

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA APLICADA**

MICHELI BARBOSA DE ANDRADE

**CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA RECICLAGEM DE
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

**PONTA GROSSA
2011**

MICHELI BARBOSA DE ANDRADE

**CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA RECICLAGEM DE
BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau em Mestre em Química Aplicada, Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa

Co-orientador: Prof. Dr. André Victor Chaves de Andrade

PONTA GROSSA
2011

Ficha Catalográfica Elaborada pelo Setor Tratamento da Informação BICEN/UEPG

A553c Andrade, Micheli Barbosa de
 Caracterização das escórias provenientes da reciclagem de baterias
 de chumbo-ácido / Micheli Barbosa de Andrade. Ponta Grossa, 2011.
 109f.
 Dissertação (Mestrado em Química Aplicada) – Universidade
 Estadual de Ponta Grossa .
 Orientador: Prof. Dr. Wilson Costa
 Co-orientador : Prof. Dr. André Victor Chaves de Andrade

 1.Baterias de chumbo. 2. Reciclagem baterias. 3. Método de
 Tessier. I. Costa, Wilson. II. Andrade, André Victor Chaves de. III. T.

CDD: 621.31

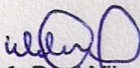
TERMO DE APROVAÇÃO

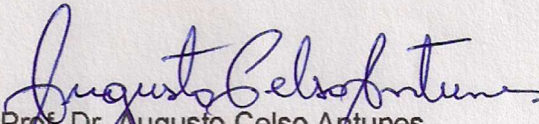
MICHEL BARBOSA DE ANDRADE

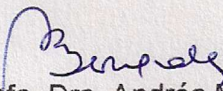
"CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS PROVENIENTES DA RECICLAGEM DE BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO."

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, pela seguinte banca examinadora.

Orientador:


Prof. Dr. Wilson Costa
UEPG/PR


Prof. Dr. Augusto Celso Antunes
UEPG/PR


Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes
UFRGS/RS

Ponta Grossa, 03 de março de 2011.

Aos meus pais, sempre, à minha irmã, Franciele e ao meu "amor" Jeferson pelo amor, companheirismo, incentivo e apoio irrestrito em todos os momentos. Sem vocês eu não conseguiria ter dado tantos passos importantes em minha vida.

DEDICO.

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, por estar sempre guiando meu caminho.

Aos meus pais, José e Maria, e a minha irmã, Franciele, pelos sacrifícios, pelo incentivo, pelos conselhos, pelo amor e carinho (...) meu eterno agradecimento.

Ao Jeferson, pelo apoio, paciência, companhia e, sobretudo, seu amor.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Wilson Costa, pela sugestão, orientação, incentivo, confiança e transmissão de conhecimento.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. André Victor Chaves de Andrade pela atenção, apoio e transmissão de conhecimentos.

À Prof^a. Dr^a. Mariza Boscacci Marques pelas sugestões no exame de qualificação; pela acolhida, pelo apoio, prontidão, pelas conversas e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. André Brinatti pelas sugestões no exame de qualificação; pelo apoio, prontidão, disposição e ensinamentos.

À todos do Fasca – Laboratório de Física Aplicada aos Solos e Ciências Ambientais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, e do Instituto de Química da UNESP de Araraquara, São Paulo pela realização dos experimentos.

Ao programa de pós-graduação em Química Aplicada da Universidade Estadual de Ponta Grossa, e aos professores do programa que contribuíram para meu enriquecimento intelectual.

Aos colegas e amigos do programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, pelas conversas e discussões nos corredores, no RU e nos laboratórios.

À todos os meus sinceros amigos, pelas conversas e desabafos, pelas festas, pelos momentos difíceis, pelas distrações, pela companhia, pela amizade e por acreditarem em mim e me apoiarem na realização deste sonho.

Aos funcionários dos laboratórios de química, e funcionários do CIPP pela paciência e colaboração na realização deste trabalho.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Agradecimentos a todos aqueles que de uma forma ou de outra foram fundamentais para a realização deste trabalho.

OBRIGADA

... — Certa vez, houve uma inundação numa imensa floresta. O choro das nuvens que deveriam promover a vida dessa vez anunciou a morte. Os grandes animais bateram em retirada fugindo do afogamento, deixando até os filhos para trás. Devastavam tudo o que estava à frente. Os animais menores seguiam seus rastros. De repente uma pequena andorinha, toda ensopada, apareceu na contramão procurando a quem salvar.

