

# Principais Recobrimentos Metálicos Executados em Grandes Empresas do Rio Grande do Sul

Marta Regina Lopes Tocchetto; Lauro Charlet Pereira; André Lopes Tocchetto

**Resumo** — O recobrimento metálico consiste em prevenir a corrosão, aumentar a dureza e a condutividade das superfícies, além de conferir uma aparência mais atrativa. Estes processos geram problemas de poluição e quantidades substanciais de resíduo com elementos tóxicos e metais pesados. O presente trabalho teve como objetivo identificar os principais revestimentos realizados por grandes empresas do Rio Grande do Sul. A metodologia adotada foi a investigativa, tipo *survey*, em estudo de caso. Os principais acabamentos identificados nas empresas pesquisadas foram niquelagem, cobreagem, zincagem e cromagem. Ainda verificou-se recobrimentos de cádmio, prata e latão. Concluiu-se que o não estabelecimento de estratégias limpas traz como conseqüências, a geração de efluentes e resíduos com elevada toxicidade, além de facilitar a ocorrência de doenças ocupacionais, contaminação do meio ambiente e aumento dos custos ambientais. As crescentes exigências têm levado as empresas à busca de alternativas que permitam equilibrar a produção e a sustentabilidade ambiental.

**Palavras-chave** — metais pesados, estratégias limpas, corrosão.

## I. INTRODUÇÃO

O processo de recobrimento metálico consiste na deposição de uma fina camada sobre uma superfície por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de uma solução diluída do sal do metal correspondente, a fim de conferir um efeito decorativo e/ou maior proteção superficial [1,2,3]. O objetivo do processo consiste em prevenir a corrosão, aumentar a dureza e a condutividade das superfícies, além de tornar os produtos com aparência mais atrativa [3]. Os processos de recobrimento também melhoram a aderência das superfícies para o recebimento de outros revestimentos, como a fosfatização e a pintura [4,5]. A atividade galvânica ocorre predominante em indústrias do setor metal-mecânico, principalmente na fabricação de peças automotivas, maquinários, equipamentos agrícolas e motores em geral. Outros setores como eletroeletrônico, calçadista, ferramentas e cutelaria também utilizam peças revestidas. As plantas modernas de indústrias com tratamento de superfície buscam a proteção ambiental com a implantação de tecnologias que

minimizem a geração de resíduos na fonte e possibilitem a reciclagem, em um conceito que integra processo e tratamento de efluentes [3]. Os processos de tratamento de superfície geram problemas de poluição e quantidades substanciais de resíduo. O descarte de banhos esgotados representa alta carga de poluentes, já que as soluções contêm, entre outros elementos tóxicos, cianeto e metais pesados como cádmio, cromo, níquel, cobre, etc. Cianetos de sódio e potássio estão presentes em diversos banhos de eletrodeposição, como os de cobre, zinco, cádmio, prata, ouro e também de latão, bronze e ligas de cobre-estanho-zinco. Os riscos à saúde, do ion cianeto, é devido a sua rápida absorção tanto por via oral, quanto pela pele. Assim, a manipulação de soluções requer operadores bem treinados, a fim de reduzir os riscos de acidentes ocupacionais. Os recobrimentos de cádmio proporcionam excelente resistência à corrosão, porém este elemento é altamente tóxico. No passado, inúmeros artefatos militares usavam este tipo de revestimento. O complexo mais usado é o cianeto de cádmio,  $Cd(CN)_4^{2-}$ . As ligas de zinco alcalino sem cianeto são alternativas para a substituição dos revestimentos de cádmio para uma grande variedade de aplicações. As ligas de zinco-níquel têm sido introduzidas particularmente em países como o Japão e Alemanha, locais onde o cádmio tem limites restritivos ou é proibido. Estas ligas têm sido introduzidas principalmente na indústria automotiva para linhas de óleo, trilhos, ganchos, componentes de ar condicionado, sistemas de bombas de refrigeração, bobinas e engates. Dentre as alternativas mais utilizadas para revestimentos metálicos, os depósitos de cobre são usados tanto para promover um efeito decorativo quanto funcional. Uma importante aplicação é o revestimento de placas de circuito impresso. O formaldeído, presente na composição dos banhos é cancerígeno e poluente da água. O processo também se caracteriza pela formação de vapores cáusticos. A composição dos banhos de cobre ácido é basicamente sulfato de cobre, ácido sulfúrico, ion cloro, além de abrillantadores, niveladores e, algumas vezes, umectantes. Os banhos de cobre alcalino-base pirofosfato são aplicados para fins decorativos em peças destinadas à cementação e para cobrear furos de placas de circuito impresso. Estes banhos apresentam o cianeto na sua composição. O recobrimento de cobre sem cianeto é um processo eletrolítico semelhante ao processo cianeto básico. Os procedimentos e as condições de operação são similares e os equipamentos poderão ser utilizados em ambos os processos. Banhos de cobre alcalino sem cianeto contêm  $\frac{1}{2}$  a  $\frac{1}{4}$  a menos de cobre,

