UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

JOÃO PAULO BORGES PEDRO

MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS GALVÂNICAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE FLORIANÓPOLIS.



JOÃO PAULO BORGES PEDRO

MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS GALVÂNICAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE FLORIANÓPOLIS.

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna.

FLORIANÓPOLIS

Março de 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

PEDRO, João Paulo Borges.

MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS GALVÂNICAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE FLORIANÓPOLIS. 133p.

Galvanoplastia, produção mais limpa, tratamento de efluentes, legislação ambiental, toxicidade, metais pesados e cianeto.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

PEDRO, João Paulo Borges. Medidas de Produção Mais Limpa e Otimização de Tratamento de Efluentes Líquidos em Indústrias Galvânicas da Região Metropolitana de Florianópolis. 2010. 133p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.

MEDIDAS DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA E OTIMIZAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS EM INDÚSTRIAS GALVÂNICAS DA REGIÃO METROPOLITANA DE FLORIANÓPOLIS

JOÃO PAULO BORGES PEDRO

Dissertação submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de:

MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL

na área de Saneamento Ambiental

	~
Aprovada por:	
	Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr
	Prof. Luiz Antonio Daniel, Dr.
 Prof. Flávio Rubens Lapolli, Dr.	Prof. Fernando Soares Pinto
(Coordenador)	Sant´Anna, Dr.

FLORIANÓPOLIS, SC - BRASIL Março - 2010

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus pais, que sempre me auxiliaram, apoiaram e incentivaram a realização deste trabalho.

À minha namorada Maria Cecília, por sua companhia, carinho, paciência, atenção e tudo que me proporcionou.

Ao meu padrasto Carlos pelas orientações e pelos momentos de descontração.

Aos pesquisadores e amigos Cira Maricruz Mejia Meza, Luis Guillermo Romero Esquivel, Bruno Segalla Pizzolatti, Marcus Bruno Soares, Jacqueline Pereira Vistuba, Carla Suntti e José Julio Barrios Restrepo, pelos ensinamentos fundamentais para o desenvolvimento desta pesquisa e aos ótimos momentos que passamos juntos no decorrer desta jornada.

Ao estagiário Danilo de Castro Silva, pela contribuição e auxílio essenciais para este trabalho. À pesquisadora Cristina Henning da Costa, do Laboratório de Toxicologia Ambiental, pelo apoio prestado. Às amigas de laboratório Arlete Malvina Mdeiros e Eliane Onélia Vieira, pelo apoio e momentos alegres durante a fase de análises de minha pesquisa.

Às empresas Buschle & Lepper pelo fornecimentos de produtos químicos para análises laboratoriais. Ao engenheiro sanitarista Walter Athanázio Bernardini, pelo fornecimento de importantes informações.

A Dra. Míriam Cooper da Silva, do Centro de Excelência em Tecnologias Avançadas SENAI – CETA, e aos funcionários da U.S. Environmental Protection Agency – U.S. EPA, pelo fornecimento de material bibliográfico.

Aos professores do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental desta universidade.

Ao Professor Dr. Fernando Soares Pinto Sant´Anna, pela orientação de minha pesquisa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico - CNPq e Tecnológico pelo apoio financeiro.

RESUMO

A maioria dos produtos químicos perdidos nos processos galvânicos por práticas inadequadas de produção ou operação é potencialmente prejudicial ao meio ambiente, em especial o cianeto e os metais pesados, por sua alta toxicidade. Por este motivo este trabalho teve como obietivos propor medidas de Produção mais Limpa (P+L) aos processos da indústria de galvanoplastia, a fim de prevenir e reduzir perdas nas etapas produtivas e no efluente final, e também otimizar o tratamento dos efluentes gerados e enquadrá-lo na legislação ambiental pertinente. Para alcançá-los foram pesquisadas as empresas do Metropolitana Região de Florianópolis, identificação das etapas produtivas, de seus métodos de trabalho e os tratamentos de efluentes mais utilizados. Foi elaborada uma cartilha utilizando materiais bibliográficos específicos do assunto. com informações úteis às empresas galvânicas sobre técnicas de P+L voltada aos seus processos galvânicos. Ensaios em escala de bancada foram realizados para otimizar o tratamento de efluentes gerados e determinar sua toxicidade, e desta forma auxiliar as empresas a adequarem o seu sistema e reduzirem seus impactos ambientais nos corpos hídricos da região. Os resultados das estratégias de tratamento propostas incluíram a correção do pH para 10, que é o valor ideal encontrado para a precipitação dos metais; e aplicação de 25,9 mL/L de hipoclorito de sódio para oxidação do cianeto.

Palavras-chave: galvanoplastia, produção mais limpa, tratamento de efluentes, legislação ambiental, toxicidade, metais pesados, cianeto.

ABSTRACT

Most of the chemicals lost in the galvanic process for malpractice by production or operation are potentially harmful to the environment, especially cyanide and heavy metals, due to its high toxicity. For these reasons this work was to propose measures for cleaner production (CP) to the processes of electroplating industry in order to prevent and reduce losses in production steps and final effluent and to optimize the treatment of waste generated and governed it in the relevant environmental legislation. To reach them were surveyed companies in the branch of the Metropolitan Region of Florianópolis, to identify the productive stages, their working methods and treatments commonly used effluent. It was prepared a booklet using specifics bibliographic materials with useful information on galvanic companies about techniques of CP directed their galvanic processes. Tests on a bench scale were carried out to optimize the treatment of effluent generated and determine their toxicity, and thus help companies to suit your system and reduce their environmental impacts on water bodies in the region. The results of the treatment strategies proposed included the correction of pH to 10, which is the optimal value found for the precipitation of metals, and application of 25.9 mL / L of sodium hypochlorite to oxidize cyanide.

Keywords: electroplating, cleaner production, wastewater treatment, environmental legislation, toxicity, heavy metals, cyanide.

SUMÁRIO

A(GRAI	DECIMENTOS	7
RI	ESU	MO	9
ΑE	BSTF	RACT	. 10
Sl	JMÁI	RIO	. 11
LI	STA	DE FIGURAS	. 13
RI	ΞLΑÇ	ÃO DE QUADROS	. 15
RI	ΞLΑÇ	ÃO DE TABELAS	16
1		INTRODUÇÃO	. 17
	1.1	Estrutura do Trabalho	. 19
2		REVISAO BIBLIOGRÁFICA	. 21
	2.1	Legislação Ambiental	. 21
		Caracterização da Indústria de Galvanoplastia e Etapas Processo Produtivo	
	2.3	Produção mais Limpa na Galvanoplastia	. 31
		Geração e Caracterização de Efluentes na Indústria vânica	. 37
	2.5	Toxicidade do Efluente Galvânico	40
	2.6	Tratamento de Efluentes	45
3		METODOLOGIA	53
	3.1	Metodologia para objetivo específico 1	54
	3.2	Metodologia para objetivo específico 2	56
	3.3	Metodologia para objetivo específico 3	57
		3.3.1 Estratégias de tratamento	. 59
4		RESULTADOS	65

	4.1	Resultados obtidos para o objetivo específico 1 65
		4.1.1 Identificação das empresas situadas na região 65
		4.1.2 Informações gerais da empresa parceira 69
		4.1.3 Levantamento de informações do processo produtivo
	4.2	Resultados obtidos para o objetivo específico 278
	4.3	Resultados obtidos para o objetivo específico 3 81
		4.3.1 Identificação e caracterização do tratamento de efluentes
		4.3.2 Estratégias de tratamento
		4.3.3 Recomendações para tratamento em escala real 91
5		CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS95
6		REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS97
7		APÊNDICES105

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – esquema eletrolítico em bannos de galvanização 26
Figura 2 – Fluxograma típico do processo produtivo de uma indústria galvânica
Figura 3 – Métodos de tratamento em batelada de efluentes galvânicos proposto por Bose, Bose e Kumar (2001) 46
Figura 4 – Diagrama de solubilidade de metais em função do pH49
Figura 5 – Sistema de tratamento de efluente típico em indústria galvânica
Figura 6 – Região Hidrográfica 8 – Litoral Centro, no estado de Santa Catarina
Figura 7 – Aparelho Jarteste utilizado nos ensaios para determinação do pH ótimo de precipitação de metais 60
Figura 8 – Esquema dos testes de jarros para determinação do pH ótimo de precipitação do ferro e zinco
Figura 9 – Efluente (a) antes e (b) após a precipitação 62
Figura 10 – Distribuição geográfica das empresas galvânicas na Região Metropolitana de Florianópolis
Figura 11 – Produtos químicos utilizados em cada etapa do processo produtivo
Figura 12 – Fluxograma do processo da empresa parceira 74
Figura 13 – Tanques do processo galvânico da empresa parceira
Figura 14 – Peças preparadas em gancheiras para a imersão no banho de zinco

Figura 15 – Fluxo de águas na empresa parceira 82
Figura 16 – Elementos e produtos químicos do sistema de tratamento de efluentes da empresa parceira83
Figura 17 – Concentração residual do zinco no efluente em função da variação de pH86
Figura 18 – Concentrações de cianeto no 1º e 2º estágio de oxidação em função da dosagem de hipoclorito aplicada, pelo método utilizado pela empresa parceira
Figura 19 – Concentração de cianeto em função da dosagem de hipoclorito utilizada para os dois estágios de oxidação do cianeto pelo método proposto por Bose, Bose e Kumar (2001). a' e a": experimento 1; b' e b": experimento 2; c' e c": experimento 3; d' e d":experimento 4; e' e e": experimento 5; f'e f": experimento 6 89
Figura 20 – Esquema de tratamento proposto para precipitação dos metais
Figura 21 – Esquema de tratamento proposto para oxidação do cianeto

RELAÇÃO DE QUADROS

Quadro 1 – Parâmetros analisados e métodos de determinaçã	0.
	. 58
Quadro 2 – Produtos químicos utilizados nos processo	
galvânicos da empresa	. 71

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 1 – Limites estabelecidos pela legislação para diversos parâmetros para o lançamento de efluentes
Tabela 2 – Principais poluentes inorgânicos na atividade de galvanoplastia
Tabela 3 – Faixa de pH comum para precipitação de metais de acordo com o neutralizante utilizado
Tabela 4 – pH e dosagens de hipoclorito de sódio testadas para oxidação do cianeto em dois estágios, no método de oxidação do cianeto utilizado pela empresa
Tabela 5 – dosagens de hipoclorito de sódio testadas para oxidação do cianeto em dois estágios, no método proposto por Bose, Bose e Kumar (2001)
Tabela 6 – Fontes e número de registros de empresas galvânicas cadastradas na Região Metropolitana de Florianópolis 67
Tabela 7 – Informações sobre as licenças necessárias para exercer atividades galvânicas
Tabela 8 – Parâmetros e suas concentrações no efluente bruto da empresa, coletado em dia específico
Tabela 9 – Testes de toxicidade relacionados com cianeto residual e dosagens de hipoclorito utilizados nos ensaios de oxidação

1 INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é uma técnica utilizada para recobrir peças metálicas ou plásticas com uma camada metálica, para que esta adquira resistência à corrosão, proteção contra oxidação, tenha maior durabilidade, e ganhe aspectos decorativos, entre outros.

Porém, grande quantidade dos produtos empregados é perdida no processo por práticas inadequadas de produção ou operação e acabam nas Estações de Tratamentos de Efluentes. A maioria dos produtos químicos perdidos é potencialmente prejudicial ao meio ambiente, em especial o cianeto e os metais pesados.

A elevada toxicidade que estes compostos conferem aos corpos receptores exige um rígido controle ambiental através do tratamento de efluentes, capaz de atender as legislações pertinentes, e desta forma, minimizar seus impactos ambientais.

A Produção mais Limpa (P+L), ferramenta de gestão ambiental, atua nesta problemática identificando, no processo produtivo, medidas que possam minimizar o uso de recursos naturais e energia, prevenir e reduzir perdas na fonte. Desta forma, a P+L pode ser considerada como um instrumento direcionado à minimização de impactos.

O objetivo geral desta pesquisa foi propor medidas para redução de cargas poluidoras das indústrias galvânicas da Região Metropolitana de Florianópolis, através de técnicas de P+L e otimização de tratamento de efluentes líquidos. Os objetivos específicos foram:

 Identificar as empresas de galvanoplastia situadas na Região Metropolitana de Florianópolis;

- Elaborar uma Cartilha direcionada às industrias galvânicas da região, como forma de propor medidas de Produção mais Limpa para o setor;
- 3. Propor medidas de otimização para o tratamento de efluentes líquidos para as empresas da região.

É esperado que as informações contidas neste trabalho possam auxiliar as empresas visando diminuir impactos ambientais nos corpos hídricos receptores da região. Além disso, este trabalho poderá subsidiar o poder público com informações relativas aos padrões legais do setor galvânico para elaboração ou adequação de políticas públicas.

Esta pesquisa justifica-se por sua contribuição científica, cujo foco é a caracterização do setor galvânico da Região Metropolitana de Florianópolis, a fim de identificar a atual situação das mesmas, no que diz respeito ao desenvolvimento do setor em relação às questões ambientais e o cumprimento das legislações pertinentes em nível federal e estadual. As informações contidas neste trabalho podem dar as seguintes contribuições:

- Exercício de cidadania, baseado no Artigo 225 da Constituição de 1988 que afirma ser um dever da coletividade defender e preservar o meio ambiente;
- Orientações de medidas de Produção Mais Limpa para as empresas, permitindo a redução de poluição na fonte e um menor impacto ambiental;
- Economia no processo produtivo, reduzindo o consumo de água e produtos guímicos;
- Redução dos custos e aumento da eficiência do tratamento final;
- Redução da poluição da Região estudada;

 Fornecimento de informações ao órgão ambiental para adequação de suas políticas públicas.

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Gestão Ambiental na Indústria - LAGA, sob orientação do Professor Doutor Fernando Soares Pinto Sant'Anna, na linha de pesquisa 'Tratamento de Águas e Efluentes Domésticos, Industriais e Agropecuários', do Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental desta Universidade. Este trabalho deu continuidade às linhas de pesquisa Produção Mais Limpa para o Setor Produtivo e de Serviços e Tratamento e Reuso de Efluentes Líquidos Industriais, desenvolvidas pelo laboratório citado, do Grupo de Pesquisa do CNPq Gestão Ambiental na Indústria.

1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho esta estruturado em sete capítulos.

O Capítulo 1 apresenta a introdução desta pesquisa, abordando o tema central, seu contexto e problemáticas. A justificativa e os objetivos deste trabalho também estão neste capítulo.

A revisão bibliográfica constitui o Capítulo 2, dividindo-se em: legislação ambiental, caracterização da indústria de galvanoplastia e etapas do processo produtivo, produção mais limpa na galvanoplastia, geração e caracterização de efluentes na indústria galvânica, toxicidade do efluente galvânico, tratamento de efluentes.

O Capítulo 3 apresenta a metodologia utilizada para desenvolver a pesquisa. Foi dividida em três partes, cada uma delas referentes a um objetivo específico. Os resultados são apresentados no Capítulo 4, que foram também divididos de acordo com cada objetivo específico. Nesta parte do trabalho são mostrados os resultados relativos à caracterização das indústrias galvânicas da região estudada, às medidas de P+L dessas empresas e aos ensaios de otimização do tratamento de efluentes da empresa parceira da pesquisa.

As conclusões e considerações finais deste trabalho estão no Capítulo 5.

Os Capítulos 6 e 7 são as referências bibliográficas e anexos, respectivamente.

2 REVISAO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho abordará os assuntos de importância para contextualização do tema pesquisado, de acordo com as palavras-chave.

2.1 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

A Constituição Brasileira de 1988 é a primeira a tratar o meio ambiente com maior profundidade, baseada nos princípios fundamentais da Conferência das Nações Unidas de 1972, em Estocolmo. Alguns artigos dessa Constituição possuem importância fundamental à proteção do meio ambiente. Porém, é o artigo 225 que expressa a maior preocupação com as questões ambientais. Fica assegurado que:

"Todos têm direito ao meio ambiente ecologicamente equilibrado, bem de uso comum do povo e essencial à sadia qualidade de vida, impondo-se ao poder público e à coletividade o dever de defendê-lo e preservá-lo para as presentes e futuras gerações."

As exigências a nível federal, regulamentadas pela Resolução CONAMA Nº. 357, de 17 de Março de 2005, que "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências", apresentam diversos valores limites que devem ser seguidos pelo setor industrial para o lançamento de seus efluentes. Recentemente, a Resolução CONAMA Nº 397, de 3 de abril de 2008, alterou o inciso II do § 40 e a Tabela X do § 50, ambos do

art.34 da Resolução CONAMA Nº 357, determinando novos limites para os diversos parâmetros de controle de efluentes.

Para o cumprimento da legislação referente ao lançamento de efluentes industriais do estado de Santa Catarina, inclusive do setor galvânico, existe o Decreto Estadual Nº. 14.250/1981, que "Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental". A Lei Nº 14.675, de 13 de abril de 2009, que "Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências" apresenta novos limites para lançamento de efluentes em corpos hídricos. Na Tabela 1 são apresentados limites para lançamento de efluentes estabelecidos nas Resoluções, Decretos e Leis citados anteriormente, em corpos hídricos para diferentes parâmetros potencialmente prejudiciais que podem estar presentes em efluentes galvânicos.

Em nível municipal, o Decreto 077, de 06 de março de 1996, "Regulamenta a emissão de efluentes na rede pluvial do município de Florianópolis e dá outras providências". Em seu artigo 1º, fica expressamente proibido o lançamento e ou descarte de qualquer espécies de efluente na rede de drenagem pluvial.

Tabela 1 – Limites estabelecidos pela legislação para diversos parâmetros para o lançamento de efluentes.

Parâmetro	CONAMA 357	CONAMA 397	Decreto Estadual 14.250	LEI 14.675
Arsênio total	0,5	0,5	0,1	0,1
Bário total	5	5	5	p.n.e.
Boro total	5	5	5	p.n.e.
Cádmio total	0,2	0,2	0,1	0,1
Chumbo total	0,5	0,5	0,5	p.n.e.
Cianeto total	0,2	1,0	0,2	p.n.e.
Cianeto livre	p.n.e.	0,2	p.n.e.	p.n.e.
Cianetos	p.n.e.	p.n.e.	0,2	p.n.e.
Cobre total	1	p.n.e.	0,5	0,5
Cobre dissolvido	p.n.e.	1	p.n.e.	p.n.e.
Cromo total	0,5	p.n.e.	5,0	p.n.e.
Cromo hexavalente	p.n.e.	0,1	0,1	0,1
Cromo trivalente	p.n.e.	1	4,9	p.n.e.
Estanho total	4	4	4	p.n.e.
Ferro dissolvido	15	15	p.n.e.	p.n.e.
Ferro +2 solúvel	p.n.e.	p.n.e.	15	p.n.e.
Manganês dissolvido	1	1	p.n.e.	p.n.e.
Manganês +2 solúvel	p.n.e.	p.n.e.	1	1
Mercúrio total	0,01	0,01	0,005	0,005
Níquel total	2	2	1	1
Óleos minerais	20	20	20	p.n.e.
Óleos vegetais	50	50	30	30
Prata total	0,1	0,1	0,02	0,02
Selênio total	0,3	0,3	0,02	0,02
Zinco total	5	5	1	1

p.n.e. – Parâmetro não estabelecido.

Além dos valores apresentados na Tabela 1, limites de toxicidade também devem ser respeitados. A Portaria Nº 017/02 – FATMA DE 18/04/2002, "Estabelece os Limites Máximos de Toxidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras

providências". A unidade de toxicidade desta portaria é expressa em Fator de Diluição (*Fd*), que representa a primeira de uma série de diluições de uma amostra na qual não mais se observa efeitos tóxico agudos aos organismos-teste. Assim, na tabela 1 de seu ANEXO, os Limites Máximos de Toxidade Aguda para *Daphnia magna* são 16 *FDd* (fator de diluição), e os Limites Máximos de Toxidade Aguda para *Vibrio fisheri* são 8 *FDbl* (fator de diluição) para as atividades de galvanoplastia.

