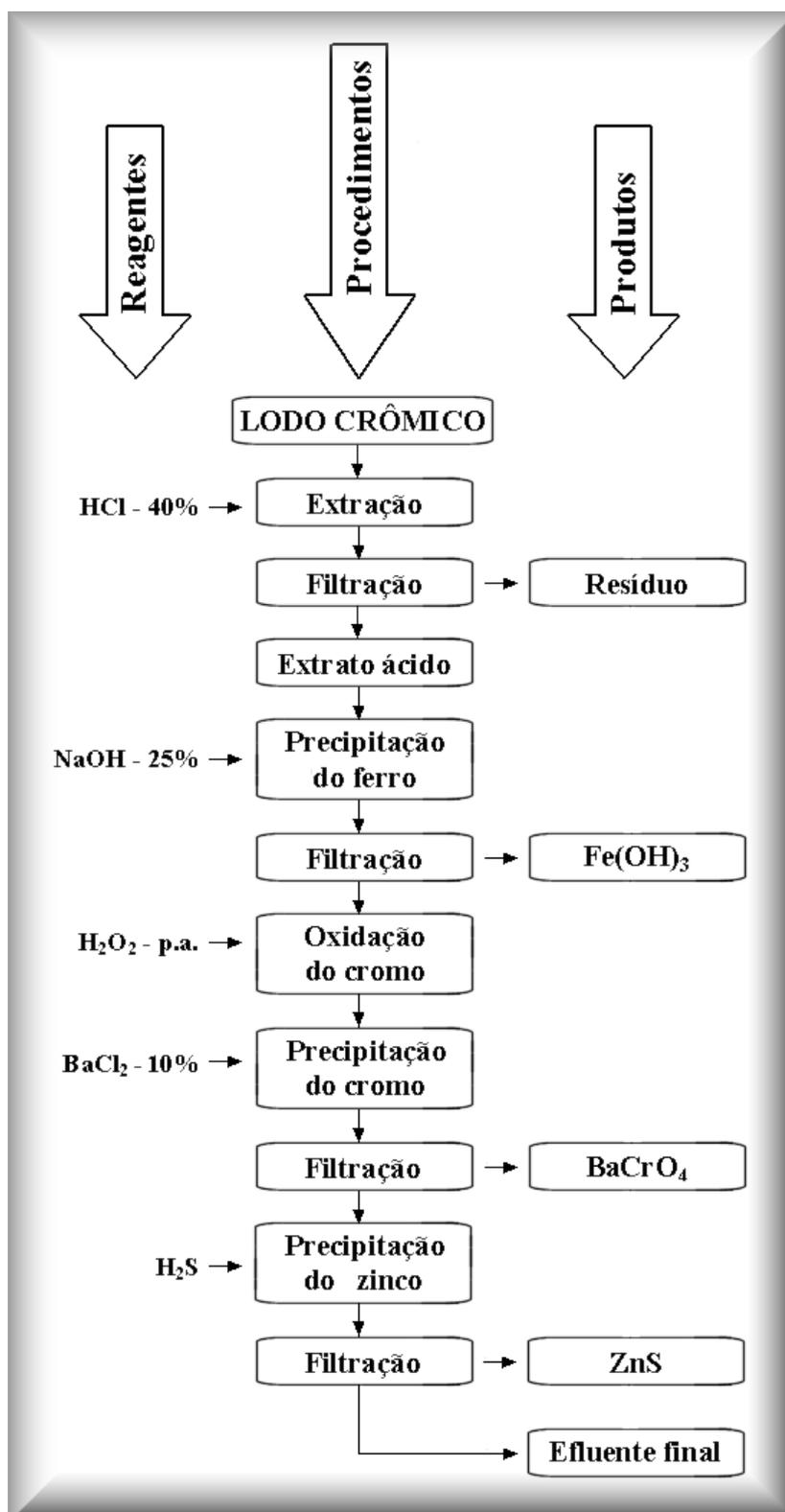


Figura 32: Esquema do processo para recuperação de Fe, Zn e Cr.

O efluente gerado ao final do processo de precipitação dos metais demonstrou a eficácia da metodologia visto que sua análise não detectou valores de Fe, Zn ou Cr;

A análise do resíduo resultante do tratamento com 15 mL de HCl a 35% por 12 h, demonstrou que o ácido a frio, mesmo após a otimização, não foi capaz de extrair todos os metais mas, apesar de não ter havido um rendimento de 100% no tratamento, as quantidades de Zn e Cr presentes estão abaixo das recomendadas pela legislação vigente.