Marta Regina Lopes Tocchetto, [marta@tocchetto.com](mailto:marta@tocchetto.com), Universidade Federal de Santa Maria /RS, Departamento de Química (CCNE), 97105-900, Santa Maria/RS (Brasil); Tel./Fax +55-55 32208240; Lauro Charlet Pereira, [lauro@cnpma.embrapa.com](mailto:lauro@cnpma.embrapa.com), Embrapa CNPMA, Rodovia SP 340, KM 127,5. 13820-000 –Jaguariúna/SP (Brasil), Tel/Fax +55 19- 38678740; André Lopes Tocchetto, [andre@tocchetto.com](mailto:andre@tocchetto.com), Universidade do Vale dos Sinos, Av. Unisinos 950. 93022-000 – São Leopoldo/ RS (Brasil), Tel/Fax +55 051 5903333.

em relação aos processos tradicionais. O tratamento de águas de lavagens de banhos alcalinos sem cianeto requer somente ajuste de pH para precipitar o cobre como hidróxido, eliminando o hipoclorito usado para a oxidação do cianeto. Ainda, geram uma menor quantidade de lodo. Os revestimentos de cromo são amplamente utilizados para aumentar a proteção e/ou proporcionar uma aparência mais atraente a determinados produtos. Este revestimento é quase sempre aplicado sobre níquel brilhante, cuja base comumente é aço, alumínio, plástico, ligas de cobre e zinco fundido. Tradicionalmente, os depósitos de cromo são obtidos a partir de eletrólitos contendo cromo VI. Estes depósitos conferem uma agradável aparência esbranquiçada. O trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ) é o principal componente das soluções, cuja concentração varia em torno de 25%. O cromo hexavalente tem sido associado ao aparecimento de câncer em seres humanos após inalação prolongada, sendo também tóxico à vida aquática em concentrações relativamente baixas [6]. O tratamento de águas com concentrações de  $\text{Cr}^{6+}$  é feito com soluções redutoras de bissulfito e dióxido de enxofre. Soluções de cromo hexavalente usam anodos de chumbo, os quais se decompõem ao longo do tempo, formando cromato de chumbo, que deve ser tratado e disposto como resíduo perigoso. Emissões fugitivas, efluentes líquidos e resíduos sólidos que causam graves impactos ao meio ambiente são gerados pelo processo de revestimento de cromo. Estes impactos podem ser minimizados pela substituição por processos mais limpos e adoção de medidas preventivas. Devido à proteção e às características obtidas com os revestimentos de cromo VI, há dificuldade de encontrar substituintes equivalentes. Processos com cromo trivalente têm sido usados como alternativa, pois são considerados menos tóxicos. Alguns destes processos produzem efeito semelhante ao do cromo hexavalente, porém com maiores custos e exigindo maior controle das condições de processo. Os compostos de cromo III têm baixa toxicidade e não há efeitos severos atribuídos a eles. Sua ação é semelhante ao cromo VI, porém com menor intensidade, provavelmente devido a sua menor absorção. Diretrizes recentes da União Européia, Diretriz 2002/95/EC, limitam as quantidades de cromo hexavalente em certos produtos e também de chumbo, cádmio e mercúrio, dentre outras substâncias perigosas [7]. Os revestimentos de níquel apresentam-se como mais uma alternativa para o tratamento de superfícies. Os principais processos são níquel eletrolítico e níquel químico. A condução do processo de niquelação é considerada um estado de arte, devido às especificações criteriosas para o substrato a ser revestido, preparação da superfície e limpeza rigorosa, pois a presença de resíduos pode criar pontos inativos, dificultando a deposição [2]. Os banhos de níquel semibrilhante possuem grande aplicação devido ao alto poder de nivelamento. São usados no sistema de dupla camada, proporcionando uma camada de fácil polimento e grande ductibilidade [2]. Os banhos brilhantes também possuem alto poder de nivelamento e são geralmente associados aos processos de cobre ácido e níquel semibrilhante. Ainda proporcionam uma elevada resistência à corrosão. A etapa de ativação para a niquelação é realizada comumente com ácido nítrico. A substituição do ácido por peróxido de hidrogênio se