Para efeitos de licenciamento, existe a Resolução CONSEMA N.º 003/2008, que "Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental passíveis de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente -FATMA e a indicação do competente estudo ambiental para fins de licenciamento". Desta forma, no ANEXO I, capítulo 53, subitem 53.00.00. os servicos de galvanoplastia considerados como um potencial poluidor/degradador do ar nível: médio; do solo: pequeno; da água: grande; e de forma geral: grande. Neste mesmo subitem, fica estabelecido que as empresas de pequeno porte (área útil menor ou igual a 0,2 hectares), as de grande porte (área útil maior que 1,0 hectare) e as demais (consideradas como de médio porte) devem realizar um Estudo Ambiental Simplificado para obter Licenciamento Ambiental por parte da FATMA. Além dessas exigências, fica estabelecido na Instrução Normativa IN-04 da FATMA que "os projetos devem ser subscritos por profissional habilitado, com indicação expressa do nome registro de classe, endereço e telefone".

A Resolução CONSEMA N.º 004/2008 também é necessária para que um empreendimento possa receber licença ambiental por parte da prefeitura. Esta resolução "Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental de impacto local para fins do exercício da

competência do licenciamento ambiental municipal". No ANEXO I, capítulo 53, subitem 53.00.00, fica estabelecido que as empresas galvânicas de pequeno porte (área útil menor ou igual a 0,2 hectares) e as de médio porte (área útil entre 0,2 e 1,0 hectare) devem realizar um Estudo Ambiental Simplificado para obter Licenciamento Ambiental por parte da prefeitura.

Na Lei 14.675, em seu artigo 31, fica estabelecido que "o empreendedor deve avaliar a possibilidade de intervenções no processo produtivo, visando minimizar a geração de efluentes líquidos, de efluentes atmosféricos, de resíduos sólidos, da poluição térmica e sonora, bem como a otimização da utilização dos recursos ambientais". Desta forma, a Produção mais Limpa, mostrada posteriormente, apresenta-se com uma ferramenta ideal para que as orientações deste artigo sejam alcançadas.

2.2 CARACTERIZAÇÃO DA INDÚSTRIA DE GALVANOPLASTIA E ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO

A indústria de galvanoplastia é do ramo metal-mecânica, dedicada ao tratamento de superfícies metálicas ou plásticas com materiais diversos, principalmente metálico. 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 e cromo nas superfícies de atrito de máquinas (WIEDERHOLT, 1965).

Segundo Cabral e Mannheimer (1979), a galvanoplastia se constitui por um processo químico do qual se dá proteção superficial, através do depósito de finas camadas de um metal sobre o outro, fazendo com que determinadas peças tenham

maior durabilidade, ficando menos sujeitas aos efeitos da corrosão. A galvanoplastia é um processo de eletrodeposição, sendo o *cátodo* o objeto que recebe o revestimento metálico, ligado ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua, e o *ânodo* o metal que vai dar o revestimento, ligado ao pólo positivo. A deposição do metal sobre o outro é realizado através da eletrólise, do qual necessita de uma corrente elétrica, pois não é espontânea (OLIVIER, 2006). A Figura 1 apresenta os componentes do processo de eletrólise em tanques de galvanização.

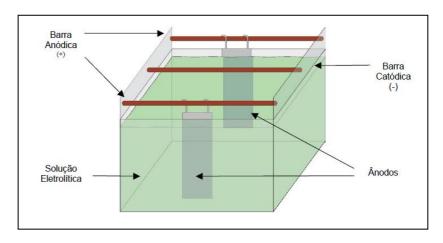


Figura 1 – Esquema eletrolítico em banhos de galvanização. Fonte: Pugas, 2007.

A eletrólise é um fenômeno de oxi-redução, e sendo assim, o total de elétrons perdidos no pólo positivo deve ser igual ao total de elétrons recebidos no pólo negativo. O princípio da deposição metálica, apresentado por Foldes (1974), sugere que os íons metálicos de uma solução carregados com energia positiva com determinada valência transformam-se em átomos metálicos,

recebendo um numero de elétrons correspondentes e formando, consequentemente, uma camada metálica sobre um objeto qualquer. A Equação (1) exemplifica este principio.

$$M^{z+} + ze \rightarrow M$$
 (1)

Onde:

Mz+: íons metálicos;

M: átomos metálicos:

z: valência;

e: elétron.

A galvanização é exemplo de uma das aplicações da eletrólise do qual é caracterizada pela separação de diferentes partes de um composto em meio líquido ou dissolvido em água com íons, utilizando a eletricidade.

A eletrodeposição está relacionada ao revestimento de superfícies, cujos processos são utilizados na prateação, na niquelação, na cromação, etc. A zincagem é muito realizada porque é de fácil aplicação e resulta tratamento de superfície mais barato que outros tipos.

Para aumentar a resistência à corrosão branca e à abrasão da camada de zinco e melhorar o seu aspecto visual, realiza-se a cromatização após a zincagem. A camada formada tem diferentes colorações, dependendo da espessura da mesma.

Embora o objetivo original do processo de galvanoplastia seja proteger a superfície de peças metálicas, existe uma grande variação das etapas do processo, nos reagentes e nos metais utilizados, bem como nas finalidades desse processo, que vão desde o aspecto decorativo até a proteção contra oxidação de grandes estruturas metálicas, resultando em impactos variados ao meio ambiente e ao homem.

De acordo com Olivier (2006), as etapas do processo da indústria de galvanoplastia se resumem a: acabamento mecânico, desengraxamento, lavagem, decapagem, lavagem, acabamento fino e galvanização.

O acabamento mecânico se constitui de quatro fases: escovação, lixamento, polimento e jateamento. Essas etapas compreendem ações para limpeza e um melhor acabamento da peça preparando-a para o revestimento. As peças devem ser cuidadosamente tratadas antes do revestimento. A superfície do metal deve estar lisa, livre de manchas, poeira, óleo, ferrugem e outras impurezas. Conforme explica Pugas (2007), a limpeza pode ser feita em banhos em que as peças são imersas, seqüencialmente, em tanques de água para lavagem e em soluções de ácido sulfúrico ou clorídrico para neutralização e limpeza de sua superfície;

O desengraxamento visa à retirada de camadas de óleos e/ou graxa da superfície do metal. Existem diversos métodos, e a escolha depende do tipo de metal, do tipo de revestimento a ser realizado, da forma do metal, tamanho, o volume do resíduo e instalações da indústria. Dentre os métodos mais empregados citam-se aqueles que utilizam solventes orgânicos, ultra-som e desengraxamento eletrolítico.

A decapagem é todo o processo destinado à remoção de óxidos e impurezas orgânicas, incluindo nestas categorias: a carepa de recozimento e laminação, cascas de fundição, camadas de ferrugem e incrustações superficiais. O acabamento fino visa

proporcionar um acabamento uniforme em áreas mais detalhadas e de difícil acesso, facilitando a deposição metálica.

CPRH (2001) apresenta um fluxograma normalmente adotado pela indústria galvânica em seus processos produtivos, além dos diferentes resíduos gerados em cada etapa (Figura 2).

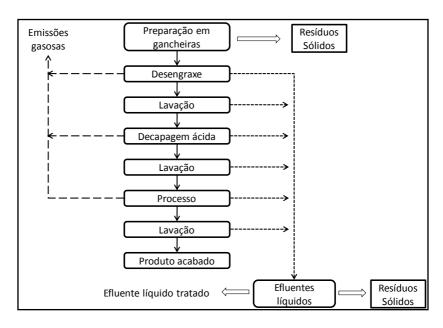


Figura 2 – Fluxograma típico do processo produtivo de uma indústria galvânica. Fonte: Adaptado de CPRH (2001).

Segundo Pugas (2007), os banhos galvânicos, que são as imersões às quais as peças são submetidas, dependem de sua composição e propriedades. Alguns metais são mais comumente utilizados nos banhos galvânicos. Entre eles, estão:

 a) Cianídricos de cobre: usados para fins de decoração e proteção de superfícies metálicas da ação de soluções ácidas. São usados para revestimento de peças de ferro, latão, ligas de zinco e alumínio, com a deposição de uma fina camada:

- Ácidos de cobre: bastante utilizados, pois, em pouco tempo, permite a deposição de camadas dúcteis com ótimo nivelamento de superfícies irregulares. Eletrólitos de fluoboratos de cobre são usados na produção de tubos, chapas, fios e moldes com grande intensidade de correntes elétricas, permitindo velocidade de eletrodeposição e camadas espessas;
- Níquel: compostos com sulfato de níquel são muitos utilizados devido ao bom controle qualitativo da solução, e possibilita o posterior depósito de cromo em sua camada. O cloreto de níquel permite maior condutividade elétrica proporcionando melhor distribuição do metal na peça;
- d) Cromo: a utilização de camadas de cromo, denominados de cromo duro ou brilhante, proporciona dureza e resistência ao desgaste. Em meio ácido, óxidos de cromo formam o oxiânion dicromato, que será reduzido e depositado sobre a peça.

A indústria galvânica é considerada potencialmente poluidora devido ao tipo de resíduo que gera. Os resíduos sólidos são classificados como perigosos de classe I, de acordo com NRB 10004 (2004). A utilização de cianeto e de diversos metais pesados como cromo, ferro, cobre, níquel, zinco, chumbo, entre outros, podem estar presentes no efluente, e comprometem a qualidade dos corpos receptores pela toxicidade que apresentam. Além disso, na Resolução CONSEMA 003/2008, a galvanoplastia está inserida como atividade potencialmente causadora de degradação ambiental.

2.3 PRODUÇÃO MAIS LIMPA NA GALVANOPLASTIA

Devido à grande quantidade de resíduos provenientes do processo produtivo dirigindo-se à ETE, é necessário trabalhar em busca de um modo de produção que possa minimizar a quantidade de poluentes a serem tratados.

A Produção mais Limpa (P+L) entra neste contexto, através de uma análise de todos os processos produtivos que permite identificar algumas etapas em que a redução da geração de resíduos pode ser realizada. Segundo UNEP (2006), "Produção Mais Limpa é a aplicação contínua de uma estratégia ambiental preventiva e integrada a processos, produtos e serviços para aumentar a eficiência total e reduzir riscos aos seres humanos e ao meio ambiente".

A P+L visa aumentar a eficiência no uso de matérias-primas, água, energia e insumos através da não-geração, minimização ou reciclagem de resíduos gerados em um processo, sejam eles líquidos, sólidos ou gasosos. Pretende, desta forma, eliminar a poluição durante o processo produtivo, e não após ele. Além dos benefícios ambientais decorrentes da minimização dos impactos ambientais, a P+L pode proporcionar economia, com contenção de custos, e aumento de competitividade no mercado.

Giannetti et al. (2008) concluíram que empresas galvânicas podem melhorar seu desempenho ambiental com uma visão crítica do processo produtivo, através de práticas de P+L. Pequenas mudanças na produção com investimentos mínimos trazem benefícios econômicos e ambientais. De acordo com o autor, as intervenções de P+L resultaram na redução de consumo de matérias-prima, energia e custos para disposição de resíduos.

Existem algumas ferramentas, aplicadas à galvanoplastia, que possibilitam a redução de geração de efluentes e resíduos, de acordo com Bernardes *et al.* (2000), a saber:

a) Aumento da vida útil dos banhos

É preciso ser feito um controle analítico regular dos banhos galvânicos, adicionando compostos químicos somente quando necessário. Deve-se ter conhecimento das impurezas e fontes de contaminação para otimizar o processo de recuperação dos banhos, pois são as impurezas que prejudicam a eficiência e a deposição de camadas. Aumentando a vida útil dos banhos, diminui-se o volume de reagentes químicos, acarretando em menores gastos. É preciso promover o tratamento dos banhos para remover íons metálicos, sais insolúveis e produtos orgânicos, visando o aumento de sua vida útil. Recomenda-se o tratamento químico, filtração, tratamento com carvão ativado, eletrólise e tratamento com membranas.

b) Diminuição do arraste do banho

Existem vários fatores que influenciam no arraste de volume de banho para a operação subsequente. Portanto, diminuindo este arraste, diminui-se a perda de produtos químicos e o consumo de água. Deve-se considerar a velocidade de retirada da peça do tanque, evitando o arraste do banho, o tempo de escorrimento deve ser ideal para que o arraste seja mínimo (10 segundos para peças suspensas pode reduzir em 60-80% o arraste), movimentação das peças tem de ser otimizado, a geometria e posicionamento das peças devem ser analisados para que favoreçam o escorrimento, e o controle das propriedades do banho podem facilitar o escorrimento (diminuição da viscosidade, aumento de temperatura, redução da tensão superficial são exemplos).

c) Substituição de processos ou componentes problemáticos

É possível trabalhar de forma a substituir compostos que podem ser problemáticos do ponto de vista ambiental. Deve-se substituir o uso de desengraxantes de cianetos por desengraxantes à base de silicatos. Pode-se usar zinco ácido ou alcalino sem cianetos. Banhos alcalinos e/ou ácidos também substituem o uso de cianetos. O cádmio pode, também, ser substituído por deposição de zinco-níquel. Pode-se substituir o cromo por níquel químico e compósitos de níquel, e anodização com acido crômico pode ser substituída por anodização com ácido sulfúrico e ácido sulfúrico/bórico.

Agentes complexantes também são problemáticos para ETEs, pois são muito difíceis de precipitar. Então, é interessante procurar novas maneiras mais sofisticadas de tratamento de efluentes.

d) Lavagem adequada das peças

Antes de realizar um enxágue nas peças, é preciso fazer um bom escorrimento, a fim de evitar arrastes para os tanques de lavagem. A lavagem pode ocorrer de varias formas: água corrente em cascata, em que há a entrada de água corrente contrária ao fluxo das peças, com adição de água limpa no último tanque enquanto a peça entra no primeiro tanque; enxágue em água parada, que é uma forma econômica de realizar uma prélavagem das peças para posteriormente passarem pela lavação em cascata; e enxágue com borrifadores, usado para peças planas com eficiência variando de acordo com a forma e posição dos bocais e da pressão utilizada, e neste caso um enxágue triplo em contracorrente é suficiente para ser efetivo.

e) Utilização de menor distância possível entre tanques

Uma mudança no leiaute do processo é requerida a fim de diminuir a distancia entre os banhos, e dessa forma reduzir as perdas de água e compostos químicos para o piso, que serão enviados para a ETE.

Outras técnicas de P+L são aplicáveis à galvanoplastia, e permitem redução no consumo de água nos processos produtivos de uma empresa. De acordo com Valenzuela (1999), as técnicas são as seguintes:

- Orifícios limitantes: o uso desta ferramenta controla a vazão em águas de lavagem, não permitindo que grandes quantidades de água sejam utilizadas desnecessariamente.
- Drag-Out: são tanques de recuperação utilizados para conter alguns metais valiosos que poderiam ser perdidos pelo carreamento das peças, como banhos de ouro ou prata.
- Água quente: os tanques de água quente podem ser liberados ao poucos, ao invés de serem descartados semanalmente, e desta maneira evitar a concentração iônica devido à evaporação e ao arraste. Esse descarte pode ser direcionado a tanques de lavagem ao invés de ir diretamente à ETE.

EPA (1997) apresenta outras estratégias de prevenção à poluição para a indústria galvânica que podem ser utilizadas visando a redução da geração de resíduos:

a) Treinamento de funcionários: esta estratégia pode contribuir para que os trabalhadores de uma empresa tenham as informações necessárias para reduzir a geração de resíduos. O

treinamento deve proporcionar aos funcionários o conhecimento de técnicas seguras para o manuseio de produtos guímicos. Este treinamento deve cobrir a segurança nas técnicas de lavagem e riscos químicos, em que somente trabalhadores treinados estarão aptos à mistura de produtos químicos. Para isso, as empresas precisam investir no treinamento de seus funcionários sabendo dos benefícios que podem ser alcancados. Os funcionários treinados devem a tarefas ser destinados específicas, como inspeção de tanques, distribuição de materiais e mistura de banhos, de maneira que estas tarefas serão realizadas corretamente. Funcionários bem treinados estão aptos a: compreender melhor o processo, operando os banhos em condições ótimas; minimizar a geração de derramamentos; e melhorar as condições das soluções dos banhos e reduzir o número de galvanizações mal realizadas.

- Governança de produção ("housekeeping") e manutenção preventiva: melhorias através de boas práticas de produção podem proporcionar oportunidades para reduzir a geração de resíduos com baixos custos. A manutenção preventiva e o manejo adequado de equipamentos e materiais pode minimizar vazamentos, derramamentos, perdas por evaporação e outros, liberações de produtos químicos potencialmente tóxicos. Isto pode ser feito através de inspeções e manutenção programadas, controle de compras e manejo de materiais, rápida remoção de pecas caídas em banhos, manter filtros e outros equipamentos em ordem, e autorização de um número de funcionários limitados para analisar amostras de produtos químicos de fornecedores. A rápida remoção de peças caídas em banhos pode evitar contaminação dos mesmos, e isso pode ser feito com instrumentos colocados em locais de fácil acesso. Os benefícios das estratégias de governança de processos são: eficiência ótima de máquinas e equipamentos; prevenção de perdas na produção; redução de rejeitos; redução de violação legal pelos efluentes: diminuição da quantidade de resíduos de vazamentos ocasionados por falhas de equipamentos; e aumento de segurança de trabalhadores.
- c) Prevenção de vazamentos: inspeção de vazamentos em

tanques e tubulações podem proporcionar reduções imediatas na geração de resíduos com baixos ou nenhum custo. As empresas devem inspecionar regularmente a produção, estoque e estação tratamento de efluentes da fábrica para identificar vazamentos, mal funcionamento de equipamentos, e outros itens que podem gerar resíduos. Isto pode ser feito pela caminhada pelos tanques e inspeção visual, ou por inspeções mais complexas com listas de checagem e registro de resultados. Com frequência, problemas são identificados nas inspeções antes que se tornem significativos. Sistemas de tubulações, filtros. tanques de estocagem, gancheiras defeituosas. automatizados vazão. controladores de entre outros procedimentos produtivos (incluindo tempo de drenagem e métodos de enxague) devem ser inspecionados regularmente.

- d) Prevenção de derramamentos: derramamentos podem ser reduzidos por treinamento para manuseio de materiais e métodos de prevenção de derramamentos. Treinamento deve incluir uso apropriado de calhas e funis durante transferência de materiais, desenho de calhas de drenagem para eliminar derramamentos e reduzir perdas, manutenção de níveis de líquidos nos tanques, utilização de rodos ou similares para limpar derramamentos e uso de calhas de segurança para conter derramamentos.
- inventário Gestão de compra. monitoramento. armazenamento, utilização e manipulação de produtos químicos: empresas devem comprar as menores quantidades possíveis de matéria prima, evitando desperdício e custo para disposição devido ao prazo de validade. Os materiais devem ser estocados em locais trancados e o acesso deve ser restrito a poucos funcionários designados para isso. Os materiais devem possuir rótulos indicando o prazo de validade para garantir que não se degradem. O manejo também deve estabelecer procedimentos padrões de operação, através de inventário de controle e compras. As empresas devem estabelecer procedimentos restritivos para a mistura de materiais, desenvolvidos para minimizar derramamentos, proporcionar misturas adequadas nos banhos, e assegurar que os banhos trabalhem com uma

quantidade mínima possível que reduza perdas.

- f) Testes de produtos químicos: muitos fornecedores abastecem as empresas com uma grande variedade de produtos químicos para teste, mas os produtos que não são utilizados acabam tornando-se resíduos. Assim, as empresas devem aceitar estes produtos desde que os fornecedores se responsabilizem pela coleta do material restante.
- g) Manutenção da qualidade da água de entrada: a qualidade da água está diretamente relacionada com a eficiência de processo e a geração de resíduo. Os problemas existentes são devidos a vários fatores como o nível de limpeza da água, a sensibilidade dos produtos de deposição e a evaporação no sistema. As empresas devem examinar a qualidade da água de entrada no processo para determinar se algum tipo de tratamento é necessário para adequá-la ao uso na galvanização. Diversos parâmetros como a dureza, presença de sólidos, altas concentrações de cálcio, magnésio e cloro, podem interferir na qualidade da água, e por isso devem ser removidos, garantindo a eficiência no sistema, bem como a redução da geração de resíduos.

2.4 GERAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTES NA INDÚSTRIA GALVÂNICA

É essencial a caracterização dos efluentes gerados em todo o processo produtivo, e para isso, é preciso conhecer quais são as fontes de sua geração e quais são as etapas do processo que os originam.