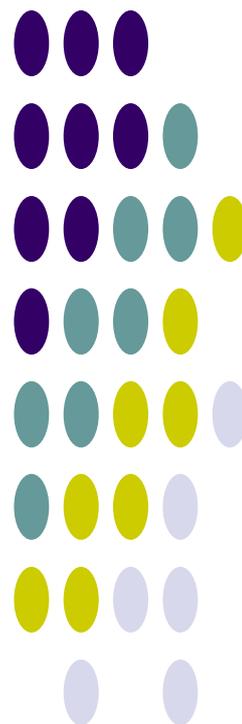
5.2 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos nesta pesquisa, temos as seguintes perspectivas futuras:

Propor a implantação de um Programa de Gestão de Resíduos que visa perdas mínimas e reciclagem de resíduos, dentro da indústria galvânica, transformando um possível passivo ambiental em oportunidade de negócios.

Realizar uma pesquisa das tipologias industriais que poderiam utilizar a matéria-prima reciclada através do lodo galvânico, e assim propor um sistema de gestão ambiental de acordo com o modelo da ecologia industrial.

6 REFERÊNCIAS



6 REFERÊNCIAS

ABRANTES, L. M.; CORREIA, J. P. On the Mechanism of Electroless Ni-P Plating. **J. Electrochem. Soc.**, v. 141, p. 2356-2360, 1994.

AGENCY FOR TOXIC AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services, Public Health Service. **Toxicological profile of chromium**. Atlanta, 2000. 413 p.

AGENCY FOR TOXIC AND DISEASE REGISTRY (ATSDR). Department of Health and Human Services, Public Health Service. **Toxicological profile of zinc**. Atlanta, 1994. 301 p.

AHSAN, S. *et al.* Use of some natural and waste materials for wastewater treatment. **Water Resour.**, v. 35, p. 3738-3742, 2001.

AILOR, W. H. **Handbook on corrosion testing and evaluation**. New York: John Wiley, 1971. 873 p.

ALEXÉEV, V. **Análise quantitativa**. Porto: Lopes da Silva, 1983. 574 p.

AL-MANSI, N. M.; ABDEL-MONEM, N. M. Recovery of nickel oxide from spent catalyst. **Waste Manage.**, v. 22, p. 85–90, 2002.

ALONSO, A. I. *et al.* Experimental and theoretical analysis of a nondispersive solvent extraction pilot plant for the removal of Cr(VI) from a galvanic process wastewaters. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 38, n. 4, p. 1666 -1675, 1998.

AMBLER JR., C. W. **Zinc as a weapon of the corrosion engineers**. St. Louis: American Zinc, Lead & Smelting Company, 1957.

ANDRADE, N. J.; MACÊDO, J. A. B. **Higienização na indústria de alimentos**. São Paulo: Ed. Livraria Varela, 1996. 182 p.

ARFSTEN, D. P.; AYLWARD, L. L.; KARCH, N. J. Chromium. In: ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. **Immunotoxicology of environmental and occupational metals**. London: Taylor & Francis, 1998. p. 63-92.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 6023: Referências - Elaboração**. Rio de Janeiro, 2002. 27 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 9800: Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário**. Rio de Janeiro, 1987. 6 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10004: Resíduos Sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 68 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10520**: Informação e documentação: citações em documentos e apresentação. Rio de Janeiro, 2002. 7 p.

AVELAR, W. E. P.; ROMA, F.; LONGO, L. L. Poluição por metais pesados na bacia do rio Sapucaí-Mirim (Nordeste do Estado de São Paulo, Brasil), pela indústria de couro. **Arq. Biol. Tech.**, v. 40, n. 1, p. 205-212, 1997.

AZEVEDO, F. A.; CHASIN, A. A. M. **Metais: gerenciamento da toxicidade**. São Paulo: Atheneu, 2003. 554 p.

AZEVEDO, F. A.; DELLA ROSA, H. V.; LEYTON, F. J. O controle biológico laboratorial da exposição de trabalhadores a substâncias químicas. A Medicina do Trabalho e a prevenção da intoxicação. **Rev. Bra. Saúde Ocupacional**, v. 10, n. 1, p. 19-25, 1982.