constitui uma alternativa menos impactante à operação, pois elimina a geração de efluentes ácidos. Os efluentes gerados no processo com peróxido podem ser tratados em sistema de troca iônica, possibilitando assim, a recuperação do níquel [8]. Os revestimentos de prata proporcionam alta resistência química, reduzindo a oxidação ao ar, salvo em atmosfera contendo enxofre. A prata é o metal nobre mais utilizado, principalmente na indústria eletroeletrônica, devido às excelentes propriedades na transmissão de calor, eletricidade e boa *performance* na soldabilidade. As características dos produtos determinam a escolha do tipo de revestimento a ser realizado na peça. O processo de revestimento metálico é responsável pela geração de fumos e emissões gasosas, representando um impacto significativo, pois muitos banhos são aquecidos. Os banhos de cobre, cromo e zinco, especialmente, geram vapores cáusticos que oferecem riscos operacionais e ocupacionais, além dos ambientais. As principais fontes de geração de efluentes líquidos são águas de lavagem e soluções com eficiência esgotada, como desengraxantes, decapantes, ativadores e banhos galvânicos, com altas concentrações de poluentes [9]. Os metais pesados presentes nos efluentes, acima dos limites estabelecidos pela legislação ambiental, podem causar alterações histológicas ou morfológicas nos organismos [10]. Assim, tecnologias de prevenção da poluição têm sido defendidas por oferecerem um potencial seguro para modificar operações de manufatura, em direção ao desenvolvimento sustentável e à melhoria da *performance* ambiental [11]. O objetivo do trabalho foi definido a partir deste contexto e visa identificar os principais revestimentos realizados por grandes empresas do Rio Grande do Sul. As empresas pesquisadas classificam-se, segundo o porte, como excepcionais e grandes. O critério utilizado para a seleção das mesmas baseou-se na classificação adotada pela Fundação Estadual de Proteção Ambiental Henrique Roessler (RS – Brasil), usada para o licenciamento ambiental de empreendimentos industriais. Empresas de grande porte são as que possuem área total construída entre 10.000 e 40.000 m<sup>2</sup>. As que possuem área superior a 40.000 m<sup>2</sup> são classificadas como de porte excepcional [12].

## II. MATERIAL E MÉTODO

A pesquisa foi realizada em grandes empresas do Rio Grande do Sul com atividade galvânica, identificadas junto ao Órgão Ambiental do Estado. Para tal foi elaborado um instrumento de avaliação composto por oito perguntas objetivas. A estrutura do questionário foi definida a partir de questões-chave a serem investigadas e de objetivos a serem atingidos. Foram:

**Qual** o número de funcionários na empresa e na galvânica?

**Como** se inter-relaciona o meio ambiente na empresa?

**Quais** são os impactos ambientais significativos?

**Quais** são os indicadores de desempenho ambiental?

**Qual** o estágio ambiental?

**Quais** os processos de recobrimento metálico?

O método escolhido para realização da pesquisa foi o investigativo, tipo *survey*. O instrumento de investigação foi

enviado a sessenta e três (63) empresas por correio eletrônico, sendo que quatorze (14) devolveram os questionários respondidos. Desta forma, para o presente trabalho apresentam-se os resultados referentes aos processos de recobrimento metálico executados por quatorze (14) empresas.