A geração de efluentes na indústria galvânica é bastante ampla, e suas características dependem diretamente das etapas dos processos em que são gerados e os compostos utilizados em cada um. Segundo Valenzuela (1999), existem várias etapas em que os efluentes são gerados:

- Extravasores dos tanques de preparação e lavagem de superfície, com solventes orgânicos de óleos e graxas, banhos ácidos, alcalinos eletrolíticos e alcalinos comuns;
- Extravasores dos tanques de lavagem das peças retiradas dos banhos eletrolíticos, ácidos e alcalinos;
- Descarga de fundo dos tanques para renovação dos banhos eletrolíticos;
- Descarga dos lavadores de gases para renovação da água de lavagem;
- Respingos entre tanques devido à transferência de objetos de uma unidade à outra;
- Vazamento de tanques e canalizações.

Conforme mostra CPRH (2001), a caracterização dos efluentes líquidos pode evidenciar o potencial poluente da atividade e identificar a presença de elementos contaminantes. Os mais comuns são: Cr⁶⁺, Cr³⁺, CN⁻, Fe, Zn, Cu, Ni, Sn, em processos de galvanização; fosfatos, Fe, Zn, CN-, Cr3+, em processos de fosfatização; e Al, Sn, Ni, F, em processos de anodização. A Tabela 2 apresenta os principais poluentes encontrados na atividade de galvanoplastia.

Tabela 2 – Principais poluentes inorgânicos na atividade de galvanoplastia.

Provenientes de processos galvânicos	Crômicos	Cromo decorativo Cromo duro Passivadores Cromatizantes
	Cianídricos	Cobre e zinco alcalinos Prata Ouro Desengraxantes com cianeto
Usinagem de	Quelatizados	Cobre e níquel químicos Passivadores de Fe e Al
metais	Óleo Solúvel e não-solúvel	Usinagem de metais Retífica de metais
Tratamento térmico, siderúrgicas e metalúrgicas primárias em geral		Cobre e zinco ácidos Zinco alcalino s/cianeto Níquel eletrolítico Anodização Decapantes ácidos Desengraxantes s/cianeto Soluções ácidas ou alcalinas Estanho Chumbo

Fonte: (CPRH, 2001)

As características do efluente galvânico dependem da origem, dos processos e dos produtos utilizados. De acordo com Ponte (2006), os efluentes podem ser caracterizados em:

- Efluentes crômicos banhos de cromo em geral, abrilhantadores e passivadores e suas águas de lavagem;
- Efluentes cianídricos banhos de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro, certas soluções desengraxantes e suas águas de lavagem contendo cianetos;
- Efluentes gerais ácidos soluções decapantes, soluções desoxidantes e suas águas de lavagem;
- Efluentes gerais alcalinos desengraxantes químicos por

imersão e eletrolíticos, lavagem de fosfato e decapante alcalino.

2.5 TOXICIDADE DO EFLUENTE GALVÂNICO

A galvânica é uma atividade industrial com grande potencial poluidor devido, principalmente, as características de seus efluentes líquidos. A presença de compostos tóxicos alerta para a necessidade de um tratamento eficiente que possa remove-los em concordância com a legislação. Caso contrário, seus efeitos podem ser bastante adversos para o meio ambiente em que são lançados. Os compostos de cádmio, chumbo, cianeto, cobre, cromo, níquel e zinco, presente no efluente galvânico, e seus efeitos adversos são apresentados a seguir.

Cádmio

Conforme apresenta Cardoso (2001), estudos realizados em áreas contaminadas com cádmio e outros metais verificaram que eles inibem a mineralização do nitrogênio e fósforo e diminuem a diversidade de fungos.

Em relação à saúde humana, os sinais e sintomas da intoxicação aguda por cádmio podem ocorrer logo após a exposição por um curto período de tempo: dores, arrepios, dor de cabeça e febre. Os principais efeitos observados na exposição a longo prazo são doença pulmonar crônica e enfisema, alem de distúrbios crônicos dos túbulos renais.

Chumbo

Em concentração de 0,1 a 0,5 mg/ml,este ele mento retarda a ruptura heterocíclica da matéria orgânica. As plantas que crescem em solos contaminados por este elemento tendem a concentrá-lo, sobretudo em seu sistema radicular. Alguns organismos, como as minhocas, tendem a acumular chumbo. Desta forma podem ser considerada uma das vias pelo qual este elemento entra na cadeia alimentar. Como um dado adicional, sabe-se que milhões de patos morrem cada ano na América do Norte por ingerir acidentalmente perdigões contendo chumbo.(RESTREPO, 2007)

No homem, a intoxicação depende do tipo de composto do chumbo, A intoxicação crônica se apresenta geralmente pela absorção de óxidos, carbonatos e outros compostos solúveis em água através do trato digestivo. A intoxicação aguda é menos freqüente e pode resultar da inalação de partículas de óxido de chumbo.

A intoxicação por chumbo orgânico geralmente se deve à inalação de tetraetilo de chumbo, o qual é altamente volátil e lipossolúvel. Um dos sintomas mais comuns de intoxicação aguda é a dor típica da cólica gastrintestinal. Como informa Restrepo (2007), a princípio existe um estado de anorexia, com sintomas de dispepsia e prisão de ventre e, depois, um ataque de dor abdominal generalizado. Outros sintomas que se pode apresentar é diarréia, sabor metálico na boca, náusea e vômitos, fatiga insônia e debilidade.

<u>Cianeto</u>

De acordo com Ramalho (2006), concentrações de cianeto livre entre 0,005 e 0,007 mg/L provocam efeitos adversos no nado e

na reprodução de peixes, que são os organismos aquáticos mais sensíveis a este composto, e concentrações entre 0,05 e 0,2 (limite estabelecido por lei para lançamento de efluentes) são letais para a maioria dos peixes.

Apesar das reações de formação de complexos e sais de estabilidade variável que ocorrem no meio ambiente, o cianeto é tóxico para muitos organismos em concentrações bastante baixas. Alguns efeitos adversos podem ser identificados pela intoxicação com cianeto: mortalidade adiantada, patologias, suscetibilidade à predação, alteração de respiração, padrões de crescimento alterado. Concentrações superiores que 200 mg/L são tóxicas para a maioria de espécies de peixes (CYANIDECODE, 2009; EISLER, 1991).

Os efeitos tóxicos do íon cianeto não são significantes, sendo o composto cianeto de hidrogênio (HCN) que determina a toxicidade para a vida aquática.

Em aves, os sintomas de intoxicação com cianeto incluem respiração ofegante, piscar de olhos, salivação e letargia alguns minutos após a ingestão.

Para os mamíferos, a intoxicação é relativamente comum, devido ao consumo de plantas forrageiras cianogênicas (alta concentração de cianeto na época de florescimento). Alguns sintomas de intoxicação com cianeto são: irritabilidade com tremores musculares, salivação, lacrimação, diarréia, urina em excesso, respiração dificultada seguida de descoordenação motora, e convulsões.

Apesar da toxicidade, muitas espécies toleram o cianeto em doses substanciais, ainda que letais, por longos períodos de tempo. Doses subletais de cianeto raramente resultam em efeitos cumulativos adversos (CYANIDECODE, 2009).

Cobre

A toxicidade aguda decorrente da ingestão de cobre não é freqüente em seres humanos e usualmente relacionados à ingestão acidental por alimentos (WHO, 1998). Vários casos de exposição aguda única foram relatados na literatura. Tais relatos referem-se ao uso de sulfato de cobre nas doses de 0,4 a 100 mg Cu e os sintomas apresentados foram vômito, sensação de ardor epigástrico, diarréia, letargia, anemia hemolítica aguda, dano renal e hepático, neurotoxicidade, aumento da pressão sanguínea e freqüência respiratória (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

Níveis excessivos de cobre inibem os grupos sulfidrilas das enzimas, tais como glicose-6- fosfatase e glutation redutase, os quais são responsáveis por proteger o organismo contra os danos provocados pelos radicais. A inibição da glicose-6-fosfatase leva a hemólise. A intoxicação aguda por cobre causa erosão do epitélio gastrintestinal associado à necrose centrilobular do fígado e necrose tubular dos rins (BARCELOUX, 1999; WHO, 1998).

A exposição crônica pode levar a um espessamento e esverdeamento da pele, dentes e cabelo. Em nível pulmonar, pode-se observar a irritação das fossas nasais, úlceras e perfuração de septo, além de hepatoxidade. Pode diminuir a fertilidade em animais de experimentação, tanto em machos como em fêmeas.

<u>Cromo</u>

Segundo informações apresentadas por da Silva & Pedrozo (2001), o cromo VI, no ecossistema, pode ter efeitos tóxicos entre moderados e agudos sobre plantas, aves, peixes,

mamíferos, etc. O cromo VI não degrada facilmente, havendo um grande potencial para sua acumulação em peixes.

Os principais danos na saúde humana são: dano gastrintestinal, insuficiência hepato-renal, lesões nasais, cutâneas, hepáticas e renais. Ademais, os compostos de cromo podem penetrar no organismo por exposição crônica e afetar vários sistemas. Quando os compostos de cromo são ingeridos por longo tempo produzem irritações, úlceras, hepatite, etc.

Níquel

A ingestão de altas quantidades de níquel origina as seguintes conseqüências: elevadas probabilidades de desenvolver câncer de pulmão, nariz, laringe e próstata, enfermidades e náuseas após da exposição ao gás de níquel, embolia pulmonar, falhas respiratórias, defeitos de nascimento, asma e bronquite crônica, reações alérgicas e desordens cardíacas. Desconhece-se o acúmulo do níquel em plantas ou animais, e como resultado o níquel não se biomagnifica na cadeia alimentar.

Os compostos que contém níquel podem precipitar a secreção da mucosa produzida pelas brânquias dos peixes, que morrem por asfixia. Por outro lado, o níquel complexado (niquelcianeto) é tóxico quando em baixos valores de pH. Concentrações de 1,0 mg/L desse complexo são tóxicas aos organismos de água doce (RESTREPO, 2007).

<u>Zinco</u>

O metal zinco é fundamental para a vida animal e seus metabolismos, com funções específicas como a estrutura e

função em mais de 300 enzimas. Entretanto, a exposição excessiva ao zinco pode ser prejudicial. O zinco pode se acumular em animais aquáticos em concentrações de até 1130 vezes a concentração presente na água (Pereira, 2008). Em ecossistemas aquáticos, a toxicidade do zinco é muito maior do que em organismos de sangue quente (Olivier, 2006).

A toxicidade do zinco depende de diversos fatores determinantes, como a espécie em questão, a composição do solo ou água. Gomez, Villar e Bonetto (1998) concluíram que o efeito tóxico do zinco se agrava à medida que o pH da água aumenta, além de fatores como dureza e condutividade.

De acordo com Malik, Sastry e Hamilton (1998), decréscimo de valores calóricos, redução de glicogênio, diminuição do teor de proteína e valor calórico de músculo e fígado causado por proteólise intensa são efeitos da toxicidade de zinco em peixes.

Segundo Sá et al. (2005), animais expostos a níveis de zinco superiores às suas exigências estão sujeitos a maiores gastos de energia, consumo protéico e síntese de enzimas para e excreção do zinco, provocando distúrbios metabólicos e fisiológicos e reduzindo desempenho do animal.

2.6 TRATAMENTO DE EFLUENTES

O tratamento dos efluentes de uma indústria galvânica, por processo físico-químico, deve ser realizado separadamente, pois o tratamento conjunto impossibilitaria sua otimização (CAMPOS, 1991). Assim, é necessário coletar os efluentes gerados no processo em tubulações distintas, para que não se misturem. Os despejos contendo cromo devem ser tratados para reduzir os

ânions de cromo VI para cromo III, os despejos com cianeto devem ser oxidados, e os outros efluentes neutralizados em combinação com os demais.

Os autores Bose, Bose e Kumar (2001) propuseram um método alternativo de tratamento em batelada para efluentes que contêm, juntos, metais pesados e cianeto. O sistema consiste na alteração do pH para o valor ideal de precipitação do metais presente no efluente. Após um tempo necessário para a sedimentação, remove-se o lodo e se realiza a cloração com hipoclorito de sódio apenas no sobrenadante. Este sistema permite que o cloro atue somente no cianeto presente no sobrenadante, e não mais nos metais. O esquema apresentado pelos autores está representado na Figura 3.

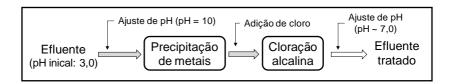


Figura 3 – Métodos de tratamento em batelada de efluentes galvânicos proposto por Bose, Bose e Kumar (2001).

Oxidação do Cianeto

Para realizar o tratamento do cianeto, é necessário transformá-lo em cianato.

Os reagentes mais utilizados para a oxidação do cianeto são o gás cloro e o hipoclorito de sódio. Segundo Ponte (2006), a faixa de pH ideal para a oxidação é acima de 10,5 evitando a formação de gases tóxicos.

A reação geral de oxidação do cianeto é:

$$CN^{-} + OCl^{-} \rightarrow CNO^{-} + Cl^{-}$$
 (2)

Há necessidade de transformação do cianeto a cianato, porém não é preciso realizar o tratamento do cianato, pois a legislação não restringe seu lançamento, e este tende a se hidrolisar ao longo do tempo. Contudo, o cianato pode ainda ser convertido em gás carbônico e gás nitrogênio. Portanto, o tratamento do cianeto pode ocorrer em duas etapas. De acordo com Valenzuela (1999), as etapas e respectivas reações químicas são:

Etapa 1: Oxidação do cianeto a cianato em faixas de pH acima de 11

$$NaCN + NaCIO \rightarrow NaCNO + NaCI$$
 (3)

Etapa 2: Oxidação do cianato a gás carbônico (CO_2) e gás nitrogênio (N_2), com valores de pH entre 8,0 e 8,5.

$$2NaCNO + 3NaClO + H_2O \rightarrow 2CO_2 + N_2 + 3NaCl + 2NaOH$$
 (4)

Outros reagentes também podem ser utilizados para oxidar o cianeto, como o peróxido de hidrogênio e o sulfato ferroso (FeSO₄), entretanto seu uso é restrito devido ao custo elevado.

Redução do Cromo Hexavalente

Conforme apresenta Ponte (2006), o cromo hexavalente é facilmente reduzido para a forma trivalente mediante a dosagem de dióxido de enxofre (SO₂), metabissulfito de sódio ou sulfato

ferroso, este último, praticamente, não mais usado devido ás quantidades de lodo gerado.

O reagente mais encontrado em uso hoje é o metabissulfito de sódio ($Na_2S_2O_5$) que em água forma bissulfito de sódio:

$$Na_2S_2O_5 + H_2O \rightarrow 2 NaHSO_3$$

A reação de redução dá-se em meio ácido, ao que bissulfito de sódio converte-se em ácido sulfuroso e bissulfato de sódio:

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow + H_2SO_3 + NaHSO_4$$

A redução de cromo hexavalente é rápida abaixo de pH 3,0:

$$2 H_2 CrO_4^{-2} + 3 H_2 SO_3^{-} \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + 5 H_2O$$

O fim da reação pode ser detectado visualmente pela cor azul final característica de cromo III.

Precipitação de Metais

A remoção de metais em sistemas de tratamento de efluentes galvânicos ocorre principalmente por precipitação química. Os efluentes pré-tratados de cromo e cianeto juntam-se a outros efluentes em um único sistema, denominado neutralização (Pasqualini, 2004). Nesta etapa, há um pH ótimo para que ocorram as reações de precipitação. Entretanto, cada metal possui um pH de solubilidade mínima. Assim, é necessário ajustar o pH numa faixa ideal de acordo com o metal a ser precipitado. Deve-se também considerar quais metais estão presentes em uma mesma solução e qual o pH ótimo para remove-los. A Figura 4 apresenta as curvas para as concentrações de diversos metais em função do valor de pH.

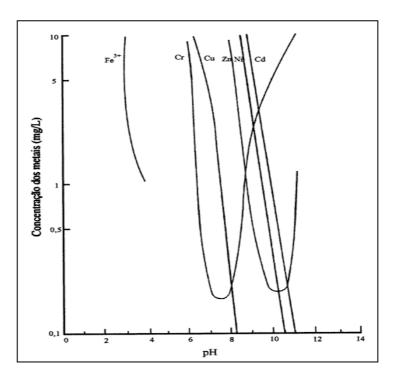


Figura 4 – Diagrama de solubilidade de metais em função do pH. Fonte: ECKENFELDER JR, 1980.

Para a precipitação dos metais utilizam-se hidróxidos, como o hidróxido de sódio ou soda cáustica (NaOH), o hidróxido de cálcio ou cal (Ca(OH)₂) ou o carbonato de cálcio (CaCO₃).

Na Tabela 3 estão os valores de pH ideais para a precipitação e as concentrações que podem ser atingidas de alguns metais comuns na galvanoplastia.

Tabela 3 – Faixa de pH comum para precipitação de metais de acordo com o neutralizante utilizado.

Concentração residual do metal		pH de precipitação								
		4	5	6	7	8	9	10	11	12
Pb ⁺⁺ < 0,5 mg/L				//	//	//	//		RXX	XX
Cd ⁺⁺ < 0,2 mg/L									555 5	888
Ni ⁺⁺ < 0,5 mg/L								888	ररर	XX
Zn ⁺⁺ < 2,0 mg/L								XXX	5555	
Fe ⁺⁺ < 3,0 mg/L					XX	5	XX	555	RXX	XXX
Cu ⁺⁺ < 0,5 mg/L					XX	XX	XX	RXX	555	XXX
Cr ⁺⁺⁺ < 0,5 mg/L					X					
Al ⁺⁺⁺ < 3 mg/L		QQ	Çζ	XX	X	XX	Çζ	KX K	YX Y	XXX
Fe ⁺⁺⁺ < 3 mg/L	XX	88	∞	\otimes	X	XX	∞		3 83	1000
Utilização de soda cáustica			50	X	33	$\delta \delta$	$\delta \delta$	$\delta X X$	xx	888
Utilização de cal			7	$\overline{/}$	$/\!/$	$/\!/$	//		7//	
Utilização de carb. de cálcio										

Fonte: Adaptado de Bernardes et al. (2000).

Além da precipitação química, existem outros métodos de tratamento. Carrara (1997) cita alguns:

- a) Membranas filtrantes: não removem todo o metal do efluente, mas permite sua separação e concentração. Não é preciso adicionar produtos químicos e não exercem impacto sobre os contaminantes. Podem ser aplicadas com osmose reversa, permitindo a recuperação de materiais como níquel e cromo, reciclando água para o processo, e também ultrafiltração e nanofiltração.
- b) Troca iônica: não trata completamente o efluente, mas quando é aplicado em conjunto com outros tratamentos, pode produzir efluente passível de reutilização em enxágues nos processos galvânicos.

O método de tratamento que tem sido extensivamente utilizado para os efluentes galvânicos consiste na precipitação e

separação dos metais do efluente, sua neutralização e seu descarte. Os efluentes contendo cromo e cianeto são tratados separadamente e depois combinados com os outros efluentes gerados (EPA, 1985). A Figura 5 apresenta um sistema de tratamento de efluentes normalmente empregado na galvanoplastia.

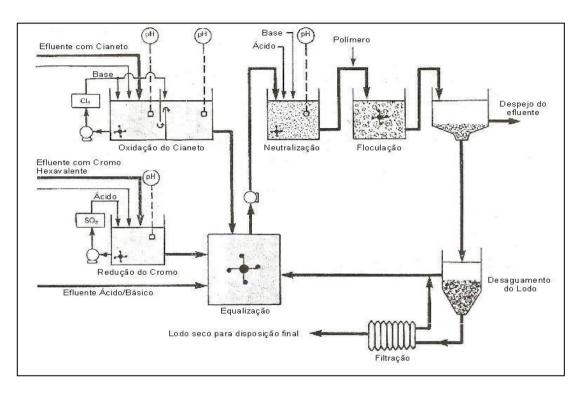


Figura 5 - Sistema de tratamento de efluente típico em indústria galvânica. Fonte: EPA, 1985.

3 METODOLOGIA

Esta pesquisa foi realizada na Região Metropolitana de Florianópolis – SC, inserida na Região Hidrográfica 8 – Litoral Centro (Figura 6).