BAIRD, J. **Electrochemistry**. Rhode Island: Brown University, 1996.

BANDOPADHYAY, A.; KUMAR, R.; RAMACHANDRARAO, P. **Clean technologies for metallurgical industries**. New Delhi: Allied Publishers, 2002.

BARBIERI, J. C. **Gestão ambiental empresarial: conceitos, modelos e instrumentos**. São Paulo: Saraiva, 2006. 328 p.

BARMAN, S. C. *et al.* Distribution of heavy metals in wheat, mustard, and weed grown in field irrigated with industrial effluents. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 64, p. 489-496, 2000.

BARROS, C. J. **Os resíduos sólidos urbanos na cidade de Maringá: um modelo de gestão**. Maringá: Departamento de Engenharia Química/UEM, 2002.

BERNARDES, A. M. *et al.* **Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica**. Porto Alegre: Senai, 2000. 62 p.

BERTI, W. R.; JACOBS, L. W. Heavy metals in the environment: distribution of trace elements in soil from repeated sewage sludge applications. **J. Environ. Qual.**, v. 27, p. 1280-1286, 1998.

BIDSTRUP, P. L.; WAGG, R. Chromium, alloys and compounds. In: PARMEGGIANI, L. **ILO - Encyclopaedia of occupational health and safety**. 3. ed. Geneva, 1989. v. 1.

BORGO, S. C. Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento. Curitiba, 2005. 141 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental) - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal do Paraná.

BOSHKOV, N. *et al.* Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surf. Coat. Technol.**, v. 157, p. 171-178, 2002.

BOX, G. E. P.; BEHNKEN, D. W. Some new three level designs for the study of quantitative variables. **Technometrics**, v. 2, 1960.

BRAGA, B. *et al.* **Introdução à engenharia ambiental**. 2. ed. São Paulo: Prentice Hall, 2005. 318 p.

BRANCO, S. M.; MURGEL, E. **Poluição do ar**. São Paulo: Moderna, 1995. 87 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). **Resolução nº 357** de 17 de março de 2005: Classificação das águas doces, salobras e salinas do território nacional. Brasília, DF, 2005. 23 p.

BRASIL. Ministério do Planejamento, Orçamento e Gestão. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE). **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico**. Rio de Janeiro, 2002. 397 p.

BRASIL. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância em Saúde/SVS. **Portaria MS nº 518** de 25 de março de 2004: Norma de qualidade da água para consumo humano. Brasília, DF, 2005. 28 p.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. **NR 7**: Programa de controle médico de saúde ocupacional. Brasília, DF, 1990. 15 p.

BRASIL. Ministério do Trabalho e Emprego. Secretaria de Segurança e Saúde no Trabalho. **NR 15**: Atividades e operações insalubres. Brasília, DF, 1990. 99 p.

BRETT, C. M. A, BRETT, A. M. O. **Electrochemistry, principles, methods and applications**. New York: Oxford University Press, 1993. 456 p.

BRUNN, I. O.; CAMPBELL, J. S.; HUTZEL, R. L. Evaluation of occupational exposures: a proposed sampling method. **Am. Ind. Hyg. Assoc. J.**, v. 47, p. 229-239, 1986.

CANADIAN ENVIRONMENTAL PROTECTION ACT. **Priority substances list assessment report: chromium and its compounds**. Santé, Canadá: 1994. 66 p.

CASTANHO S. R. H. M.; FERREIRA, D. M. Incorporação de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45., 2001, Florianópolis. **Anais...** Florianópolis: Associação Brasileira de Cerâmica, 2001.

CERCASOV, V. *et al.* Comparative evaluation of some pollutant in the airborne particulate matter in Eastern and Western Europe: two cities study, Bucharest-Stuttgart. **Environ. Geology**, v. 101, p.331-337, 1998.

COUTO, D. M. S. **Incorporação de resíduos metalúrgicos em pastas de barro vermelho**. Portugal: Ed. Aveiro, 2000. 130 p.

CROMOFIX. [online]. 2003. Disponível em: <<http://www.cromofix.com.br/port/cromo.htm>>. Acesso em 11 mar. 2006.

DAL-BOSCO, S. M.; JIMENEZ, R. S.; CARVALHO, W. A. Aplicação de zeólita natural esolecita na remoção de metais pesados de efluentes industriais:

competição entre cátions e processo de dessorção. **Eclética Química**, v. 29, p. 47-56, 2004.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL (DNPM). **Anuário mineral brasileiro**. Brasília: DNPM, 2005. 741 p.