### III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados mostraram que os principais revestimentos executados pelas empresas são níquel eletrolítico, zincagem alcalina, cobre alcalino e cromagem. Os revestimentos identificados estão representados na Fig. 1.

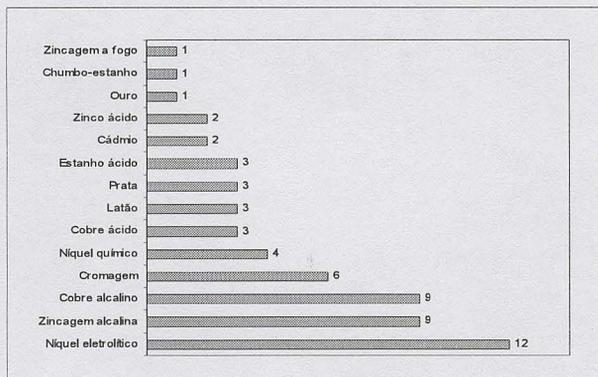


Fig. 1. Principais Processos Executados pelas Empresas Pesquisadas

A pesquisa possibilitou verificar que quatro (4) empresas terceirizam alguns processos de recobrimento. Os processos terceirizados foram: zincagem alcalina, níquel eletrolítico e cobre alcalino. Este resultado chama a atenção, pois a maioria desses processos utiliza cianeto na formulação dos banhos de recobrimento. Considerando-se a toxicidade do cianeto e a crescente exigência da legislação para o descarte de resíduos, contendo substâncias tóxicas, acredita-se que este seja um dos motivos para que esses processos não sejam executados pelas próprias empresas. A terceirização é uma questão que merece reflexão, considerando principalmente que as empresas possuem sistema de gestão ambiental. Provavelmente estes serviços sejam destinados para galvanicas de pequeno porte, as quais geralmente não possuem tratamento de efluentes adequado e cuidados ambientais necessários. Ou seja, uma análise mais ampla poderá demonstrar que a terceirização destas atividades representa um agravamento da degradação ambiental no Estado do Rio Grande do Sul. Outros processos, mesmo que executados por um menor número de empresas, também merecem preocupação no aspecto ambiental e ocupacional, como os revestimentos de cádmio, devido à toxicidade e à presença de cianeto nestes banhos. Estes revestimentos são executados por duas empresas pesquisadas, conforme mostra a Fig. 1. Nesta Figura, observa-se também que as empresas pesquisadas executam processos de revestimento de latão, cobre alcalino, prata e ouro, cuja composição do banho apresenta cianeto. Processos de pré-tratamento, como desengraxe, decapagem, fosfatização e ativação, também são

executados no grupo de empresas pesquisadas. Estes processos, mesmo gerando efluentes com menor preocupação ambiental, não podem ser desconsiderados, pois as medidas para redução de geração e substituição de substâncias tóxicas ainda são insipientes nas galvanicas do Rio Grande do Sul. Cabe salientar que desengraxantes organoclorados e com a presença de cianeto, ainda são utilizados no Estado. Os principais aspectos ambientais identificados no pré-tratamento das peças foram:

- desengraxe- efluentes alcalinos,  $\text{CN}^-$  e emissões gasosas de compostos organo-clorados;
- decapagem- efluentes ácidos;
- ativadores- efluentes ácidos;
- fosfatização- efluentes ácidos.

Os resultados permitiram identificar que os principais processos realizados pelas empresas pesquisadas geram poluentes que merecem atenção especial:

- Cobre alcalino- efluentes alcalinos e  $\text{CN}^-$ ;
- Cromagem- efluentes ácidos e  $\text{Cr}^{6+}$ ;
- Zincagem alcalina- efluentes alcalinos,  $\text{CN}^-$  e complexos de Zn;
- Níquel eletrolítico-  $\text{Ni}^{2+}$ , além de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  oriundos da formulação do banho.