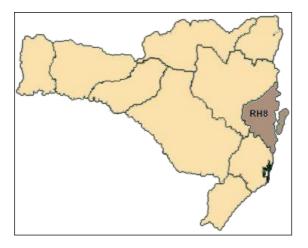


Figura 6 – Região Hidrográfica 8 – Litoral Centro, no estado de Santa Catarina. Fonte: CEDIBH, 2009.

A seguir é apresentada a descrição de cada metodologia utilizada de acordo com os objetivos específicos.

3.1 Metodologia para objetivo específico 1

A primeira etapa desta pesquisa consistiu em caracterizar as empresas galvânicas da Região Metropolitana de Florianópolis, especificamente os municípios de Biguaçu, Florianópolis, Palhoça e São José. Esta etapa foi divida em duas partes: identificação das empresas situadas na região e levantamento detalhado de informações referentes ao processo produtivo da galvânica parceira da pesquisa.

Para a identificação de empresas que exercem atividades galvânicas, foram realizadas pesquisas em diversas fontes com possibilidade de registro. Inicialmente a pesquisa foi realizada na internet, em sites específicos de cadastros telefônicos (listas telefônicas on-line) e as palavras-chave utilizadas para realizar as buscas foram galvanoplastia, galvanização, cromagem, zincagem, anodização, niquelação, tratamento de superfície e tratamento superficial, refinando a busca exclusivamente para os municípios de Biguaçu, Florianópolis, Palhoça e São José.

Outra fonte utilizada para encontrar empresas galvânicas foi o Sindicato Patronal de Metalúrgicas de Florianópolis e Região. Através de contatos com este sindicato, foi solicitado uma listagem com as empresas de galvanoplastia da região.

O Conselho Regional de Química da 13ª Região também foi consultado para verificar quais empresas poderiam estar cadastradas, uma vez que é obrigatório o registro de empresas que utilizam produtos químicos no processo produtivo. Um ofício foi encaminhado solicitando uma listagem com as galvânicas da região.

As prefeituras dos municípios estudados foram contatadas para o levantamento de empresas galvânicas que possuíam Alvarás de Funcionamento.

A Polícia Federal foi consultada, pois possui registros de empresas de galvanoplastia devido à utilização de ácido sulfúrico e muriático.

A Fundação do Meio Ambiente (FATMA) foi contatada para levantar as empresas galvânicas registradas e verificar a situação legal das mesmas neste Órgão.

Devido à obrigatoriedade de licença cedida pelo Exército para utilização e estocagem de cianeto, as empresas de galvanoplastia devem estar registradas nesta entidade. Foi encaminhado um ofício para a 14ª Brigada de Infantaria Motorizada, unidade responsável pelo licenciamento dessas empresas, localizada em Florianópolis, solicitando uma listagem.

O propósito inicial desta pesquisa era trabalhar com três galvânicas da região que representassem uma pequena, média e grande empresa, porém não houve retorno por parte das empresas em colaborarem com o desenvolvimento do projeto. A maioria delas foi bastante fechada para participar da pesquisa, por razões não esclarecidas. Acredita-se que haja receio, por parte das empresas, de que pudessem ser prejudicadas por práticas ambientalmente incorretas. Por estes motivos, foi realizada parceria com uma empresa que se mostrou receptiva, e que se comprometeu a colaborar com a pesquisa.

Após a identificação das empresas e estabelecimento da empresa parceira foi iniciado o levantamento de informações referentes aos processos galvânicos. A partir desde ponto, as referências à empresa são daquela parceira desta pesquisa.

Foram realizadas visitas e aplicados questionários, como instrumento para levantar informações da empresa. Cada questionário possui um objeto de investigação. O Quadro A apresenta o questionário que foi aplicado para levantar informações gerais da empresa parceira, como forma de caracterizá-la. O Quadro B apresenta o questionário realizado para levantar informações relativas aos tipos de licença necessários às empresas galvânicas para realizarem suas atividades. No Quadro C são mostrados os dados levantados relativos ao processo produtivo. No levantamento de produtos químicos utilizados nos processos, foi consultado o proprietário, diversos funcionários e os fornecedores de insumos. Os quadros citados estão no Apêndice 2 deste trabalho.

Com os dados levantados sobre o processo produtivo, foram elaborados os fluxogramas de processo para facilitar o entendimento da produção, permitindo observar os elementos produtivos de forma global.

3.2 Metodologia para objetivo específico 2

Esta etapa da pesquisa foi dividida em três fases: 1 – pesquisa bibliográfica sobre P+L na galvanoplastia; 2 – identificação de ferramentas de P+L adotadas pela empresa; e 3 – proposição de medidas de P+L para as empresas do setor da região pesquisada.

A pesquisa bibliográfica foi realizada em diversos materiais como Manuais da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB), Centro Nacional de Tecnologias Limpas (CNTL), Companhia Pernambucana do Meio Ambiente (CPRH), United States Environmental Protection Agency (US-EPA) e

Environmental Protection Agency Ireland, que tratam especificamente do assunto. O acesso aos documentos da CETESB, CNTL e US-EPA foi viabilizado por contato direto com estas instituições, que disponibilizaram o material para a realização desta pesquisa.

Para a identificação das ferramentas adotadas, foram realizadas diversas visitas às instalações da empresa, observações dos elementos produtivos, análises de fluxograma, e entrevistas com funcionários, baseados no conteúdo bibliográfico estudados anteriormente.

Após o conhecimento teórico e experiência prática do assunto, as informações adquiridas foram compiladas e sistematizadas para a realidade regional, através da elaboração de uma Cartilha, que contém variadas técnicas de P+L aplicáveis à indústria galvânica, cujo intuito é fornecer informações às empresas do setor de galvanoplastia. A cartilha completa está no Apêndice 2.

3.3 Metodologia para objetivo específico 3

Após a análise dos processos produtivos e da proposição de medidas de P+L que poderiam ser adotadas, foram identificados e caracterizados os tipos de tratamento de efluentes realizado pela empresa selecionada. Esta identificação foi feita através de visitas e entrevistas com os empreendedores e funcionários responsáveis pelo tratamento, que responderam os questionários. O Quadro D, no Apêndice 1, apresenta os ítens que foram abordados nas entrevistas para caracterizar o tratamento de efluentes.

Para facilitar a compreensão do funcionamento do tratamento foram elaborados fluxogramas (Figura 15 e Figura 16) indicando

suas etapas, os produtos químicos usados e outras informações pertinentes.

Todas as análises citadas anteriormente foram realizadas no Laboratório Integrado de Meio Ambiente – LIMA, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina, com exceção dos ensaios de toxicidade, que foram feitos no Laboratório de Toxicologia Ambiental - LABTOX, do mesmo departamento.

A metodologia para cada análise é descrita no Quadro 1.

Quadro 1 - Parâmetros analisados e métodos de determinação.

Variável	Método	Equipamento	Referência
Cianeto	Piridina-pirazolone	Espectrofotômetro HACH modelo DR/2010	APHA, 2005
рН	Potenciométrico	pHmetro marca Alfakit AT 310	
Zinco	Zincon - espectrofotometria	Espectrofotômetro HACH modelo DR/2010	APHA, 2005
Ferro	Hierro - espectrofotometria	Espectrofotômetro HACH modelo DR/2010	MERCK, [1974]
Sólidos Totais	Gravimetria	Balança marca Shimadzu modelo AY220	APHA, 2005
Turbidez	Nefelométrico	Turbidímetro Marca Hach 2100N	US - EPA, 1993a
Toxicidade	Toxicidade Aguda – <i>Daphnia magna</i>		Norma Técnica NBR 12713

3.3.1 Estratégias de tratamento

Esta etapa da pesquisa foi realizada com os seguintes propósitos:

- Simular o tratamento dos efluentes gerados pela empresa, considerando os elementos existentes na sua ETE;
- Otimizar o tratamento de efluentes em relação aos métodos empregados e às dosagens de produtos químicos utilizadas, de maneira que os parâmetros analisados do efluente final atendessem às exigências legais pertinentes;

Foram coletados 50 litros de amostra do efluente do tanque de *Lavação do Ácido* da empresa. A escolha deste efluente justifica-se pelo grande volume que é tratado mensalmente (cerca de 30.000 litros), representando a maior parte dos efluentes tratados. Outros efluentes, como o de *Lavação do Cromo*, não foram estudados porque são tratados e descartados uma vez por ano e representam pequenos volumes

Caracterização do efluente bruto

As análises iniciais de laboratórios foram realizadas para caracterizar o efluente bruto da empresa. Foram determinadas as concentrações de ferro, zinco, cianeto, sólidos totais e turbidez deste efluente, de acordo com os métodos apresentados no Quadro 1.

Determinação do pH ótimo de precipitação dos metais

Nesta etapa foram feitos testes de jarros para determinar um valor ótimo de pH capaz de precipitar o zinco e o ferro simultaneamente. A Figura 7 apresenta o aparelho Jarteste utilizado nestes experimentos. Para estes ensaios foram dispostos 500 mL do efluente bruto em 6 jarros distintos. Em casa teste alterou-se o pH na faixa de 8 a 13 (intervalo de uma unidade para cada jarro) utilizando uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) a 30%. Após a alteração de pH no valor desejado, o efluente foi submetido ao processo de sedimentação por 2 horas.



Figura 7 – Aparelho Jarteste utilizado nos ensaios para determinação do pH ótimo de precipitação de metais.

Amostras do sobrenadante foram coletadas, e analisaram-se as concentrações de ferro e zinco. A Figura 8 apresenta um esquema dos testes de jarros realizados, sendo 'X' os valores de pH testados.

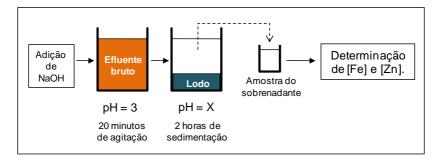


Figura 8 – Esquema dos testes de jarros para determinação do pH ótimo de precipitação do ferro e zinco.

A remoção de ferro com os valores de pH testados atendeu aos parâmetros legais em todos os experimentos. Por este motivo as análises de ferro foram interrompidas a partir dos testes para oxidação do cianeto, pois foi verificado alta remoção conjunta com o zinco no pH ótimo encontrado.

Oxidação do cianeto

Foram testadas dois métodos para a oxidação do cianeto. O primeiro, foi realizado seguindo o método utilizado pela empresa. O segundo, de acordo com o método apresentado por Bose, Bose e Kumar (2001).

Nos dois métodos, avaliaram-se os dois estágios de oxidação do cianeto, sendo o 1º estágio a oxidação de transformação do cianeto em cianato e o 2º estágio a oxidação de cianato para gás nitrogênio (N₂) e gás carbônico (CO₂).

No primeiro método, realizado pela empresa, os ensaios foram realizados tomando-se duas amostras com 500 mL de efluente bruto, que foram submetidas a diferentes alterações de pH e

dosagens de hipoclorito de sódio (NaCIO) a 10%. As amostras foram agitadas em béqueres, e após este procedimento foram colocadas em dois cones distintos para a sedimentação. Após duas horas de precipitação, o sobrenadante foi coletado, e analisaram-se as concentrações de zinco, cianeto e turbidez. Na Figura 9 é apresentado o efluente (a) antes e (b) após a precipitação.

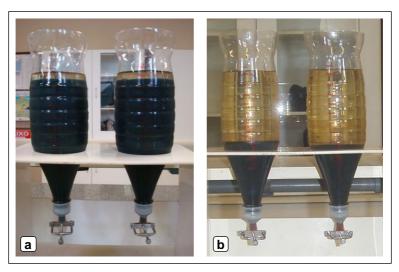


Figura 9 - Efluente (a) antes e (b) após a precipitação .

A Tabela 4 apresenta as dosagens de hipoclorito de sódio avaliadas para as duas etapas de oxidação do cianeto pelo método usado pela empresa.

Tabela 4 – pH e dosagens de hipoclorito de sódio testadas para oxidação do cianeto em dois estágios, no método de oxidação do cianeto utilizado pela empresa.

Estágio de oxidação	1º estágio (pH = 10)	2º estágio (pH = 7)	
	1,2	1,7	
December de NaCIO (m.L./L.)	1,3	1,8	
Dosagem de NaClO (mL/L)	2,4	3,6	
	4,8	7,3	

O segundo método de oxidação do cianeto foi caracterizado pela inversão do tratamento utilizado pela empresa, baseado no método de Bose, Bose e Kumar (2001). Nesta etapa o efluente galvânico inicialmente passa por processo de sedimentação dos metais, através da correção de pH, e posteriormente é feita a cloração alcalina apenas no sobrenadante (Figura 3). Optou-se por este tratamento pelos resultados do primeiro método de oxidação, em que as concentrações de cianeto não atendiam as exigências legais, possivelmente devido à presença de metais. Os autores citados acima, Bose, Bose e Kumar (2001), justificaram este método pela excessiva produção de lodo, baixas cinéticas de precipitação de metais, e ineficiência na remoção de metais devido à baixa sedimentação e agregação de metais precipitados. Desta forma, adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) a 30% para corrigir o pH das amostras para 10 (ideal para precipitação do zinco e ferro, e mínimo recomendado para evitar a formação de gases tóxicos), que foram submetidas à sedimentação por 24 horas. Após este tempo, o sobrenadante das amostras foi coletado e diferentes dosagens de hipoclorito de sódio foram aplicadas, tanto para o 1º estágio de oxidação, como para o 2º. O tempo de mistura para o 1º e 2º estágio foram 15 e 20 minutos, respectivamente, sendo que para o 2º estágio, houve a correção de pH para 7 com ácido sulfúrico a 30%, que é a faixa ideal para que ocorram as respectivas reações químicas (reações 3, 4 e 5).

Na Tabela 5 estão apresentadas as dosagens de hipoclorito de sódio utilizadas para remover o cianeto utilizando o método proposto por Bose, Bose e Kumar (2001).

Tabela 5 – dosagens de hipoclorito de sódio testadas para oxidação do cianeto em dois estágios, no método proposto por Bose, Bose e Kumar (2001).

Estágio de oxidação	1º estágio (pH = 10)	2º estágio (pH = 7)
	1,2	3,05
	2,4	6,1
	3,6	9,15
Dosagem de NaClO (mL/L)	4,2	10,65
Dosagem de Nacio (mz/z)	4,5	11,44
	4,8	12,2
	9,6	24,4
	10,2	25,92

4 RESULTADOS

Os resultados serão apresentados de acordo com cada objetivo específico.

4.1 Resultados obtidos para o objetivo específico 1

4.1.1 Identificação das empresas situadas na região

Na identificação de empresas galvânicas da região pesquisada, obtiveram-se os seguintes resultados nas diversas fontes utilizadas:

- a) Listas Telefônicas da Internet: nove (9) empresas foram encontradas e estão cadastradas em um mesmo sítio (TELELISTAS, 2009), que apresentou maior número de resultados.
- b) Sindicato Patronal de Metalúrgicas de Florianópolis e Região: cento e vinte e sete (127) empresas vinculadas ao setor metalúrgico e a atividade correspondente, sendo nove (9) em Biguaçú, trinta de cinco (35) em Florianópolis, vinte e dois (22) em Palhoça e sessenta e uma (61) em São José. Porém, em nenhuma delas, há o atividade 'qalvanoplastia' registro da ou termos relacionados. Isso pode ser explicado pelas diferentes atividades desenvolvidas por cada empresa. Ou seja, uma mesma empresa pode realizar outras atividades metalúrgicas além da galvanoplastia, e por este motivo a atividade registrada no Sindicato pode variar. Por exemplo, a empresa realiza, além da galvanoplastia, a comercialização de ferragens, e está registrada como Comércio de Ferro
- c) Conselho Regional de Química da 13ª Região (CRQ XIII): vinte e duas (22) empresas cadastradas no órgão sob o

nome da atividade 'galvanoplastia'.

- d) Prefeituras: nenhuma prefeituras das forneceu informações sobre o cadastro de empresas. Algumas alegaram que a sobrecarga de trabalho dificultaria o levantamento deste tipo de informação, uma vez que o registro de alvarás junto à prefeitura não contempla o tipo de atividade desenvolvida por cada empresa. Outras prefeituras não puderam passar informações, alegando que a listagem de empresas trata-se de sigilo judiciário. O artigo 198, do CÓDIGO TRIBUTÁRIO NACIONAL, da LEI Nº 5.172, DE 25 DE OUTUBRO DE 1966, "...é vedada a divulgação, por parte da Fazenda Pública ou de seus servidores, de informação obtida em razão do ofício sobre a situação econômica ou financeira do sujeito passivo ou de terceiros e sobre a natureza e o estado de seus negócios ou atividades".
- e) Polícia Federal: não se obteve informações sobre o número de empresas galvânicas cadastradas neste órgão. De acordo com o Setor de Controle e Fiscalização de Produtos Químicos, da Divisão de Controle de Produtos Químicos, qualquer informação sobre cadastros ou licenças cedidas para empresas trata-se de sigilo policial. Os embasamentos legais para o não fornecimento de informação, segundo o Órgão, são:
- Inciso VIII, do Artigo 116, Capítulo I, Título IV, da Lei 8.112, de 11 de Dezembro de 1990, que "Dispõe sobre o Regime Jurídico dos Servidores Públicos Civis da União, das Autarquias e das Fundações Públicas Federais", é um dos deveres do servidor guardar sigilo sobre assunto da repartição.
- Inciso XLIII, do Artigo 43, Capítulo VII, da Lei Nº 4.878, de 3 de Dezembro de 1965, que "Dispõe sobre o Regime Jurídico Peculiar aos Funcionários Policiais Civis da União e do Distrito Federal", é transgressão disciplinar do funcionário policial, entre outras, "publicar, sem ordem expressa da autoridade competente, documentos oficiais, embora não reservados, ou ensejar a divulgação do seu

conteúdo, no todo ou em parte".

- f) FATMA: de acordo com o técnico responsável pelo licenciamento de empresas na região de Florianópolis, existem atualmente 3 empresas licenciadas por este Órgão. Ressalta-se que, segundo informações deste técnico, a FATMA não possui banco de dados sobre as empresas licenciadas.
- g) Exército: não se obteve um número de galvânicas cadastras, pois o fornecimento de listagem de empresas depende de diversos fatores burocráticos e hierárquicos, como a autorização de superiores de outras divisões do Exército, e este procedimento pode levar muito tempo. Durante o decorrer da pesquisa, não houve retorno deste Órgão.

A Tabela 6 apresenta os números de empresas cadastradas nas diferentes fontes pesquisadas.

Tabela 6 – Fontes e número de registros de empresas galvânicas cadastradas na Região Metropolitana de Florianópolis.

Fonte	Nº de empresas
Listas Telefônicas on-line	9
Sindicato Patronal de Metalúrgicas de Florianópolis e Região	127*
Conselho Regional de Química da 13ª Região	22
Prefeituras Municipais	Não divulgou listagem
Policia Federal	Não divulgou listagem
FATMA	3
Exército - 14ª Brigada de Infantaria Motorizada	Não divulgou listagem

^{*} nenhuma delas é especificada na categoria galvanoplastia.

Como referência numérica das empresas da região, acredita-se que ao menos 22 empresas realizam atividades galvânicas, baseado nos registros fornecidos pelo CRQ XIII-SC.

A Figura 10 ilustra a distribuição geográfica das empresas galvânicas encontradas em lista telefônica 'on-line' e nos registros do CRQ XIII-SC. Pode-se observar que existe certa distância entre elas, e que não um único centro em que elas se agrupam, localizando-se ao longo da costa da Região Metropolitana de Florianópolis.

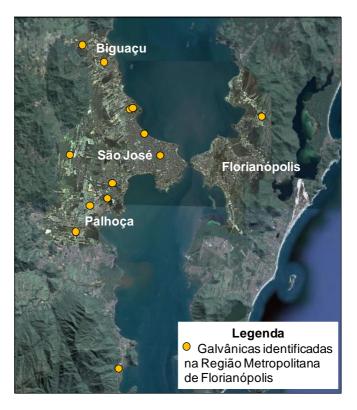


Figura 10 – Distribuição geográfica das empresas galvânicas na Região Metropolitana de Florianópolis. Fonte: Google Earth em 21/01/2010 – Data SIO, NOAA, U.S. Navy, NGA, GEBCO / image © 2010 GeoEye / © 2010 Inav/Geosistemas SRL © 2010 MapLink/Tele Atlas .