DERISIO, J. C. **Introdução ao controle de poluição ambiental**. São Paulo: Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, 1992. 201 p.

DONGXUM, L. *et al.* The influence of compound admixtures on the properties of highcontent slag cement. **Cem. Concr. Res.**, v. 30, p. 45–50, 2000.

DONAIRE, D. **Gestão ambiental na empresa**. 2. ed. São Paulo: Atlas, 1999. 169 p.

DUTTON, R. Problems with volatile corrosion inhibitors in the metal finishing industry. **Metal Finishing**, v. 102, n. 11, p. 12-15, 2004.

ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 31, p. 71-82, 2000.

FELICÍSSIMO JR., J. **História da siderurgia de São Paulo**. São Paulo: ABM, 1969. 153 p.

FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. **Corrosion Engineering**. 3. ed. New York: McGraw-Hill, 1986. 556 p.

FOOT, F.; LEONARDIM, V. **História da indústria e do trabalho no Brasil**. São Paulo: Global, 1982. 416 p.

FRANCHINI, R. *et al.* Chromium. In: ALESSIO, L. *et al.* **Biological indicators for the assessment of human exposure to industrial chemicals**. Luxemburg: Commission of the European Communities, 1984. p. 35-51.

FUGIVARA, C. S. *et al.* Ação de inibidores de corrosão (IVC) na proteção de chapas de aço com revestimentos de zinco. In: Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 6., 2002, Salvador. **Anais...** Salvador: Associação Brasileira de Ensaio Não Destrutivos e Inspeção, 2002.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora S.A., 2003. 341 p.

GIANNETTI, B. F.; ALMEIDA, C. M. V. B. **Ecologia industrial**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006. 109 p.

GOMES, E. R. Incidence of chromium: induced lesions among electroplating workers in Brasil. **Ind. Med.**, v. 41, p. 1-25, 1972.

GOMES, F. M. **História da siderurgia no Brasil**. Belo Horizonte: Itatiaia, 1983. 409 p.

GOYER, R. A. Toxic effects of metals. In: CASARETT, L. J. *et al.* **Toxicology: the basic science of poisons**. New York: McGraw Hill, 1996. p. 582-635.

GRITSAN, N. P.; BABIY, A. P. Hazardous materials in the environment of Dnepropestrovsk Region (Ukraine). **J. Hazard. Mater.**, v. 76, p. 59-70, 2000.

GU, H. *et al.* Preliminary design of a solvent extraction process for the galvanic stripping of iron from D2EHPA. **Miner. Metall. Process. (USA)**, v. 17, n. 1, p. 16-22, 2000.

HALIKIA, I. Parameters influencing kinetics of nickel extraction from a Greek laterite during leaching with sulphuric acid at atmospheric pressure. **Trans. Instn. Min. Metall.**, v. 100, p. 154-164, 1991.

HEMMINKI, K.; VANIO, H. Human exposure to potentially carcinogenic compounds. **IARC Scientific Publ.**, n. 59, p. 37-45, 1984.

HUDSON-EDWARDS, K. A. Sources, mineralogy, chemistry and fate of heavy metal-bearing particles in mining-affected river systems. **Mineral. Mag.**, v. 67, p. 205-217, 2003.

IVASCANU, S. T.; ROMAN, O. Nickel recovery from spent catalysts: I. Solvation process. **Bul. Inst. Politeh. Iasi**, v. II, n. 21, p. 47, 1975.

JACKSON, E. **Hydrometallurgical extraction and reclamation**. New York: Ellis Horwood, 1986. 609 p.

JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. **Resour. Conserv. Recycl.**, v. 33, p. 1-22, 2001.

JOHANSSON, A. **Clean technology**. Boca Raton: Lewis Publishers, 1992. 208 p.

KALANTARY, M. R. Zinc alloy electrodeposition for corrosion protection. **Plating Surf. Finishing.**, v. 81, p. 80-88, 1994.

KAUTEK, W.; SAHRE, M.; PAATSCH, W. Transition metal effects in the corrosion protection of electroplated zinc alloy coatings. **Electrochim. Acta**, v. 39, p. 1151-1157, 1994.