Os principais processos identificados ainda são responsáveis pela emissão de vapores cáusticos e em termos de equipamentos de proteção ambiental, identificou-se a implantação de exaustores e lavadores de gases. Apesar das empresas possuírem estes sistemas instalados, não há garantias de que a proteção ambiental adequada está sendo atingida, pois estes compostos possuem toxicidade elevada, mesmo em pequenas concentrações. O problema se agrava quando se verifica que, na área da galvanica, outras atividades de tratamento de superfície são realizadas, como, por exemplo, pintura com tintas a base de solvente.

### IV. CONCLUSÕES

A pesquisa permitiu concluir que:

- o as empresas realizam processos clássicos de recobrimento metálico, mas apenas duas (2) empresas efetuaram mudanças de processos e substituição de matérias primas. As medidas ambientais implantadas foram motivadas por contingências externas, principalmente desencadeadas por um aumento de rigor na legislação e na fiscalização;
- o a realização de processo de alto impacto ambiental influencia a estruturação do sistema de gestão ambiental. Porém, o porte da atividade de alto impacto determina a implantação de medidas ambientais mais eficientes que busquem controlar os impactos, como a substituição de matérias primas, a implementação de tecnologias mais limpas e estratégias de reuso, recuperação e reciclagem;
- o a percepção do impacto ambiental nas galvanicas menores relaciona-se mais com a quantidade de efluentes e de resíduo gerado do que com a natureza tóxica dos mesmos, por este motivo a identificação de

medidas preventivas e de minimização foi insipiente nas empresas pesquisadas;

- o a presença de substâncias tóxicas nos processos de recobrimento executados nas grandes empresas do Rio Grande do Sul, demonstra que há necessidade de uma maior conscientização para a busca de alternativas e/ou estabelecimento de estratégias que reduzam o impacto sobre o meio ambiente e as populações, além de evitar o aparecimento de doenças ocupacionais, sobretudo dos operadores.

#### REFERÊNCIAS

- [1] Bernardes, A. M. *et al* (2000). Manual de orientações básicas para a minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica (Senai). 1ª Edição, 2000
- [2] Schlesinger, M.; Paunovic M. (2000). *Modern Electroplating*. New York: Wiley Interscience, 2000. 866p.
- [3] BSTSA (2004) British Surface Treatment Suppliers Association. Disponível: <http://www.bstsa.org.uk/> Acesso: 10/02/04.
- [4] MAURIN, A. J. (1996). *Manual de Anticorrosion*. Buenos Aires: Editora Bihão, 1966. 251p.
- [5] PANOSSIAN, Z. (1993) *Manual de Corrosão e Proteção Contra a Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas*, 1993. São Paulo: IPT, 185 p.
- [6] MEYER, E. (1997). *Chemistry of Hazardous Materials*. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1997.
- [7] EC (2003). The European Parliament and of the Council of The European Union. Directive 2002/95/EC of 27 January of 2003 on the restriction of use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment, Official Journal of the European Union (OJ), L37/19.
- [8] NCDENR (2004) North Carolina Department of Environment and Natural Recourse. Disponível: <http://www.enr.state.nc.us/>. Acesso: 01/02/04
- [9] Tocchetto, M. R. L., 2004. *Implantação de Gestão Ambiental em Grandes Empresas com Atividade Galvânica no Rio Grande do Sul*. 2004. 176 p. Doutorado em Engenharia. Programa de Pós Graduação em Engenharia de Engenharia Metalúrgica, dos Materiais e de Minas. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [10] ARSAND, D. R (2001). *Recuperação de Águas de Lavagem do Processo de Fosfatização por eletrodialise*, 2001. 143 p. (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.
- [11] CORBETT, C.J.; PAN, J. N. (2002). Evaluating environmental performance using statistical process control techniques. *European Journal of Operational Research*, 139, p. 68-83, 2002.
- [12] FEPAM (2002). Disponível em <http://www.fepam.rs.gov.br>. Acesso em 23/12/2002.