4.1.2 Informações gerais da empresa parceira

A empresa é considerada de grande porte, considerando o nível do setor da região pesquisada, e não conforme classificação proposta por BNDES (2009) e SEBRAE (2009). A empresa possui 15 funcionários, que trabalham em turnos distintos. O tipo de galvanização realizada é a zincagem cianídrica e cromagem. De acordo com proprietário, são galvanizadas 0 aproximadamente 50 toneladas de pecas por mês, gerando um faturamento de R\$47.500,00. O preço de serviço cobrado depende do tipo de peça, e varia entre R\$ 0,95 e R\$ 2,00 por quilo.

Os procedimentos para abertura de empresa galvânica são subordinados à elaboração de projetos e aceitação dos órgãos competentes. Deve-se elaborar um projeto que contenha todas a unidades e elementos do empreendimento, bem como da estação de tratamento de efluentes, assinadas por Engenheiro Sanitarista. Este projeto deve ser encaminhado ao órgão ambiental competente (FATMA), que irá verificar se a área da empresa é apropriada para aquela atividade. Além disso, representantes da FATMA farão vistoria na empresa para averiguar se as instalações estão de acordo com o projeto encaminhado. É necessário também entrar com pedido de Alvará na prefeitura para exercer aquela atividade.

Deve-se entrar em contato com o Exército para que libere a empresa de estocar cianeto. Para isso, ocorre vistoria do Exército na empresa para conferir se o local de armazenamento do produto é adequado.

Com o Policia Federal, há uma vistoria para verificar se a quantidade de ácido muriático em estoque esta dentro dos limites estabelecidos. Esta quantidade depende das necessidades de cada empresa, e consequentemente o valor da licença também será diferente

O CRQ exige que a empresa possua um químico responsável pelos produtos químicos utilizados.

Na Tabela 7 estão expressos os tipos de licenças exigidos por cada órgão licenciador, seus prazos de validade e custos. Notase que os valores cobrados para o licenciamento se tornam onerosos, dependendo do porte da empresa. Isto pode justificar a existência de empresas galvânicas clandestinas, não cadastradas nos órgãos competentes, o que representa altos riscos de contaminação e poluição do ambiente por passivos ambientais negativos, devido à ausência de medidas de controle ambiental.

Ressalta-se que não há uma ordem exata a ser seguida para a abertura da empresa. Portanto, todos as entradas e solicitações para as instituições citadas podem ser feitos concomitantemente.

Tabela 7 – Informações sobre as licenças necessárias para exercer atividades galvânicas.

Órgão Licenciador	Tipo de Licença	Validade	Custo (R\$)
FATMA	Licença Ambiental de Operação	1 ano	1.090,00
Exército	Certificado de Registro	1 ano	620,00
Polícia Federal	Certificado de Licença de Funcionamento	1 ano	300,00 *
Conselho Regional de Química	Certificado de Registro Anual	1 ano	1.384,00
Prefeitura Municipal	Licença para localização e funcionamento	1 ano	Não informado

^{*} custo para estocagem de até 500 quilos de ácido muriático.

4.1.3 Levantamento de informações do processo produtivo

Os próximos resultados obtidos são relativos ao processo produtivo da empresa. Os dados iniciais resultaram da compilação de informações sobre os produtos químicos utilizados no processo. Os produtos identificados e suas respectivas funções estão apresentados no Quadro 2.

Quadro 2 – Produtos químicos utilizados nos processo galvânicos da empresa.

Produto Químico	Função	Quantidade utilizada (semanalmente)
Abrilhantador	Proporcionar efeito de brilho na peça na etapa de zincagem.	5 litros
Purificador	Remover eventuais impurezas no banho de zincagem.	5 litros
Passivador azul (cromo)	Proporcionar brilho azulado à peça, além de auxiliar a proteção do zinco depositado.	5 litros
Ácido clorídrico ou muriático	Remoção de impurezas das peças, principalmente ferrugem.	800 litros
Cianeto de sódio	ciante de com capacidade dispersiva,	
Soda cáustica	Correção de pH no tanque de neutralização, banho de zinco e no tratamento de efluentes.	50 kg
Zinco sólido (esferas)	Deposição do zinco nas peças – galvanização.	125 kg

Na Figura 11 podem ser observadas as etapas em que cada um dos produtos químicos utilizados no processo galvânico são empregados.

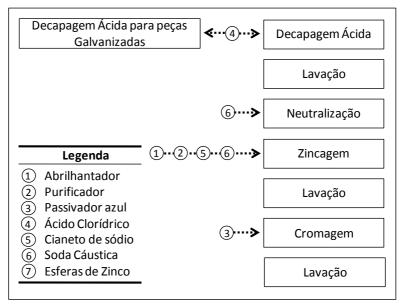


Figura 11 – Produtos químicos utilizados em cada etapa do processo produtivo.

Foi elaborado um fluxograma de processo da empresa (Figura 12). Observa-se nesta figura que diferentes peças (sem óleo, com óleo e galvanizada) são submetidas ao processo de galvanização, e de acordo com seu tipo, seguem caminhos distintos. Os processos comuns aos três tipos de peças são: Preparação Recepção das Peças → Pesagem → em Gancheiras. Neste último procedimento. as peças são penduradas em gancheiras por fios de cobre, por permitirem a

passagem de corrente elétrica, e apresentarem boa resistência nas imersões de todo o processo.

A partir deste ponto, as peças com óleo são limpas manualmente com gasolina e direcionadas ao tanque de zincagem desligado, durante cinco (5) minutos para que os constituintes do banho removam o óleo da peça. Depois desta limpeza, são imersas no tanque de *Lavação do Ácido* com duas funções: retirar o excesso de líquidos provenientes da etapa anterior para a não contaminação da etapa subsequente, e, principalmente, remover todo o cianeto impregnado na peça, evitando sua entrada no tanque de *Decapagem Ácida* e a formação de gás cianídrico ou ácido cianídrico (CNH), extremamente tóxico e nocivo aos trabalhadores (Valenzuela, 1999). A partir do tanque de *Lavação do Ácido* seguem o processo normal aos três tipos de peças.

As peças zincadas são novamente submetidas ao processo galvânico com a finalidade de renovar a reforçar sua camada protetora, que já estava comprometida. Depois da Preparação em Gancheiras, seguem para o tanque de Decapagem Ácida para Peças Galvanizadas. Este tanque tem a mesma função do tanque de Decapagem, porém sua acidez é mais branda (pH em torno de 5), evitando que o zinco da peça seja solubilizado para o tanque. Após esta etapa, a peça segue para o tanque de Lavação do Ácido e segue o processo normal às três peças.

Posteriormente à *Preparação em Gancheiras*, as peça sem óleo, mais comuns no dia-a-dia das empresas, seguem para as etapas de *Decapagem Ácida* e continuam o processo normal.

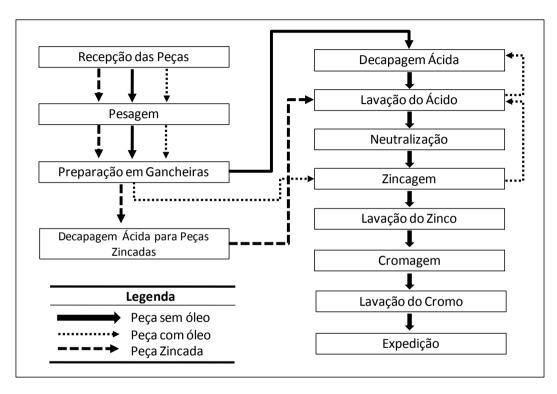


Figura 12 – Fluxograma do processo da empresa parceira.



Figura 13 – Tanques do processo galvânico da empresa parceira.

Como pode ser visto na Figura 13, o processo industrial da empresa se resume a:

• Decapagem ácida: as peças, que foram inicialmente pesadas e penduradas em gancheiras, são imersas em tanques contendo ácido clorídrico ou muriático por aproximadamente 3 horas para que os óxidos de ferro (ferrugem) e todas as impurezas impregnadas sejam removidos. Esta etapa é fundamental, pois as peças devem estar isentas de qualquer sujeira para que ocorra uma boa deposição metálica. Em toda a superfície deste tanque existem esferas flutuantes que auxiliam no controle da temperatura e evaporação do ácido.

- Lavação do Ácido: as peças são imersas neste tanque para que o excesso de ácido muriático aderido seja removido e não comprometa as etapas seguintes.
- Neutralização: neste tanque ocorre a neutralização das peças, através de sua imersão numa solução básica (pH entre 9 e 10). A principal função desta etapa é remover e neutralizar por completo todo o ácido clorídrico que poderia ainda estar impregnado na peça. A necessidade de remoção do ácido clorídrico justifica-se pela presença de cianeto no próximo tanque, e a mistura destes dois compostos forma gás cianídrico, extremamente tóxico.
- Zincagem: esta etapa é a galvanização propriamente dita. A peca, denominada cátodo, é ligada ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua, e imersa em um solução de zinco, denominada ânodo, de pólo positivo. Na Figura 14 pode ser observado algumas peças sendo imersas no banho de zinco. Pelo processo eletrólise. а recebe uma peça camada revestimento de zinco. O ânodo fica ligado a um retificador, que converte a voltagem de 380 V para 6V a 2000A, que são as condições idéias para a ocorrência da etapa algumas eletrólise. Esta possui importantes para que o banho tenha qualidade, entre elas a concentração de cianeto de sódio e zinco em solução. Por este motivo, as empresas devem realizar um controle analítico dos banhos (COUTINHO; CAMPOS; ROCHA, 2007). No caso da empresa, este controle é realizado por laboratórios terceirizados. Todo o processo de zincagem leva de 30 a 40 minutos.



Figura 14 – Peças preparadas em gancheiras para a imersão no banho de zinco.

- Lavação do Zinco: esta etapa tem por finalidade a remoção do excesso de líquidos provenientes da etapa anterior, para que não contamine a etapa seguinte e não prejudique a deposição do cromo.
- Cromagem: nesta etapa, as peças são imersas em um tanque contendo cromo hexavalente. O objetivo da cromagem é proporcionar às peças um melhor acabamento e estética devido ao aspecto azulado que elas adquirem. A cromagem é uma etapa rápida, e dura aproximadamente 1 minuto.
- Lavação do Cromo: ultima etapa do processo, a lavação do cromo remove o excesso de líquidos da etapa anterior aderidos às peças. Esta etapa também é rápida, com duração aproximada de 3 minutos.

4.2 Resultados obtidos para o objetivo específico 2

Através das observações realizadas em campo durante visitas à empresa, as seguintes medidas e respectivas técnicas de P + L foram identificadas:

- Adequações do ambiente de produção:
 - Utilização de iluminação natural. A área de galvanização possui varia entradas de luz, além de algumas telhas transparentes, descartando a necessidade do uso de iluminação artificial.
 - A pintura das paredes da área de processo com cores claras, que melhora a luminosidade e permite um melhor aproveitamento da iluminação utilizada.
 - As chaves das instalações elétricas têm posição estratégica no local de trabalho, permitindo fácil acesso aos trabalhadores.
 - Pisos feitos em concreto homogêneo, não permitindo a infiltração de respingos no solo e acúmulo de líquidos e resíduos que poderiam ser carreados para a ETE quando há limpeza do local.
 - Instalação de drenos e canaletas ao redor dos tanques para o escoamento e direcionamento dos efluentes líquidos para a ETE, não permitindo que respingos provenientes dos banhos contaminem a área de processo e percolem no solo.
 - Uso de sistema de ventilação natural, que promove a renovação do ar na área de processo e evita consumo de energia elétrica.

Proteção de equipamentos:

 Os tanques de galvanização são confeccionados com fibra de vidro reforçada com plástico. A resistência deste material reduz as chances de vazamento e infiltração do banho no solo.

Leiaute apropriado:

 A disposição linear dos tanques na área de processo é adequada. As pequenas distâncias entre os tanques reduzem as possibilidades de contaminação do piso e do solo pelos respingos das peças quando são transportadas.

Aumento da vida útil dos banhos:

Utilização de dois tanques de recuperação na decapagem ácida. As peças são imersas nestes tanques com a finalidade de remover o excesso de líquidos ácidos, que poderiam formar gases tóxicos, e reduzir o arraste do banho de decapagem para tanques subsequentes, aumentando sua vida útil.

Boas práticas operacionais:

- Os funcionários são orientados a remover as peças respeitando o tempo ideal de respingo das peças. O transporte de um tanque ao outro é feito após a observação de que não há mais respingos. Isto permite que o arraste e conseqüente contaminação dos banhos subsequentes seja minimizada.
- Além do tempo ideal de gotejamento, os funcionários agitam as peças sobre os tanques para auxiliar a drenagem e remover a solução aderida nas peças.
- Utilização de ferramentas (hastes alongadas de metal) para movimentação das peças nas gancheiras, permitindo que o gotejamento seja acelerado e direcionado. Desta forma, peças com reentrâncias e orifícios são drenadas com mais eficiência.

- Otimização do consumo de água:
 - A empresa promove a captação da água de chuva, que é armazenada em cisternas, e utilizada nas instalações sanitárias e no processo produtivo. Esta medida permite que a empresa utilize água de abastecimento público apenas para consumo humano.
 - Uma medida eficiente de reutilização de água utilizada pela empresa é a técnica 'Skip', em que a saída de um tanque alimenta outro. No caso, a água de Lavação do Zinco é encaminhada para o tanque de Neutralização. Além de proporcionar a redução do consumo de água, há também a redução do consumo de produtos químicos (hidróxido de sódio) para correção de pH da solução, pois esta nova água já possui pH ideal (7,5) para a nova função. Deve-se ressaltar que esta técnica só deve ser considerada como P+L desde que haja um controle rigoroso de pH no tanque de neutralização, para que não ocorra a geração de ácido cianídrico em pH na faixa ácida. Atualmente a empresa não possui um controle preciso de pH neste tanque, o que pode estar comprometendo a saúde dos colaboradores.

A Cartilha elaborada para proposição de medidas de P+L para as galvânicas (Apêndice 2) contém diversas técnicas aplicáveis às empresas da região. Serão entregues cópias para as 22 empresas identificadas, listadas pelo CRQ.

Apesar do receio de divulgar informações de seus processos produtivos, a proposta de uma cartilha foi bem aceita pelas empresas.

4.3 Resultados obtidos para o objetivo específico 3

4.3.1 Identificação e caracterização do tratamento de efluentes

As visitas e entrevistas realizadas com a empresa permitiram a identificação e caracterização dos efluentes gerados e do sistema de tratamento de efluentes líquidos.

Na Figura 15 estão apresentados os fluxos de águas da empresa, ou seja, em quais etapas do processo produtivo há consumo de água e geração de efluentes. Observa-se que a água utilizada na empresa é proveniente da coleta da água de chuva, armazenada em duas cisternas de 10.000 litros cada, e distribuídas para todos os tanques de *Lavação*. Somente estes tanques recebem água limpa.

No tanque de *Lavação do Zinco* há reuso de água. Após a verificação, pelos funcionários, de que esta água perdeu sua capacidade para lavar as peças zincadas, prejudicando a *Cromagem*, emprega-se a recirculação para o tanque de *Neutralização* (técnica 'Skip'). As duas principais vantagens desta técnica de P+L são: a – economia no consumo de água, descartando a necessidade de utilizar água limpa no tanque de neutralização; b – economia no consumo de hidróxido de sódio no tanque de neutralização, pois a água proveniente da *Lavação do Zinco* já possui pH elevado.

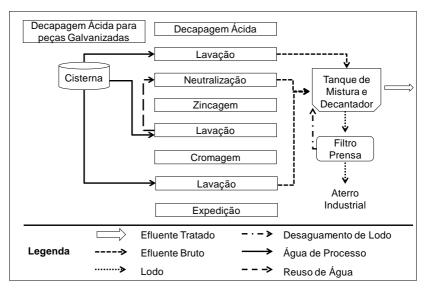


Figura 15 – Fluxo de águas na empresa parceira.

A geração de efluentes ocorre nas seguintes etapas produtivas: Lavação do Ácido, Neutralização e Lavação do Cromo. A empresa não emprega nenhum método analítico para determinar a qualidade destas águas. O descarte é feito baseado na experiência dos funcionários, através de observação visual e 'manuseio' da água (tato).

Todos os efluentes são direcionados para o *Tanque de Mistura / Decantador*, onde são tratados individualmente em batelada.

Após o tratamento, o efluente é descartado na rede pluvial da cidade e o lodo gerado é direcionado para o *Filtro Prensa*, que promove o desaguamento do lodo. O efluente gerado nesta etapa é conduzido para o *Tanque de Mistura / Decantador* onde será tratado com o efluente de origem. O Lodo seco é encaminhado para um aterro industrial.

Diferentes produtos químicos são empregados para tratar os efluentes, dependendo de suas características. A Figura 16

apresenta os tipos de efluentes que são tratados, os produtos químicos usados e o destino do lodo e efluente tratado.

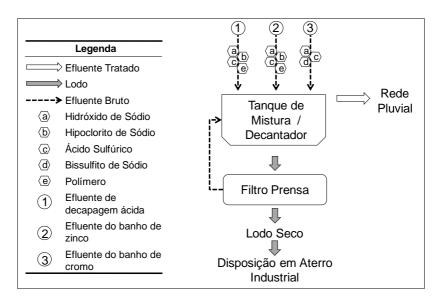


Figura 16 – Elementos e produtos químicos do sistema de tratamento de efluentes da empresa parceira.

Os efluentes de decapagem ácida e do banho de zinco, com aproximadamente 18.000 litros cada, recebem o mesmo tipo de tratamento: físico-químico por precipitação química. São direcionados ao tanque de mistura rápida, tem seu pH elevado a 8 (valor considerado ideal pela empresa para precipitação dos metais) pela adição de hidróxido de sódio, e é feita a oxidação do cianeto presente no efluente pela adição de hipoclorito de sódio. Após a precipitação dos metais e oxidação do cianeto, é adicionado um polímero catiônico forte para auxiliar a coagulação.

O método atual de controle de pH utilizado pela empresa é pouco preciso, pois são utilizadas fitas medidoras por cor, com precisão de 1 unidade de pH e determinação visual, sem instrumentos. Além do mais, as medições são feitas junto a

camada de espuma dos banhos, que não são perfeitamente agitados.

Para o tratamento do efluente do *Banho de Cromo*, é adicionado o bissulfito de sódio, que promove a redução do cromo hexavalente para cromo trivalente.

Caracterização do efluente bruto

As características do efluente bruto da empresa são apresentadas na Tabela 8. Observa-se que o efluente possui turbidez elevada causada pelas altas concentrações de metais solubilizados. A presença de metais pesados, como ferro e zinco, e cianeto em concentrações elevadas apontam para a possível toxicidade deste efluente, o que alerta para a necessidade de um tratamento adequado que possa removê-los.

A concentração de ferro no efluente bruto é um parâmetro que deve ser analisado cuidadosamente. Apesar de sua concentração enquadrar-se no padrão de lançamento de efluentes (15 mg/L) e não haver, teoricamente, a necessidade de tratamento neste caso, este é um resultado isolado e representa as características do efluente no momento da coleta. Diante disso, o tratamento do ferro deve ser realizado visando garantir sua remoção, considerando que este elemento é um importante aspecto ambiental da indústria galvânica.

Tabela 8 – Parâmetros e suas concentrações no efluente bruto da empresa, coletado em dia específico.

Parâmetro	Concentração
Sólidos totais	13,47 g/L
Turbidez	1170 NTU
Ferro	13,2 mg/L
Zinco	45,3 mg/L
Cianeto	38 mg/L

Outro parâmetro importante presente no efluente da empresa é o cianeto. Este elemento é utilizado no tanque de *Zincagem*, e está presente também no tanque de *Lavação do Zinco*, para onde é

levado por arraste. Este composto é encontrado igualmente no tanque de *Neutralização*, pois a água da *Lavação do Zinco* é recirculada para este tanque, conforme discutido anteriormente. A concentração média de cianeto de 38 mg/L presente no efluente bruto a ser tratado ocasiona dificuldades operacionais e financeiras para sua remoção, considerando o volume de até 18.000 litros que necessita tratamento.