KIANG, Y. H., METRY, A. A. **Hazardous waste processing technology**. Michigan: Ann Arbor Science, 1982. 549 p.

KIEHL, E. J. **Fertilizantes orgânicos**. Piracicaba: Agronômica Ceres, 1985. 492 p.

KIILUNEN, M. *et al.* Analysis, storage stability and reference values for urinary chromium and nickel. **Int. Arch. Occupational Environ. Health**, v. 59, n. 1, p. 43-50, 1987.

KOLTHOFF, I. M. *et al.* **Quantitative chemical analysis**. 4. ed. New York: Macmillan Company, 1969. 1199 p.

KOSSON, D. S.; VAN DER SLOOT, H. A.; EIGHMY, T. T. Approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. **J. Hazard. Mater.**, v. 47, p. 43-75, 1996.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blusher, 1996. 452 p.

LIMA, L. M. Q. **Lixo: tratamento e biorremediação**. 3. ed. São Paulo: Ed. Hemus, 1995. 265 p.

LIU, D. H. F.; LIPTÁK, B. G.; BOUIS, A. B. Oxidation-reduction agents and processes. ORP control (chrome and cyanide treatment). In: **Environmental Engineers' Handbook**. 2. ed. Boca Raton: Lewis Publishers, 1997. 1431 p.

LONDON METAL EXCHANGE (LME). [online]. 2006. Disponível em: <<http://www.lme.co.uk/zinc.asp>>. Acesso em 08 fev. 2007.

LÓPEZ-ALONSO, M. *et al.* Arsenic, cadmium, lead, copper and zinc in cattle from Galicia, NW Spain. **Sci. Total Environ.**, v. 246, p. 237-248, 2000.

LORA, E. E. S. **Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002. 481 p.

LOWENHEIM, F. A. **Electroplating**. New York: McGraw-Hill Book Company, 1978. 594 p.

MACÊDO, J. A. B. As indústrias farmacêuticas e o Sistema de Gestão Ambiental (SGA). **Rev. Fármacos & Medicamentos**. p. 46-50, 2000.

_____. Sistema especialista para controle e tratamento de água na indústria de alimentos. Minas Gerais, 1994. 93 f. **Dissertação** (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Departamento de Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Viçosa.

MACKEY, R. W. **Modern electroplating**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience Publication, 1974. 832 p. ISBN 978-0-471-54968-0.

MACKLIN, M. G. *et al.* The long term fate and environmental significance of contaminant metals releases by the January and March 2000 mining tailings dam failures in Maramures Country, upper Tisa Basin, Romania. **Appl. Geochem.**, v. 18, p. 241-257, 2003.

MAGALHÃES, J. M. *et al.* Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. **J. Hazard. Mater.**, v. 121, p. 69-78, 2005.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola, adubos e adubação**. 3. ed. São Paulo: Agronômica Ceres, 1981. 596 p.

MANNHEIMER, W. A.; CABRAL, E. R. **Galvanização: sua aplicação em equipamentos elétricos**. Rio de Janeiro: CEPEL – Centro de Pesquisas de Energia Elétrica, Livro Técnico S. A., 1979. 221 p.

McCREERY, R. L. Carbon Electrodes: structural effects on electron transfer kinetics. In: BARD, A. J. (Ed.). **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, v. 17, p. 221-374, 1991.

METÁLICA. [online]. 2005. Disponível em: <http://www.metalica.com.br/pg_dinamica/bin/pg_dinamica.php?id_pag=997> Acesso em: 18 fev. 2006.

METALPRICES.COM. [online]. 2005. Disponível em: <<http://www.metalprices.com/FreeSite/metals/cr/cr.asp>> Acesso em: 25 fev. 2007.

MIERZWA, J. C., HESPANHOL, I. **Água na indústria: uso racional e reuso.** São Paulo: Oficina de Textos, 2005. 144p.

MILANEZ, K. W. *et al.* C. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâm.**, v. 51, p. 107-110, 2005.

MONFORT, E. J.; ENRIQUE E. Economia energética e vantagens meio ambientais da reutilização de resíduos, **Cerâm.**, v. 1, n. 4, p. 14-20, 1996.

MOTA, S. **Introdução à engenharia ambiental.** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1997. 280 p.

MUSSOI, C. R. S. *et al.* Desempenho de revestimento de liga Al-Zn. In: Congresso Ibero-Americano de Corrosão e Proteção & Congresso Brasileiro de Corrosão, 3., 1989, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1989. p. 341-349.

NALCO Chemical Company. **The Nalco water handbook.** 2. ed. New York: McGraw-Hill, 1988. 1120 p.

NATIONAL INSTITUTE OF OCCUPATIONAL AND SAFETY HEALTH (NIOSH). **Criteria for recommended standard occupational exposure to chromium (VI).** Washington, DC, 1975. 200 p.

NAUMOFF, A. F.; PERES, C. S. Reciclagem de matéria orgânica. In: PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas.** São Paulo: IPT, 2000. 2 v.

NEDER, L. T. C. Tratamento de resíduos industriais perigosos: tecnologia de encapsulamento por complexos argilominerais - CAMs. São Paulo, 1998. 200 f. **Tese** (Doutorado em Saúde Pública) – Faculdade de Saúde Pública, Universidade de São Paulo.

NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. Removal of heavy metals from metallurgical effluents by the simultaneous precipitation and flotation of metal sulfides using column cells. In: NERBITT, C. C.; DAVIS, T. E. **Extraction and processing for the treatment and minimization of waste.** Pennsylvania: The Mineral, Metals and Materials Society, 1994. v. 1.

NOGUEIRA, C. A.; MARGARIDO, F. Leaching behavior of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media. **Hydrometallurgy**, v. 72, p.111-118, 2003.

NOLASCO SOBRINHO, P. J.; ESPINOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. Characterization of dusts and sludges generated during stainless steel production in Brazilian industries. **Ironmaking Steelmaking**, v. 30, n. 1, p. 11-17, 2003.

NOLASCO SOBRINHO, P. J.; TENÓRIO, J. A. S. Reciclagem da poeira e lama geradas na fabricação de aço inoxidável. **Rev. Esc. Minas**, v. 57, n. 2, 121-127, 2004.

OGUDE, A. N.; BRADLEY, J. D. Ionic conduction and electrical neutrality in operating electrochemical cells. **J. Chem. Educ.**, v. 71, p. 29-30, 1994.

OHLWEILER, O. A. **Química Inorgânica**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1973. 2 v.

OLIVEIRA, G. A. G.; LANGE, L. C. Gerenciamento dos resíduos sólidos industriais na área mineira da Bacia Hidrográfica do Médio São Francisco. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Campo Grande: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005. CD-ROM.

PALMER, S. A. K. Metal/Cyanide-containing wastes treatment technology. **Pollut. Tech. Rev.**, n.158, p. 337-533, 1988.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1993. 2 v.

PEREZ, E. J. A. *et al.* Inertization of industrial wastes in ceramic materials. **Cerâm.**, v. 16, n. 1, p. 7-10, 1996.

PHILIPPI JR.; ROMÉRO, M. A.; BRUNA, G. C. (Ed.). **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri: Manole, 2004. 1045 p.

PERNAMBUCO (Estado). Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH). **Inventário estadual de resíduos sólidos industriais – Pernambuco**. Recife: CPRH/FNMA, 2003. 174 p.

PERNAMBUCO (Estado). Companhia Pernambucana de Meio Ambiente (CPRH). **Roteiro complementar de licenciamento e fiscalização: tipologia galvânica**. Recife: CPRH/FNMA, 2001. 107 p.

PRASAD, S.; PANDEY, B. D. Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review. **Min. Eng.**, v. 11, n. 8, p. 763–781, 1998.

QUINTELA, J. P.; VIEIRA, G. V.; CARNAVAL, M. M. Avaliação de esquemas de pintura aplicados sobre jateamento abrasivo úmido. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, 17., 1993, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Corrosão, 1993. p. 851-859.

RAMACHANDRAN, V.; D'SOUZA, T. J. Plant uptake of cadmium, zinc, and manganese in soils amended with sewage sludge and city compost. **Bull. Environ. Contam. Toxicol.**, v. 61, p. 347-354, 1998.

RAMEH, C. A. S. *et al.* **Sugestões para uma legislação de controle da poluição por resíduos sólidos.** São Paulo: CETESB, 1981. 20 p.

RENGARAJ, S.; YEON, K. H.; MOON, S. H. Removal of chromium from water and wastewater by ion exchange resins. **J. Hazard. Mater.**, v. 87, n. 1-3, p. 273-287, 2001.