4.3.2 Estratégias de tratamento

Os resultados apresentados a seguir constituem as estratégias de tratamento de efluentes propostas neste trabalho.

pH ótimo de precipitação dos metais.

A Figura 17 apresenta o valor de zinco residual em função dos valores de pH testados. Observa-se que nos dois extremos de pH (8 e 14), as concentrações de zinco não enquadram-se nas exigências legais. Na faixa de pH de 9 a 12, o zinco residual está dentro do permitido por lei, estando abaixo de 1 mg/L. O comportamento do zinco residual assemelha-se aos diagramas de solubilidade apresentados por Eckenfelder Jr (1980), Eilbeck e Mattock (1987) e Lora (2000).

Apesar de ser possível reduzir o zinco abaixo do permitido pela legislação, trabalhando-se na faixa de pH de 9 a 12, o pH ótimo para precipitação deste metal é 10. Neste pH a concentração de zinco residual chegou a 0,06 mg/L, o que significa uma eficiência de remoção de 99,87%. Estes resultados confirmaram aqueles apresentados por Carrara (1997), Charerntanyarak (1999), Kurniawan (2006) e Pereira Neto et al. (2008), que encontraram o pH 10 como o ótimo para precipitação na remoção do zinco, cuja concentração residual foi inferior a 1 mg/L.

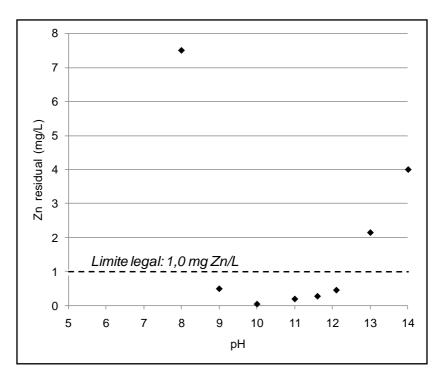


Figura 17 – Concentração residual do zinco no efluente em função da variação de pH.

Oxidação do cianeto

Os resultados dos testes de oxidação do cianeto empregando o método utilizado pela empresa podem ser observados na Figura 18. As dosagens de NaCIO a 10% recomendadas por Nunes (2008) e Braile e Cavalcante (1993) (1,2 mL/L para 1º estágio e 1,8 mL/L para 2º estágio de oxidação) levaram a remoção de 16,3 % e 28,1%, respectivamente. A concentração de cianeto neste caso estava muito acima do exigido pela legislação.

A concentração de cianeto residual para as dosagens de 4,8 e 7,3 mL/L de NaCIO a 10% (quatro vezes a recomendada pela literatura) para oxidação no 1º e 2º estágio ficou muito acima da referência legal (0,2 mg/L) com valores de 21,2 e 23 mg/L,

respectivamente.

Estes resultados sugerem que o hipoclorito de sódio adicionado no efluente foi consumido na oxidação de outros compostos presentes, como os metais zinco e ferro⁺², reduzindo a quantidade disponível para oxidar o cianeto.

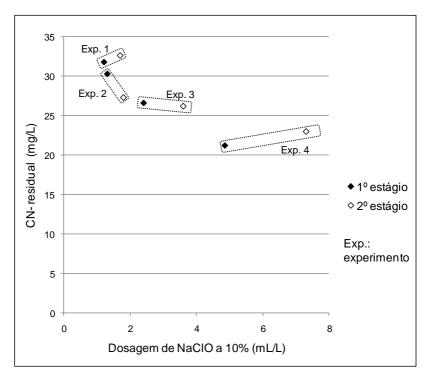


Figura 18 – Concentrações de cianeto no 1º e 2º estágio de oxidação em função da dosagem de hipoclorito aplicada, pelo método utilizado pela empresa parceira.

Na Figura 19 estão apresentados os resultados dos testes de oxidação proposto por Bose, Bose e Kumar (2001) para os dois estágios de oxidação do cianeto. Este método comprovou ser

mais adequado na remoção do cianeto do que o anterior. Comparando-se as mesmas dosagens utilizadas em dois métodos diferentes, observa-se que o cianeto residual é menor para o segundo método. Como exemplo, pode-se constatar que uma dosagem de NaClO a 10% de 7,3 mL/L resulta em cianeto residual de 23 mg/L para o método de oxidação utilizado pela empresa, enquanto que a uma dosagem semelhante, de 6,1 mL/L, resulta em 8,57 mg/L de cianeto para a oxidação proposta pelos autores citados. Assim, pode-se considerar que o segundo método é mais eficiente considerando-se o cianeto residual.

A partir do experimento 2 (b' e b"), as diferenças do cianeto residual para o 1º e 2º estágios ficam bem acentuadas. No experimento 3 (c' e c"), um acréscimo de 3,6 mL/L do 1º estagio para 9,15 mL/L de NaClO no 2º estagio resulta em cianeto residual de 5.21 mg/L, menos da metade do 1º estagio. Em todos os experimentos, fica evidente que o 2º estágio de oxidação é mais eficiente que o 1º. O 2º estágio de oxidação do experimento 5 (e") apresentou bom resultado de cianeto residual, com 0,3 mg/L. porém esta concentração não é suficiente para atender os requisitos legais de lançamento. Finalmente, no experimento 6 é alcançado o valor de cianeto residual de 0,12 mg/L, aplicando-se uma dosagem de 25,9 mL/L (f") de NaCIO a 10%. Como a concentração de CN residual está abaixo de 0,2 mg/L exigido pela legislação para lançamento, assume-se esta dosagem de hipoclorito como a ideal para oxidar o cianeto presente no efluente galvânico.

A eficiência de remoção do cianeto por este método foi de 99,7%, considerando a concentração de 38 mg/L no efluente bruto.

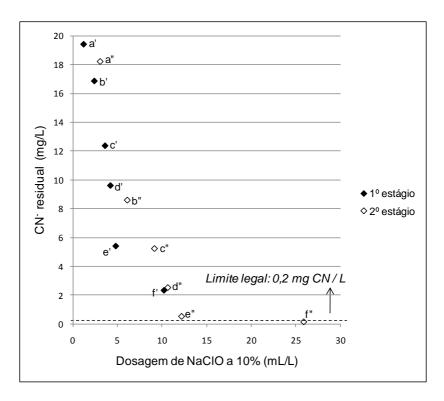


Figura 19 – Concentração de cianeto em função da dosagem de hipoclorito utilizada para os dois estágios de oxidação do cianeto pelo método proposto por Bose, Bose e Kumar (2001). a' e a": experimento 1; b' e b": experimento 2; c' e c": experimento 3; d' e d":experimento 4; e' e e": experimento 5; f'e f": experimento 6.

Ensaios toxicológicos

Os resultados dos testes toxicológicos com *Daphnia magna* estão apresentados na Tabela 9. Como abordado na revisão bibliográfica, o efluente galvânico apresenta alta toxidade aos organismos aquáticos.

O efluente bruto, com 38 mg/L de cianeto residual, apresentou um fator de diluição (*Fd*) maior que 128, muito acima de 16, valor

máximo permitido pela legislação. Este resultado confirma a elevada toxicidade deste efluente.

Os ensaios em que a toxicidade do efluente atenderam a Portaria 017/02 da FATMA foram aqueles empregando 9,15 e 10,65 mL/L de NaCIO a 10%, com cianeto residual de 5,21 e 2,5 mg/L respectivamente. Entretanto, estas concentrações de cianeto não atendem os limites legais para lançamento de efluentes.

Com cianeto residual de 0,12 mg/L, esperava-se que a toxicidade do efluente apresentasse um *Fd* inferior a 16, considerando-se que esta concentração está dentro dos padrões legais. Porém, o *Fd* desta amostra foi elevado, possivelmente pela alta concentração de cloro empregada para oxidação do cianeto.

Tabela 9 – Testes de toxicidade relacionados com cianeto residual e dosagens de hipoclorito utilizados nos ensaios de oxidação.

NaCIO 10% (mL/L)	CN ⁻ residual (mg/L)	Toxicidade (<i>Fd</i>)
Efl. bruto	38	> 128
1,7	32,6	> 32
1,2	30,3	> 32
2,4	26,6	> 16
3,05	18,2	T.N.D.*
6,1	8,57	T.N.D.*
9,15	5,21	16
10,65	2,5	16
12,2	0,5	32
24,4	0,3	> 32
25,92	0,12	> 64

^{*} T.N.D.: Toxicidade não determinada.

4.3.3 Recomendações para tratamento em escala real

Baseado nos resultados encontrados em laboratórios foi projetado um sistema de tratamento de efluentes em escala real. Para determinar a quantidade de produtos químicos necessários ao tratamento, foram feitos os seguintes cálculos:

Correção do pH para precipitação dos metais

Considerando que são necessários 11,8 mL de NaOH a 30% por litro de amostra para elevar o pH à 10, a quantidade necessária para corrigir o pH de 18.000 L é:

11,8 mL NaOH/L x 18.000 L x (1L/1000mL) = 212,4 L de NaOH

Oxidação do cianeto com hipoclorito de sódio

Para oxidar o cianeto deve-se considerar apenas o sobrenadante resultante da precipitação, aproximadamente 75% do total de efluente. Assim, nesta etapa será tratado apenas 13.500 L. Como a dosagem ideal de NaCIO a 10% encontrada para oxidar o cianeto presente no efluente foi de 25,92 mL/L de amostra com 38 mg/L de cianeto, para o tratamento deste volume tem-se:

Desta forma, o efluente proveniente da decapagem ácida e do banho de zinco podem ser tratados da seguinte maneira:

1ª etapa – precipitação dos metais;

- 1. Bombear o efluente do tanque de decapagem ácida para o tanque de mistura / decantador.
- 2. Ligar o motor de agitação e adicionar 212,4 de hidróxido de sódio NaOH a 30%. O pH do efluente

- nesta etapa deve ser 10, para a precipitação dos metais.
- 3. Diluir em balde de 20 litros 50 mL de polímero catiônico forte específico para efluente galvânico.
- 4. Adicionar o polímero diluído no tanque de agitação com o motor ligado.
- 5. Aguardar 24 horas para precipitação do lodo.
- Abrir a válvula inferior do tanque para remoção do lodo, que deve ser direcionado para o filtro prensa. Nesta etapa, deve-se manter a válvula aberta até que todo o lodo seja removido.

2ª etapa – oxidação do cianeto;

- Medir o pH do efluente e certificar que está em 10. Caso contrário, corrigir com hidróxido de sódio ou ácido muriático.
- Adicionar 350 L de hipoclorito de sódio a 10% no tanque de mistura com o motor ligado. O tempo de agitação deve ser, no mínimo, 40 minutos.
- 3. Após o tempo adequado de mistura, abrir as válvulas do tanque e descartar o efluente.

As Figura 20 e Figura 21 ilustram o esquema de tratamento do efluente galvânico proposto neste trabalho.

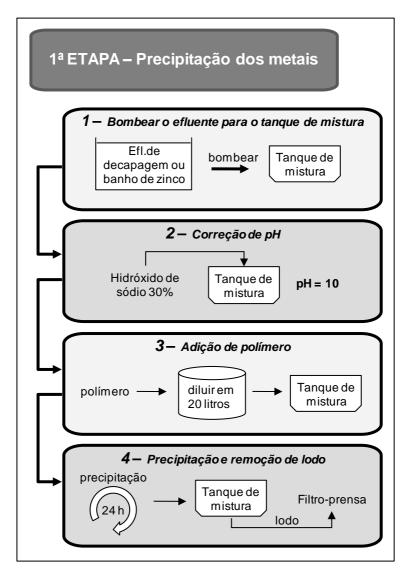


Figura 20 – Esquema de tratamento proposto para precipitação dos metais.

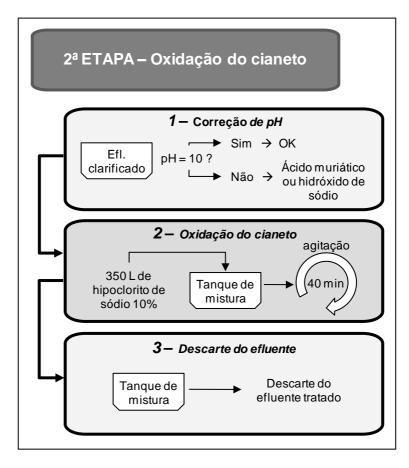


Figura 21 – Esquema de tratamento proposto para oxidação do cianeto.

5 CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS

Na Grande Florianópolis existem 22 empresas de galvanoplastia cadastradas no CRQ de Santa Catarina, sendo que somente três possuem licenciamento ambiental para exercerem suas atividades. Estas empresas diferem em vários aspectos, como o tipo de galvanização realizada, número de funcionários e localização.

Pode-se concluir que há ausência de controle ambiental do restante das empresas pelo órgão competente.

Os custos para obtenção e atualização das diversas licenças para o exercício da atividade de galvanoplastia dificultam o cadastro das empresas, principalmente aquelas com baixo capital de investimento.

A grande quantidade de produtos químicos utilizadas com finalidades variadas, aliada aos custos para obtenção das diferentes licenças necessárias para exercer a atividade, fazem da galvanização uma atividade onerosa. Tentando se adaptar a esta situação, a empresa busca meios de produção que possam reduzir suas despesas. Para isso, utiliza diversas medidas de P+L, como uso de ventilação e iluminação natural, tanques de galvanização feitos de fibra de vidro, leiaute apropriado dos tanques, utilização de tanques de recuperação, captação de água de chuva e reutilização de água com a técnica 'skip'. Embora esta técnica proporcione economia, a empresa deve empregar métodos precisos para manter o pH acima de 12 no tanque de neutralização. Caso contrário, esta ferramenta deixa de ser uma medida de P+L e passa a ser um risco à saúde dos trabalhadores.

A Cartilha sobre P+L, elaborada pela equipe de pesquisadores deste trabalho contém informações úteis para as empresas da

região, com diversas técnicas que podem ser empregadas, independentemente do porte das empresas.

A simulação do tratamento de efluentes realizado pela empresa não apresentou resultados satisfatórios em relação aos padrões de lançamento.

Em relação às estratégias de tratamento dos efluentes, as condições ótimas encontradas nesta pesquisa foram: pH ideal para precipitação dos metais ferro e zinco foi 10, com tempo de mistura de 20 minutos e 24 horas de precipitação, alcançando eficiência de remoção superior a 99%; a dosagem ideal de hipoclorito de sódio a 10%, para oxidar o cianeto presente no efluente, foi de 25,9 mL/L, com tempo de mistura de 20 minutos, cuja remoção é superior a 99%.

Os ensaios de toxicologia comprovaram a elevada toxicidade do efluente galvânico. O efluente bruto apresentou *Fd* maior que 128, muito acima do exigido pela legislação pertinente. Em dois ensaios de oxidação do cianeto, o efluente atendeu as exigências legais de toxicidade: aplicando 10,65 e 9,15 mL/L de hipoclorito de sódio, com cianeto residual de 2,5 e 5,21 mg/L, respectivamente.

Recomenda-se para trabalhos futuros pesquisas para o reaproveitamento do lodo resultante do tratamento de efluentes, considerando a presença de cianeto e metais como zinco e ferro. Sugere-se também o estudo para remoção do cloro residual presente no efluente, possibilitando a redução de sua toxicidade.

6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington: APHA, 2005.

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

BARCELOUX, D. G. **Copper**. Journal of Toxicology: Clinical Toxicology. v. 37, n. 2, p. 217-230, 1999.

BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C.L.V., SCHIANETZ, K., SOARES, M.R.K., SANTOS, M.K., SCHNEIDER, V.E. Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica. Porto Alegre: SENAI, 2000. 64 p.

BNDES. **CARTA-CIRCULAR Nº 64/2002.** Disponível em: http://www.bndes.gov.br/clientes/porte/porte.asp. Acesso em: 01 maio 2009.

BOSE, Purnendu; BOSE, M. Aparna; KUMAR, Sunil. Critical evaluation of treatment strategies involving adsorption and chelation for wastewater containing copper, zinc, and cyanide. Advances In Environmental Research, [s.l.], n. 7, p.179-195, 25 ago. 2001.

BRAILE, Pedro Márcio; CAVALCANTE, José Eduardo W.. **Manual de tratamento de águas residuárias industriais**. São Paulo: CETESB, 1993.

BRASIL. [Constituição (1988)]. Constituição: República Federativa do Brasil, 1988. Edição atualizada em agosto de 1998 Brasília: Senado Federal, 1998. 335p.

BRASIL. Lei n. 4.878, de 3 de dezembro de 1965. Dispõe sobre o Regime Jurídico Peculiar aos Funcionários Policiais Civis da União e do Distrito Federal. Disponível em:

http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L4878.htm. Acesso: 13 mai 2009.

BRASIL. Lei n. 5.172, de 25 DE OUTUBRO DE 1966. Dispõe sobre o Sistema Tributário Nacional e institui normas gerais de direito tributário aplicáveis à União, Estados e Municípios. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L5172.htm. Acesso: 13 mai 2009.

BRASIL. Lei n. 8.112, de 11 de dezembro de 1990. Dispõe sobre o Regime Jurídico dos Servidores Públicos Civis da União, das Autarquias e das Fundações Públicas Federais. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/LEIS/L8112cons.htm. Acesso: 13 mai 2009.

CABRAL, E. R.; MANNHEIMER, W. A. . **Galvanização** - Sua Aplicação Em Equipamento Eletrico. RIO DE JANEIRO: AO LIVRO TECNICO, 221 p. 1979.

CAMPOS, J. R. Efluentes de Indústrias de Acabamento de Metais: Origem, Caracterização e Tratamento. São Carlos: Escola de Engenharia de São Carlos, 1991.
CARDOSO, Luiza Maria Nunes. Chasin, Alice Aparecida da Matta.
Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos. Salvador: CRA, 2001.

CARDOSO, Luiza Maria Nunes. Ecotoxicologia do Cádmio e seus Compostos. Salvador: CRA, 2001.

CARRARA, S. M. C. de M. Estudo de Viabilidade do Reuso de Efluentes Líquidos Gerados em Processos de Galvanoplastia por Tratamento Físico-Químico. 1997. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1997.

CEDIBH - Centro de Disseminação de Informações Para A Gestão de Bacias Hidrográficas. Santa Catarina. Disponível em: http://www.caminhodasaguas.ufsc.br/index_cedibh.html. Acesso em: 08 fev. 2009.

CHARERNTANYARAK, Lertchai. **Heavy Metal Removal By Chemical Coagulation and Precipitation**. Water Science And Technology, [S.I.], v. 39, n. 10-11, p.135-138, 1999.

Conselho Estadual do Meio Ambiente. Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental de impacto local para fins do exercício da competência do licenciamento ambiental municipal. Resolução 004/2008, de 29 de abril de 2008. Disponível em:

<www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em 04 fev 2009.

Conselho Estadual do Meio Ambiente. Aprova a Listagem das Atividades Consideradas Potencialmente Causadoras de Degradação Ambiental passíveis de licenciamento ambiental pela Fundação do Meio Ambiente – FATMA e a indicação do competente estudo ambiental para fins de licenciamento. Resolução 003/2008, de 29 de abril de 2008. Disponível em:

<www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em 04 fev 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Altera o inciso II do § 40 e a Tabela X do § 50, ambos do art. 34 da Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente- CONAMA Nº 357, de 2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Resolução 397, de 3 de abril de 2008. Disponível em: http://www.mma.gov.br/port/conama/legi.cfm Acesso em 04 fev 2009.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Disponível em:

<www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em 04 fev 2009.

COUTINHO, Marisdalva Luiz; CAMPOS, Nélio Luiz; ROCHA, Sônia Denise Ferreira. **Uma Visão do Setor de Zincagem Eletrolítica Alcalina Cianídrica da Região Metropolitana de Belo Horizonte**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E
AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. Anais... . Belo Horizonte: Abes, 2007. p. 1 - 6.

CPRH – COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização:** Tipologia Galvanoplastia. Recife: CPRH/GTZ, 2001. 107p.

CYANIDECODE. International Cyanide Management Code For The Manufacture, Transport and Use of Cyanide In The Production of Gold. Environmental and Health Effects of Cyanide. Disponível em: http://www.cyanidecode.org/>. Acesso em: 30 out. 2009.