RETHINAM, A. J.; BAPU, G. N. K. R.; MURALIDHARAN, V. S. Role of triethanolamine and furfuraldehyde on the electrochemical deposition and dissolution behaviour of zinc. **Indian J. Chem.Tech.**, v. 11, p. 207-212, 2004.

RIDDIFORD, A. C. **Advances in electrochemistry and electrochemical engineering.** New York: Interscience, 1966. 447 p.

RIBEIRO, W. C. **A ordem ambiental internacional.** São Paulo: Contexto, 2001. 176 p.

ROBBINS, S. L.; COTRAN, R. S.; KUMAR, V. **Patologia estrutural e funcional.** 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, 1986. 1404 p.

ROSS, R. B. **Handbook of metal treatments and testing.** 2. ed., London: Springer, 1988. 592 p.

SALGADO, P. E. T. Toxicologia dos metais. In: SEIZI, O. **Fundamentos de toxicologia.** São Paulo: Atheneu, 1996. 515 p.

SÃO PAULO (Estado). Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB). **Decisão de Diretoria nº 195-2005-E** de 23 de novembro de 2005: Aprovação dos valores orientadores para solos e águas subterrâneas no Estado de São Paulo. São Paulo, 2005. 4 p.

SCHELLE, G. **Manual de procedimentos para utilização de tecnologia limpa na indústria galvânica.** Curitiba: Citpar-Sidee, 1998. Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. Convênio GTZ, Agência Brasileira de Cooperação.

SEKAR, R.; KALA, C.; KRISHNAN, R. M. Zinc plating from acetate based electrolytes: effect of brighteners. **Trans. Inst. Met. Finish. (UK)**, v. 80, n. 5, p. 173-76, 2002.

SERVIÇO BRASILEIRO DE APOIO ÀS MICRO E PEQUENAS EMPRESAS (SEBRAE). **Ponto de partida para início de negócio: galvanoplastia.** Minas Gerais: Centro de Documentação e Informação & Serviço de Resposta Técnica, 2005. 66 p.

SHARMA, A. K. *et al.* Galvanic black anodizing on Mg-Li alloys. **J. Appl. Electrochem.**, v. 23, n. 5, 1993.

SHEN, S. B.; TYAGI, R. D.; BLAIS, J. F. Extraction of Cr(III) and other metals from tannery sludge by mineral acids. **Environ. Tech.**, v. 22, p.1007-1014, 2001.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. Indústrias de tintas e correlatos. In: SHREVE, R. N.; BRINK, J. A. J. **Indústrias de processos químicos**. 4. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1997. 717 p.

SILVA, C. S. Um estudo crítico sobre a saúde dos trabalhadores de galvânicas, por meio das relações entre as avaliações ambientais, biológicas e otorrinolaringológicas. São Paulo, 1997. 168 f. **Tese** (Doutorado em Bioquímica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

SILVA, R. J.; MORABITO, R. Otimização da programação de cargas de forno em uma fábrica de fundição em aço-inox. **Gestão & Produção**, v. 11, n. 1, p. 135-151, 2004.

SILVA, C. S.; VIEIRA SOBRINHO, F. Medical, biological and workplace environmental monitoring of hexavalent chromium, including exhaust systems evaluation. **Toxicol. Lett., suppl.**, v. 144, 1992.

SILVA FILHO, A. S. Contribuição ao estudo do desempenho de concreto produzido com agregado graúdo de escória de ferro-cromo. Porto Alegre, 2001. 126 f. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

SIMÃO, J. B. P.; SIQUEIRA, J. O. Solos contaminados por metais pesados: características, implicações e remediação. **Informe Agropecuário**, v. 22, n. 210, p. 18-26, 2001.

SINGH, D. D. N.; GHOSHA, R. Electroless nickel–phosphorus coatings to protect steel reinforcement bars from chloride induced corrosion. **Surf. Coat. Technol.**, v. 201, p. 90-101, 2006.

SOARES, S. R. Análise multicritério e gestão ambiental. In: PHILIPPI JR. et al. (Ed.). **Curso de Gestão Ambiental**. Barueri: Manole, 2004. 1045 p.

SOLOMONS, N. W. *et al.* Studies on the bioavailability of zinc in humans: intestinal interactions of tin zinc. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 37, n. 4, p. 566-571, 1983.

SORAL, P. *et al.* Pilot-scale trial of an improved galvanic deoxidation process for refining molten copper. **Metall. Mater. Trans.**, v. 30, n. 2, p. 307-321, 1999.

SOUZA, J. C. Uso de composto orgânico proveniente de lixo urbano selecionado como agente mitigador da biodisponibilidade de cádmio. Salvador, 2002. 90 p. **Dissertação** (Mestrado em Ciências Agrárias) - Instituto de Biologia, Universidade Federal da Bahia.

STATSOFT, Inc. **Statistica: data analysis software system, version 6.0**. 2001. CD-ROM.

STEPANCHIKOVA, I. G. *et al.* Optimization of production of magnetic granules from galvanic-process waste. **Glass and Ceram.**, v. 46, n. 1, p. 5-6, 1989.

STERN, R. M. Chromium compounds: production and occupational exposure. In: LANGARD, S. **Biological and environmental aspects of chromium**. Amsterdam: Elsevier Science, 1982. 296 p.

SUN, Y.; XIA, Y. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction. **Nano Letters**, v. 3, p. 1569 -1572, 2003.

TIBOR, T.; FELDMAN, I. **ISO 14.000 - Um guia para as novas normas de gestão ambiental**. São Paulo: Futura, 1996. 302 p.

TOLENTINO, M.; ROCHA FILHO, R. C. O bicentenário da invenção da pilha elétrica. **Química Nova na Escola**, n. 11, p. 35-39, 2000.

TOMACHUK, C. R. *et al.* **Resistência à corrosão de revestimentos de zinco com diferentes tratamentos de cromatização**. [online]. Jan. 2006. Disponível em: <<http://www.materia.coppe.ufrj.br/mirror/sarra/artigos/artigo10051.html>>. Acesso em 08 jul. 2006.

TOMASHOV, N. D.; CHERNOVA, G. P. **Passivity and protection of metals against corrosion**. New York: Plenum Press, 1967. 208 p.

THORNTON, I. **Metals in the global environment**. Ottawa: Int. Council on Metal and the Environment, 1995. 53 p.

TYLECOTE, R. F. **A history of metallurgy**. London: Metals Society, 1976. 182 p.

USA. National institutes of health (NIH). Hazardous Substance Data Bank (HSDB): **copper**. Toxicology, occupational medicine and environmental series. Englewood: Micromedex, 2000. CD-ROM.

USA. United States Environmental Protection Agency (USEPA). **Chromium (atomic absorption, furnace technique): method 7191**. Test methods for evaluating solid waste. v. 1A: Laboratory manual physical/chemical methods 3. ed. SW-846, Office of Solid Waste and Emergency Response. Washington, 1986.

VEGLIO, F. *et al.* Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. **Waste Manag.**, v. 23, p. 245-252, 2003.

VOGEL, A. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VOTORANTIM METAIS. [online]. 2005. Disponível em: <<http://www.votorantim-metals.com.br/port/zinco/tecnologia.asp>>. Acesso em 19 fev. 2006.

WESTCHESTER, J. Painting corroded steel surfaces. **Metal finishing**, 1966.

WIEDERHOLT, W. **The chemical surface treatment of metals**. Teddington: Robert Draper Ltd., 1965.

WHITTAKER, P. Iron and zinc interactions in humans. **Am. J. Clin. Nutr.**, v. 68, p. 442-446, 1998.

WIKIPÉDIA. [online]. 2005. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Zinco>>. Acesso em: 18 fev. 2006.

WIKIPÉDIA. [online]. 2006. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cromo>>. Acesso em 12 mar. 2006.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Biological monitoring of chemical exposure in the workplace.** Geneva, 1996. 214 p.

_____. **Chromium in drinking-water.** In. WHO. Guidelines for drinking-water quality, 2. ed. Geneva, 1988. 13 p.

YSART, G. *et al.* 1997 UK total diet study-dietary exposures to aluminium, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, mercury, nickel, selenium, tin and zinc. **Food Addit. Contam.**, v. 17, n. 9, p. 775-86, 2000.

ZELIKOFF, J. T.; THOMAS, P. T. **Imunotoxicology of environmental and occupational metals.** London: Taylor & Francis, 1998.

ZUNIGA, V. *et al.* Electrodeposition of zinc from an alkaline non-cyanide bath: influence of a quaternary aliphatic polyamine. **Plating Surf. Finishing**, v. 91, n. 6, p. 46-51, 2004.