ECKENFELDER JR, W W. **Principles of Water Quality Management**. Boston: CBI Publishing Company, 1980.

EILBECK, W. J.; MATTOCK, G.. Chemical Processes In Waste Water Treatment. Chichester: Ellis Horwood, 1987.

EISLER, Ronald. **Cyanide Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates:** A Synoptic Review. Laurel: U.S. Fish And Wildlife Service, 1991.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Environmental Pollution Control Alternatives** – Reducing Water Pollution Control Costs in the Electroplating Industry. EPA 625/5-85/016, Washington, September 1985.

EPA - United States Environmental Protection Agency. EPA Method 180.1, Revision 2.0. **Determination of Turbidity by Nephelometry**, in Methods for the Determination of Inorganic Substances in Environmental Samples, EPA/600/R-93/100. 1993a.

EPA - United States Environmental Protection Agency. **Pollution Prevention For The Metal Finishing Industry:** A Manual for Pollution Prevention Technical Assistance Providers. EPA /742/B-72/005. [s.l.]: EPA, 1997.

FLORIANÓPOLIS. Decreto N. 077 de 06 de março de 1996. Regulamenta a emissão de efluentes na rede pluvial do município de Florianópolis e dá outras providências.

FOLDES, P. A. Galvanotécnica Prática. São Paulo: Polígono, 1974.

GIANNETTI, B.F. et al. Cleaner production practices in a medium size gold-plated jewelry company in Brazil: when little changes make the difference. Journal Of Cleaner Production, p. 1106-1117. 2008.

GOMEZ, S.; VILLAR, C.; BONETTO, C.. Zinc toxicity in the fish Cnesterodon decemmaculatus in the Paranfi River and Rio de La Plata Estuary. Environmental Pollution, [s.l.], p. 159-165. 1998.

KURNIAWAN, Tonni Agustiono et al. **Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals**. Chemical Engeneering Journal, [S.I.], v. 118, n. 1-2, p.83-98, 2006.

LORA, Electo Eduardo Silva. **Prevenção e Controle da Poluição nos Setores Energético, Industrial e de Transporte**. Brasília: Aneel, 2000.

MALIK, D.S.; SASTRY, K.Y.; HAMILTON, D.P. Effects Of Zinc Toxicity On Biochemical Composition Of Muscle And Liver Of Murrel (Channa Puncta Tus). Environmenti Nternationa, [s.l.], v. 24, n. 4, p.433-438, 1998.

MERCK, E.. Análisis del agua. Darmstadt: Merck, [1974].

NUNES, José Alves. **Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais.** 5. ed. Aracaju: Info Graphics Gráfica & Editora Ltda, 2008.

OLIVIER, S. Avaliação dos impactos ambientais gerados pela produção de resíduos industriais do ramo metalúrgico: recuperação e reciclagem. 2006. 132 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2006.

PASQUALINI, A. **Estudo de Caso Aplicado a Galvanoplastia.** 2004. 125 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PEREIRA NETO, Artur et al. **Alternativas Para o Tratamento de Efluentes da Indústria Galvânica**. Engenharia Sanitária e Ambiental, Rio de Janeiro, v. 13, n. 3, p.263-270, 2008.

PEREIRA, Flaviane Vilela. Remoção de íons zinco (II) de efluentes derivados de processos de galvanoplastia utilizando rejeitos de

fibras vegetais modificadas quimicamente. 2008. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Evento de Extensão, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2006.

PUGAS, M. S. Íons de Metais Pesados Ni, Cu e Cr em Área Impactada por Resíduo de Galvanoplastia na Região Metropolitana de São Paulo - SP. 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado) — UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo, 2007.

REDE BRASILEIRA DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA. **Guia da Produção Mais Limpa:** Faça você mesmo. Disponível em:
. Acesso em: 13 fev. 2009.

RESTREPO, José Julio Barrios. **Avaliação de elementos-traço em amostras de sedimento marinho ao longo do litoral catarinense**. 2007. 109 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

SÁ, M.V.C.; PEZZATO, L.E.; BARROS, M.M.; PADILHA, P.M. Relative bioavailability of zinc in supplemental inorganic and organic sources for Nile tilapia Oreochromis niloticus fingerlings.

Aquaculture Nutrition, [s.l.], n. 11, p.273-281, 18 abr. 2005.

SANTA CATARINA. Decreto N. 14.250 de 05 de junho de 1981. Regulamenta dispositivos da Lei nº 5.793, de 15 de outubro de 1980, referentes à proteção e a melhoria da qualidade ambiental. Disponível em: <www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em 04 fev 2009.

SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente. Estabelece os Limites Máximos de Toxidade Aguda para efluentes de diferentes origens e dá outras providências. Portaria Nº 017/02, de 18 de abril de 2002. Disponível em:

<www.fatma.sc.gov.br/pesquisa/PesquisaDocumentos.asp>. Acesso em 04 fev 2009.

SANTA CATARINA. Fundação do Meio Ambiente. Instrução Normativa. Atividades Industriais – IN 04. Disponível em:

http://www.fatma.sc.gov.br/index.php?option=com_docman&task=cat_view&gid=32&Itemid=83. Acesso em 04 fev 2009.

SANTA CATARINA. Lei 14.675 de 13 de abril de 2009. Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências. Disponível em: http://www.sc.gov.br/downloads/Lei_14675.pdf>. Acesso em 02 set 2009.

SEBRAE. **Critérios e conceitos para classificação de empresas.** Disponível em:

http://www.sebrae.com.br/exibeBia?id=97&searchterm=classificação. Acesso em: 01 maio 2009.

SILVA, Carlos Sérgio da. PEDROZO, Maria de Fátma M. **Ecotoxicologia do Cromo e seus Compostos**. Salvador: CRA, 2001.

SOUZA, D. M. de. **Análise Crítica do Tratamento de Efluentes de uma Indústria de Galvanoplastia**. Florianópolis: UFSC, 2006.

TELELISTAS. **Busca.** Disponível em: http://www.telelistas.net>. Acesso em: 09 mar. 2009.

UNEP (United Nations Environment Programme). Disponível em: www.unep.org>. Acesso em: 16 jan. 2006.

VALENZUELA. J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas**. São Paulo: Páginas e Letras – Editora e Gráfica 1999.

WIEDERHOLT, W. **The Chemical Surface Treatment of Metals**. In: R. Draper, Editor, pp. 145–179. Teddington.1965.

WORLD HEALTH ORGANIZATION. **Copper**. Geneva: WHO, 1998. (Environmental Health Criteria 2000).

7 APÊNDICES

Apêndice 1 – entrevistas realizadas para levantamento de informações da empresa parceira.

Quadro A - levantamento de informações gerais da empresa parceira.

Empresa		
Número de empregados		
Entrevistado	Cargo	
Atividade da empresa:		
Quantidade produzida por mês		
Preço de serviço		
Faturamento mensal		
Gasto mensal com energia		
Gasto mensal com água		
Procedimento para abertura de empresa		

Quadro B - questionário aplicado para levantamento de informações relativas às licenças necessárias para atividade galvânica.

Órgão Licenciador	FATMA	Exército	Polícia Federal	Conselho Regional de Química	Prefeitura Municipal
Tipo					
Validade					
Custo de					
obtenção					

Quadro C - questionário aplicado para levantamento de informações relativas ao processo produtivo.

Etapas do processo produtivo		
Descrição de cada etapa		
Equipamentos utilizados		
Consumo de água por etapa		
Insumos utilizados em cada etapa	Função	Custo

Quadro D - questionário aplicado para levantamento de informações relativas ao tratamento de efluentes da empresa parceira.

Tipo do tratamento de eflue	entes	
Descrição do tratamento de efluentes		
Local de lançamento de efluentes tratados		
Produtos utilizados no		
tratamento de	Função	Custo
efluentes		

Apêndice 2 - Cartilha.

Cartilha de Produção mais Limpa para Indústrias de Galvanoplastia

João Paulo Borges Pedro

Florianópolis

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

Laboratório de Gestão Ambiental na Indústria

Cartilha de Produção mais Limpa para Indústrias de Galvanoplastia

FICHA CATALOGRÁFICA

PEDRO, João Paulo Borges. SILVA, Danilo de Castro.

CARTILHA DE PRODUÇÃO MAIS LIMPA PARA INDÚSTRIAS DE GALVANOPLASTIA. 33 páginas.

Produção mais limpa, galvanoplastia.

Florianópolis - 2010

COORDENAÇÃO

Prof. Dr. Fernando Soares Pinto Sant'Anna

Professor Associado da Universidade Federal de Santa Catarina, do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

AUTORES

João Paulo Borges Pedro

Tecnólogo em Meio Ambiente, pela Universidade Estadual de Maringá – UEM.

Mestre em Engenharia Ambiental, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, da Universidade Federal de Santa Catarina – PPGEA/UFSC.

Danilo de Castro Silva

Graduando em Engenharia Sanitária e Ambiental, pela Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC.

Estagiário do Laboratório de Gestão Ambiental na Indústria – LAGA/UFSC.

SUMÁRIO

Prefácio	113
Introdução	114
Planejamento de Instalações	115
Recinto de Trabalho	115
Iluminação	115
Sistema de coleta de efluente	116
Instalações elétricas	116
Pisos 117	
Revestimento das paredes	117
Ventilação	117
Proteção de Equipamentos contra a Corrosão	118
Tanques	118
Resistências elétricas	118
Leiaute	119
Aumento de Vida Útil dos Banhos	120
Técnicas	120
Práticas Operacionais	122

Redu	ıção do Arraste	. 122
	Agentes Tensoativos	. 122
	"Blow-Off" ou Sistema de Sopramento de Ar	. 123
	Placas Defletoras	. 123
	Posição das Peças	. 124
	Tempo de Drenagem	. 124
Redu	ıção do Consumo de Água	. 124
	Lavação por Imersão	. 125
	Lavação descontínua com um tanque de recuperação	. 125
	Lavação descontínua com dois tanques ou mais	. 125
	Lavação Contínua ou Lavação em Cascata	. 125
	Lavação contínua com condutivímetro economizador	. 126
	Lavação contínua com chave de "fim-de-curso"	. 128
	Lavação por Jato D'água	. 128
	Chuveiro de acionamento manual	. 128
	Chuveiro com acionamento por pedal economizador	. 129
	Chuveiro com acionamento automático	. 129
	Lavação com "Spray"	. 129
	Lavação com Turbilhonamento	. 130
	Lavação Química e Eletrolítica	. 131

Técnica do "Skip"	131
Orifícios Limitantes	132
Purificação e Reciclagem de Insumos	132
Colunas Trocadoras de Íons	132
Evaporadores à Vácuo	133
Ultrafiltração e Osmose Reversa	133
Substituição de Matérias-Primas	134
Técnicas para Reduzir a Geração de Lodo	135
Segregação de resíduos	135
Critérios para descartes	135
Eliminação de enxágue	136
Conclusão	137

Prefácio

Esta cartilha foi elaborada pelos pesquisadores do Laboratório de Gestão Ambiental em Indústrias (LAGA), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), como resultado de estudos sobre a produção mais limpa na indústria galvânica. O material faz parte da pesquisa "Medidas de Produção Mais Limpa e Otimização de Tratamento de Efluentes Líquidos em Indústrias Galvânicas da Região Metropolitana de Florianópolis".

O objetivo deste material é apresentar métodos, técnicas e práticas que proporcionam melhores condições de trabalho, visando a redução de gastos desnecessários de matéria-prima e insumos no processo e tratamento de efluentes, além da minimização de impactos para o ambiente.

Este trabalho tem, portanto, a finalidade de instruir as empresas de galvanoplastia da Região Metropolitana de Florianópolis, incentivando a adoção de boas práticas no processo como forma de exercer a produção mais limpa e desfrutar de seus benefícios.

Introdução

As questões ambientais tem levado as empresas potencialmente poluidoras a exercerem um maior controle de seus efluentes. A legislação e a fiscalização ambiental quanto à emissão de efluentes estão cada vez mais rígidas e devem ser respeitadas. Além disso, o tratamento local, a redução na geração e o reaproveitamento de resíduos têm se mostrado um investimento consideravelmente lucrativo para as empresas.

Na indústria galvânica não é diferente. Efluentes deste gênero podem conter altas concentrações de substancias tóxicas ao meio ambiente e à saúde, como metais pesados e cianeto, levando à necessidade de tratamento. Porém, o custo dos serviços das Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs) podem ser elevados para algumas empresas de galvanoplastia.

A redução de geração de efluentes na fonte e o melhor aproveitamento da matéria-prima nos processos produtivos não só minimizam os gastos da empresa com tratamento, mas também na quantidade de matéria-prima consumida. Estas medidas proporcionam a minimização da poluição da industria galvânica.

O trabalho apresenta técnicas de produção mais limpa direcionadas a indústrias do setor galvânico, e poderão ser selecionadas de acordo com o tipo e com a necessidade de cada uma das empresas.

Planejamento de Instalações

O planejamento de instalações engloba a área ou recinto de trabalho onde será desenvolvido o processo produtivo, envolvendo um estudo detalhado dos aspectos relacionados a dimensão da área, ventilação, iluminação, coleta de efluentes, instalações elétricas e piso, bem como a proteção e a disposição física dos equipamentos.

Recinto De Trabalho

O recinto de trabalho tem grande influência nos aspectos ambientais, sociais e econômicos de uma empresa. Diversos elementos, como a iluminação, ventilação, instalações elétricas, uso de equipamentos seguros, são essenciais para que haja boas condições de trabalho aos colaboradores. As medidas a seguir permitem segurança aos trabalhadores, redução de custos evitando desperdício e minimização de cargas na Estação de Tratamento de Efluentes.

Iluminação

- A iluminação deve oferecer conforto visual e segurança aos trabalhadores;
- O uso de iluminação natural é preferencial quando possível, pois permite economia de energia;
- Quando for necessária, a iluminação artificial deve ser feita com lâmpadas elétricas com boa relação entre a energia consumida e a iluminação fornecida. Deve-se considerar os custos econômicos e ambientais do uso destas lâmpadas. Sempre que a iluminação for artificial, é necessário que as lâmpadas inutilizadas sejam descartadas adequadamente;
- A pintura das paredes tem influência na luminosidade do recinto de trabalho. Cores claras e refletivas resultam em

melhor aproveitamento da iluminação utilizada, tornando-a mais eficiente.

Sistema de coleta de efluente

- É importante que haja a separação de efluentes de acordo com suas características. Efluentes ácidos e alcalinos devem possuir linhas distintas. Efluentes com cianeto devem ser tratados separadamente daqueles que contem cromo hexavalente, assim como de outros metais. A mistura de efluentes com propriedades diferentes pode gerar gases tóxicos, representando alto risco à saúde dos funcionários;
- O material das linhas coletoras deve ser resistente aos produtos químicos utilizados nos banhos, evitando sua corrosão e possíveis vazamentos, que podem contaminar o ambiente de trabalho, e intoxicar aqueles estiverem próximos.

Instalações elétricas

- É recomendada a instalação de diversos comandos individuais, em posições estratégicas no local de trabalho, e de fácil acesso aos trabalhadores;
- A utilização de barramentos elétricos de cobre permite flexibilidade nas mudanças de leiaute, instalação de novos equipamentos e facilidade de manutenção;
- Propõe-se a criação de um programa de manutenção preventiva específico e planejado.

Pisos

- Para o projeto de novos pisos, sugere-se o emprego de contrapiso em concreto homogêneo, e superfície revestida com material resistente às condições de trabalho;
- Caso haja algum dano no piso devido ao derramamento de reagentes ou resíduos, a reparação deve ser feita através da remoção de revestimento, deixando a superfície limpa e livre de qualquer material solto. A área danificada deve ser refeita e acabada, respeitando-se o nivelamento e declividade;
- Instalação de drenos e canaletas ao redor dos tanques para o escoamento e direcionamento dos efluentes líquidos para a ETE, não permitindo que respingos provenientes dos banhos contaminem a área de processo e percolem no solo.

Revestimento das paredes

 Deve-se utilizar revestimento de proteção anti-corrosiva para minimizar o ataque de produtos químicos e facilitar a limpeza.

Ventilação

- O sistema de ventilação natural deve ser preferencialmente utilizado, pois permite renovação do ar dentro da instalação e redução de gastos com energia elétrica;
- O sistema de ventilação elétrica, em dimensões adequadas, garante a renovação de todo o volume de ar contido no recinto;
- É bastante importante o tratamento adequado de gases contaminantes antes de serem lançados para a atmosfera.

Proteção de Equipamentos contra a Corrosão

A corrosão de equipamentos e estruturas pode causar diminuição na eficiência do processo produtivo, danos aos produtos, reagentes e ao próprio equipamento e derramamentos, com seus consequentes danos ambientais.

Por esses motivos, a proteção contra corrosão é de extrema importância na indústria. Além da garantia de operação adequada, a prática evita gastos extras com reparos, facilita a manutenção e melhora o aspecto estético da empresa, passando boa impressão aos fornecedores, compradores e fiscais. Recomenda-se a realização de procedimentos de rotina para manutenção e verificação de vazamentos e de rachaduras nos tanques e tubulações.

Tanques

- O material dos tanques devem ser resistente a choques térmicos, mecânicos e a rupturas;
- Utilização de materiais alternativos, como plásticos (polietileno e polipropileno), fibra de vidro reforçada com plástico e aço inoxidável:
- Aplicação de resina monolítica, devido ao seu custo reduzido em relação aos sistemas de pintura com tinta epóxi e polivinílica;
- As resinas são preferíveis às tintas, pois apresentam maior durabilidade, coeficiente de expansão, resistência a choque e calor.

Resistências elétricas

 Recomenda-se a utilização de sistema elétrico de boa qualidade, resistente a ataques ácidos e alcalinos, para evitar acidentes como descargas elétricas e curtos-circuitos.

Leiaute

A distância entre os equipamentos, a ausência de procedimentos fixos de sequência operacional e a distribuição inapropriada dos equipamentos no local de trabalho podem provocar respingos no piso da fábrica por carreamento dos líquidos das peças durante sua passagem de um estágio para outro. Esse descuido é capaz de gerar perda de reagentes, danos ao piso e aos tanques de banho e possíveis gastos extras.

O planejamento e a divisão adequada do espaço garantem uma visão geral do sistema e escoamento livre da produção.

Na Figura 1 são apresentados exemplos de leiautes da indústria galvânica:

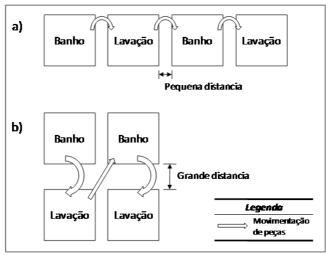


Figura 1 – Leiaute dos banhos galvânicos (a- adequado, b – inadequado).

Aumento de Vida Útil dos Banhos

Na medida em que os banhos e lavações são realizados, ocorre uma diminuição no volume dos reagentes utilizados no processo, bem como um aumento na concentração de impurezas. Esses fatores limitam a vida útil dos banhos, que pode ser aumentada através de técnicas adequadas e um controle analítico regular dos banhos.

Técnicas

A seguir, são citadas algumas técnicas que podem ser utilizadas para aumentar a vida útil dos banhos:

- O tratamento químico é dado pela precipitação de contaminantes pela adição de alguns compostos como hidróxido de cálcio e sulfeto de sódio, sendo eficiente na remoção de zinco ou chumbo. O tratamento é feito em tanques distintos e o precipitado deve ser separado por filtração.
- A filtração (Figura 2) é caracterizada pela remoção de partículas e compostos insolúveis que poderiam prejudicar a deposição metálica. Algumas vantagens dessa técnica são o relativamente baixo custo para instalação, a garantia de uma qualidade constante na galvanização e a formação de menor quantidade de efluentes e resíduos.

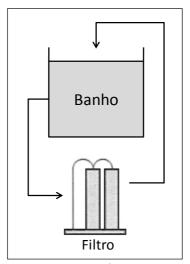


Figura 2 – esquema de filtração de banho.

- A eletrólise se dá pela remoção de íons indesejáveis ao processo através da aplicação de baixas densidades de correntes elétricas no tanque de banho e depósito seletivo de íons metálicos contaminantes no cátodo. O custo de uma célula de eletrólise está diretamente ligado ao custo de energia.
- A extração líquido-líquido (ELL) é o processo de separação baseado na solubilidade relativa dos compostos em líquidos imiscíveis. É realizado à temperatura ambiente ou temperatura moderada e possibilita controle de pH, força iônica e temperatura. Esta técnica gera produtos intermediários, portanto é necessário utilizar um outro processo para obtenção dos compostos livres do solvente utilizado.

Práticas Operacionais

Existe uma grande variedade de práticas operacionais no intuito de minimizar a geração de efluentes e resíduos. Essas práticas, além de minimizar a poluição, são excelentes técnicas para se otimizar a produção, sendo diretamente relacionadas ao processo produtivo. Entre essas práticas estão controle do inventário; redução do arraste de líquidos dos banhos; aumento da eficiência de lavagens; redução do consumo de água; reciclagem dos insumos utilizados; substituição de matérias-primas; e redução da geração de lodo.

Redução do Arraste

No processo de galvanização, quando a peça é retirada de um banho de revestimento, parte da solução deste banho é arrastada com a mesma. A perda por arraste é a principal responsável pela poluição potencial e perda de material na indústria. A seguir, são expostas algumas técnicas e práticas para redução do arraste.

Agentes Tensoativos

Agentes tensoativos, como sabões e detergentes, são substâncias que diminuem a tensão superficial de líquidos. Soluções com tensoativos não apresentam gotículas aderidas à superfície, mas o líquido se espalha como um filme contínuo, escorrendo sobre as peças. Tem como vantagens reduzir o tempo de drenagem, minimizar a quantidade de líquido aderida à peça e propiciar uma melhor eletrodeposição, reduzindo o arraste em até 50%, aumentando a vida útil do banho e reduzindo a contaminação e a quantidade de água necessária para lavação das peças.

"Blow-Off" ou Sistema de Sopramento de Ar

O sistema de sopramento de ar constitui na utilização de jatos de ar para remover a solução do banho aderida às peças. É indicado para processos galvânicos contínuos de fitas ou chapas, processos de tubos ou perfis e peças com formato específico. Não deve ser utilizado em peças com reentrâncias ou obstáculos à entrada de sopro de ar.

Placas Defletoras

Placas defletoras (Figura 3) são anteparos instalados entre um banho e outro, com certa inclinação, com o objetivo de coletar as gotas que caem das gancheiras e permitir que escorram para o tanque de origem, evitando perdas para o piso e aumentando a vida útil dos banhos. O material deve ser resistente aos ácidos e alçais.

Esta prática simples diminui a quantidade de contaminante a ser tratado e de lodo formado.

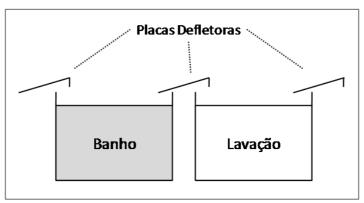


Figura 3 – placas defletoras posicionadas entre tanques.

Posição das Peças

É interessante ter o conhecimento da posição ótima para escoamento da solução do banho, dependendo da geometria da peça. Por exemplo, é recomendado que tubos e perfis longos sejam pendurados em posição inclinada. O emprego da posição correta reduz o arraste de solução de um tanque para o outro e consequente desperdício de material.

Tempo de Drenagem

Uma simples alteração no tempo de drenagem das peças, como baixar a velocidade de retirada do banho e aumentar o tempo de espera entre um banho e outro, pode reduzir em até 50% o arraste de solução. O tempo ótimo de drenagem para a maioria das peças é 15 segundos, entretanto este tempo pode variar, e será determinado pela geometria da peça.

A instalação de barras sobre o tanque para pendurar as peças e uma leve agitação são medidas que ajudam a retirar a solução aderida. É sugerida a aplicação combinada de agentes tensoativos e tempos mais longos de drenagem.

Redução do Consumo de Água

Na indústria galvânica, a água é majoritariamente utilizada no processo de lavação de banhos. A redução da quantidade de água utilizada se traduz em economia de tratamento de efluentes e de matéria-prima, gerando ganhos ambientais e econômicos.

Existem técnicas que tornam possível manter a eficiência das lavagens e, ao mesmo tempo, obter uma redução no volume de água. Estas podem ser relacionadas de acordo com os tipos de circulação da água de lavação, equipamentos e processos envolvidos.

A seguir, são apresentadas algumas técnicas aplicáveis na redução do consumo de água:

Lavação por Imersão

A lavação por imersão consiste em mergulhar a peça da gancheira em um ou mais tanques contendo água, de modo a transferir os contaminantes do banho anterior para a água de lavação.

Lavação descontínua com um tanque de recuperação

O tanque de recuperação é utilizado para remover a maior parte da solução arrastada pelas peças. Sua água é usada periodicamente para repor as perdas por evaporação e arraste do tanque de banho.

O uso desta técnica pode reduzir em até 90% o arraste do banho para o efluente, aumentando sua vida útil. Após cada lavação, a concentração de contaminantes irá aumentando e o rendimento da lavação irá diminuir. A renovação periódica do tanque de recuperação com água limpa é essencial, sendo esta determinada pelo volume do tanque de recuperação, calculado com base no volume de solução arrastada pelas peças, contaminação máxima permitida no processo seguinte e volume de produção.

Lavação descontínua com dois tanques ou mais

Neste sistema, pode-se utilizar dois tanques em série ou um tanque com uma ou mais divisões, de forma a obter uma melhor limpeza das peças. Após determinada concentração de sais, a água proveniente deste tanque pode ser destinada ao tratamento de efluentes da empresa ou servir como novo tanque de recuperação.

Lavação Contínua ou Lavação em Cascata

Neste tipo de lavação, a água entra continuamente nos tanques em um sentido contrário ao das peças, denominado contra-corrente. Um esquema é apresentado na Figura 4. A utilização deste método resulta em reduções expressivas na vazão de água, comparado ao método a

favor da corrente. Entretanto, a eficiência deste sistema depende de um controle de vazão muito mais rigoroso.

Quanto maior for o número de tanques em série, menor será a vazão de água necessária para obter a mesma qualidade de lavação, mas deve-se levar em conta o custo de investimento, mão-de-obra e tempo de operação industrial na determinação da quantidade de tanques a serem instalados. Recomenda-se que após banhos menos nobres, como decapagem ou desengraxe, sejam adotadas lavações duplas, e quando houver interesse em recuperar metais ou repor perdas por evaporação, é indicado o uso de lavações triplas ou até mesmo quádruplas.

Pode ser aplicada, também, uma lavação extra em ciclo fechado com troca iônica.

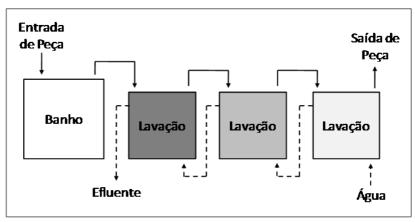


Figura 4 – lavação em cascata.

Lavação contínua com condutivímetro economizador

A instalação de um condutivímetro economizador acoplado ao sistema de lavação (Figura 5) provoca uma redução considerável no consumo

de água nos tanques. O sistema consiste de um sensor colocado em posição estratégica no tanque que mede a condutividade ou o grau de saturação da água, enviando um sinal ao gabinete eletrônico do condutivímetro. Este, por sua vez, comandará a entrada automática de água através de uma válvula solenóide.

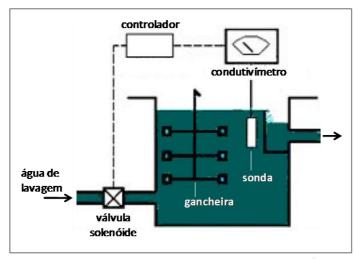


Figura 5 – tanque de lavação equipado com condutivímetro economizador.

A homogeneização do banho neste sistema é importante para evitar a presença de áreas com diferentes níveis de saturação.

É feito o ajuste de um valor que reflita o maior grau de saturação da água de lavação. A partir desse ponto, a lavação será comprometida e a válvula solenóide será acionada automaticamente, permitindo a entrada de água limpa no processo. Com a entrada desta água, o analisador desliga a válvula, somente voltando a abri-la quando necessário, evitando-se assim o desperdício e garantindo a qualidade da lavação das peças.

Desta forma, somente haverá consumo de água quando esta for realmente necessária. É um sistema com boa relação custo/benefício e o retorno do investimento ocorre em poucos meses, variando de acordo com o porte da empresa.

Lavação contínua com chave de "fim-de-curso"

Esta técnica consiste na instalação de uma válvula solenóide na linha de alimentação de água, que é acionada por uma chave "fim de curso" somente quando a gancheira for colocada no tanque de lavação, permitindo a entrada de água no tanque. Quando a gancheira sobe, a chave é desligada, interrompendo o fluxo de água quando não houver gancheira para ser lavada.

Lavação por Jato D'água

A técnica de lavação por jato d'água, também conhecida como "chuveirinho", consiste em aplicar jatos múltiplos de água, com ou sem pressão, sobre as peças, de forma a remover a contaminação. Os jatos podem ser operados manual ou automaticamente, e representam um método de grande economia de água.

Chuveiro de acionamento manual

O chuveiro de acionamento manual pode ser do tipo fixo ou removível. O chuveiro fixo consiste em bocais ou tubos que liberam os jatos de água quando acionado pelo operador somente no momento de lavação, quando as peças devem ser movimentadas sob os jatos d'água. Pode haver desperdício de água no caso do operador esquecer a válvula aberta ou quando for grande a distância entre ele e a válvula. Já o chuveiro removível consiste em uma mangueira flexível acoplada a uma válvula e a um chuveiro com bocais perfurados na extremidade, sendo liberadas quando o operador pressiona o gatilho manual da válvula. Quando bem operado, esse sistema permite grande economia de água.

Chuveiro com acionamento por pedal economizador

Este sistema é formado por dois chuveiros com o formato de tubo perfurado fixos dentro de um tanque, controlados por um registro localizado no piso, acionado pelo pé do operador, deixando suas mãos livres para manusear as peças. A desvantagem deste método é a necessidade de manutenção periódica.

Chuveiro com acionamento automático

Neste sistema, a água é acionada por meio de sensores, sem a interferência do operador, liberando água por tempo controlado. Fotocélulas colocadas na parede do tanque de lavação enviam um sinal ao sistema de controle que acionará uma válvula solenóide e permitirá o fluxo de água para os bocais ou chuveiros instalados sobre o tanque. O sistema é bastante econômico quanto ao consumo de água.

Lavação com "Spray"

Este método consiste na aplicação de uma névoa fina de água que adere às peças, escorrendo e levando consigo o arraste do banho anterior. A vantagem sobre o chuveiro é o reduzido consumo de água. Em alguns casos, é possível realizar a lavação de peças com o "spray" sendo acionado no instante em que as gancheiras são removidas do banho. Assim, a solução é devolvida para o tanque de origem, reduzindo o arraste para as águas de lavação. Em banhos com muita perda por evaporação, tanques de recuperação podem ser substituídos pelo próprio "spray" diretamente sobre o banho.

A combinação de imersão, spray e neblina para lavação também pode ser eficiente, entretanto deve-se considerar a quantidade de água necessária para a limpeza da peça, evitando o uso excessivo.

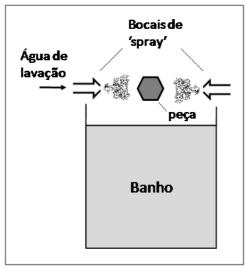


Figura 6 – lavação com 'spray'.

Lavação com Turbilhonamento

A lavação por turbilhonamento apresenta maior contato entre as peças e a água, aumentando a eficiência de limpeza. Esta técnica consiste na agitação do tanque de lavação, seja por agitação mecânica ou manual, recirculação da solução por bomba ou insuflamento de ar.

Quando combinada com outras técnicas, como a lavação em cascata, nota-se um aumento considerável na eficiência.

A prática mais comum em indústrias galvânicas é o insuflamento de ar no tanque de lavação, tendo o cuidado de se utilizar filtros, para evitar a entrada de poeira e óleo do compressor, o que poderia sujar ou danificar as peças.

Lavação Química e Eletrolítica

A água de neutralização ou ativação ácida pode ser recirculada para agir como lavação após um tanque de desengraxe alcalino, método que representa considerável economia de água.

Pode-se também utilizar a lavação eletrolítica, que acelera o processo pela movimentação de íons com corrente alternada ou contínua.

Técnica do "Skip"

Esta técnica consiste na utilização da água de lavação da saída de um tanque para alimentar outro tanque de lavação. Um exemplo é o aproveitamento da água de lavação da decapagem para lavar as peças que saem do desengraxe.

Neste caso, os seguintes requisitos fundamentais devem ser verificados:

- O nível de saída dos tanques de lavação deve ser ajustado para que a água flua por gravidade;
- O tanque de lavação, após o desengraxe, deve ter revestimento anti-ácido;
- É preciso certificar-se de que o desengraxante não tem cianetos em sua formulação.

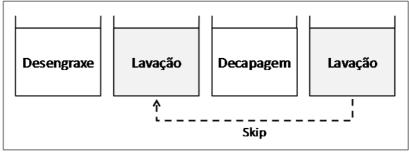


Figura 7 – lavação com 'skip'.

Orifícios Limitantes

A técnica dos orifícios limitantes se caracteriza por restrições (geralmente placas de orifícios) em tubulações e linhas de alimentação de águas de lavação. Essas restrições permitem a passagem de uma certa vazão fixa de saída de água que não varia com a pressão de entrada do orifício da placa.

O emprego desta técnica é recomendado quando a pressão de entrada no tanque é muito alta e quando o operador não tem um meio adequado de controle da vazão. Determina-se, então, a vazão máxima necessária ao processo e escolhe-se o diâmetro de orifício que permitirá essa vazão, que será praticamente constante.

Orifícios limitantes "caseiros" podem ser construídos intercalando-se um disco plástico de 5 mm de espessura em uma união ou algum ponto da tubulação, de preferência na entrada do processo que se deseja controlar. Faz-se uma série de discos com tamanhos de furos diferentes e testa-se a vazão de saída, selecionando o mais indicado.

Purificação e Reciclagem de Insumos

Um método eficaz na redução de contaminantes e consequente aumento de rendimento do processo é a purificação dos insumos. Paralelo à purificação está a reciclagem da matéria-prima, que garante o reaproveitamento e a diminuição de perdas e lançamentos.

Como técnicas de purificação e reciclagem de insumos, pode-se citar colunas trocadoras de íons ou resinas de troca iônica, evaporadores a vácuo, ultrafiltração e osmose reversa.

Colunas Trocadoras de Íons

Esta técnica representa uma alternativa interessante quanto a ganhos econômicos e ambientais. Utilizam-se resinas trocadoras de íons para a remoção de todos os metais e íons dissolvidos no efluente e para o reaproveitamento da água.

Uma das vantagens do emprego das resinas é que, quando saturadas, podem ser regeneradas, através da recuperação de sua capacidade de retenção dos íons. Para resinas catiônicas, a regeneração é realizada pela passagem de uma solução concentrada de ácido forte, e no caso das aniônicas, por uma solução de base forte.

A passagem de efluente galvânico pelas resinas catiônicas e aniônicas sucessivamente proporciona água praticamente desmineralizada, que pode ser reutilizada no processo produtivo.

Quando as resinas atingem a saturação, deve-se efetuar a regeneração, e o efluente resultante, denominado eluato, deverá ser enviado à estação de tratamento convencional, em um volume muito menor, porém mais concentrado em metais pesados.

Evaporadores à Vácuo

O uso de evaporadores à vácuo é um método economicamente viável e ambientalmente vantajoso de concentração de águas por meio de destilação, reduzindo o volume de líquidos a serem tratados ou recuperados.

O sistema caracteriza-se pela combinação de duas técnicas que permitem facilidade de instalação e controle com baixo consumo energético: bomba de calor e vácuo.

Suas principais vantagens são a compatibilidade com processos galvânicos; a independência de controle, por ser totalmente automático; alimentação com energia de rede e baixo consumo energético; total ausência de fumos e odores; constância nos resultados; e funcionamento contínuo.

Ultrafiltração e Osmose Reversa

Um dos maiores desafios no tratamento de efluentes de indústrias galvânicas está na determinação das possíveis fontes de contaminação e na escolha da melhor forma de eliminá-las, para que a produção ocorra em condições limpas. A escolha de um sistema adequado de filtração pode garantir a remoção de até 99,9% de contaminantes.

Os sistemas de ultrafiltração e osmose reversa se baseiam na separação dos sólidos em suspensão ou dissolvidos na solução através do uso de membranas. A osmose reversa retém quase todos os sólidos dissolvidos, enquanto a ultrafiltração é eficaz na separação de água e óleos emulsificados, sendo muito utilizado para separar os metais em suspensão das águas de lavação.

Substituição de Matérias-Primas

A substituição de matérias-primas, tanto na indústria galvânica como em qualquer outra, vem sendo um importante alvo de pesquisas. Existe uma constante busca pela descoberta de insumos menos agressivos ao meio, mais eficientes e mais econômicos.

É importante saber se os substitutos são práticos e estão disponíveis no mercado, se a substituição está criando um problema enquanto soluciona outro, se a qualidade do produto ou produção é afetada e se a substituição acarreta em alteração nos custos.

Alguns casos em que a substituição de matéria-prima é utilizada são citados a seguir:

- Substituição de materiais tóxicos e poluentes, como o cianeto e o cromo hexavalente por produtos inertes ao meio ambiente e ao trabalhador, além de se reduzir os custos de tratamento;
- Seleção de sistemas de limpeza a base de água, ao invés de sistemas a base de solvente;
- Substituição de EDTA em tanques de desengraxe, de decapagem e galvanização com níquel;
- Substituição de substâncias oxidativas a base de cloro, como o hipoclorito de sódio.

Técnicas para Reduzir a Geração de Lodo

As técnicas citadas a seguir são formas de se gerenciar os resíduos gerados no processo, de modo a minimizar os custos com tratamento e os possíveis problemas ambientais causados por eles.

Segregação de resíduos

A técnica de segregação de resíduos se caracteriza pela separação dos vários fluxos de águas de lavação, descartes de banhos, decapagem e desengraxe de maneira ordenada, dentro da área produtiva da empresa, de forma que se possa dar um destino adequado a cada um deles separadamente.

Esta técnica possibilita a recuperação de materiais e seu reaproveitamento como matéria-prima, a separação de resíduos menos poluentes e mais facilmente tratáveis e a junção de efluentes ou resíduos com características semelhantes, para facilitar o tratamento.

É importante, por medidas de segurança e conservação do equipamento, separar as linhas de efluentes ácidos e alcalinos, evitando que reajam entre si.

Critérios para descartes

Frequentemente, efluentes são descartados antes mesmo de suas vidas úteis serem realmente euxaridas, ocasionando desperdício de matéria-prima que poderia estar sendo utilizada e aumento na formação de lodo.

Em cada instalação, deve haver uma definição clara dos critérios técnicos para a troca de banhos, para evitar sobrecargas de volume e de concentrações na ETE.

Eliminação de enxágue

O enxágue entre um limpador com detergente e um eletrolítico poderá ser eliminado desde que os dois banhos sejam compatíveis. Com isso elimina-se uma etapa de lavação economizando-se água.

Conclusão

O objetivo do trabalho, como já foi mencionado, é apresentar a indústrias de pequeno porte métodos, técnicas e práticas operacionais que proporcionem melhores condições de trabalho, redução de gastos desnecessários e minimização de impactos ambientais.

Foram descritas melhores práticas de planejamento de instalações, técnicas de aumento da vida útil dos banhos, práticas operacionais para redução de arraste, consumo de água, purificação e reciclagem de insumos e substituição de matéria-prima, além de métodos para se reduzir a geração de lodo.

Cada uma das técnicas apresentadas possui vantagens e desvantagens sobre as outras, e a obra deve servir como um guia para uma escolha adequada quanto às necessidades da empresa. Para isso, deve-se levar em conta a especialização, o porte e a disponibilidade financeira da empresa, bem como as características do processo de produção.

Assim, pretende-se a partir desta cartilha auxiliar as empresas de galvanoplastia a adequarem seu processo produtivo, minimizando a utilização e a perda de matérias-primas e reduzindo a quantidade de resíduos gerados, através de técnicas de produção mais limpa.