As hienas viram a atitude da andorinha e ficaram admiradíssimas. Disseram: 'Você é louca! O que poderá fazer com um corpo tão frágil? '. Os abutres bradaram: 'Utópica! Veja se enxerga a sua pequenez! '. Por onde a frágil andorinha passava, era ridicularizada. Mas, atenta, procurava alguém que pudesse resgatar. Suas asas batiam fatigadas, quando viu um filhote de beija-flor debatendo-se na água, quase se entregando. Apesar de nunca ter aprendido a mergulhar, ela se atirou na água e com muito esforço pegou o diminuto pássaro pela asa esquerda. E bateu em retirada, carregando o filhote no bico.

Ao retornar, encontrou outras hienas, que não tardaram a declarar: 'Maluca! Está querendo ser heroína! '. Mas não parou; muito fatigada, só descansou após deixar o pequeno beija-flor em local seguro. Horas depois, encontrou as hienas embaixo de uma sombra. Fitando-as nos olhos, deu a sua resposta: 'Só me sinto digna das minhas asas se eu as utilizar para fazer os outros voarem'.

No momento seguinte, após uma inspiração profunda e penetrante, o vendedor de sonhos disse a mim e a meus amigos:

— Há muitas hienas e abutres na sociedade. Não esperem muito dos grandes animais. Esperem deles, sim, incompreensões, rejeições, calúnias e necessidade doentia de poder. Não os chamo para serem grandes heróis, para terem seus feitos descritos nos anais da história, mas para serem pequenas andorinhas que sobrevoam anonimamente a sociedade amando desconhecidos e fazendo por eles o que está ao seu alcance. Sejam dignos das suas asas. É na insignificância que se conquistam os grandes significados, é na pequenez que se realizam os grandes atos.”

(Trecho do livro: O vendedor de sonhos - O chamado, Augusto Cury).

RESUMO

No Brasil, a principal fonte de chumbo metálico é obtida a partir da reciclagem de baterias de chumbo-ácido pelo processo pirometalúrgico. O processo consiste na separação dos componentes da bateria de chumbo-ácido e posterior fusão dos metais no forno de redução do tipo rotatório. Esta é uma alternativa econômica, sustentável e ecologicamente correta, mas, as indústrias de reciclagem são potencialmente poluidoras. Durante o processo, há geração de uma grande quantidade de escória, que pode conter metais que estavam presentes na matéria-prima ou que foram adicionados para promover as reações necessárias ao processo. Essa escória é classificada como resíduo de classe I, resíduo perigoso, segundo a norma brasileira NBR 10004 da Associação Brasileira de Normas e Técnicas (ABNT) e deve ter como destino final o aterro de industriais. A contribuição deste estudo reside na avaliação química da escória proveniente da reciclagem de baterias de chumbo; as caracterizações estruturais, que indicam por sua vez, as formas de associação do metal; e o seu potencial de mobilização de metais a partir do método de Tessier (método de extracções seletivas aplicado a solos e sedimentos) aplicado ao resíduo como forma de avaliar as condições em que os metais podem ser removidos do mesmo.

Pelos dados de fluorescência de raios X (FRX) observou-se predominância dos elementos Fe, Si, S, Al, Ca, Pb e Zn, sendo que na amostra inicial houve uma maior qualidade de metais e na amostra superior uma maior quantidade. Pela difração de raios X obteve-se a confirmação destes elementos associados, formando compostos. A fayalita estava presente em todas as amostras, principalmente nas amostras inferior e central, assim como sulfeto de chumbo e sulfeto de ferro; a grande superposição dos picos dificultou a visualização das fases. A avaliação da mobilização dos metais a partir do método de Tessier e a comparação com os VMP do CONAMA 357 demonstraram os riscos potenciais, diretos ou indiretos, da mobilização desses metais. Com a aplicação das diferentes condições de lixiviação do método de Tessier, pode-se observar que o tratamento dessas escórias em pH 5,0 extrai cerca de 90% do chumbo presente na escória.

Palavras Chave: baterias de chumbo, reciclagem de baterias, método de Tessier.

ABSTRACT

In Brazil, the main source of lead metal is derived from recycled lead-acid batteries by the pyrometallurgical process. The process consists in separating the components of lead-acid battery and subsequent fusion of the metal in the furnace to reduce the rotational type. Recycling is an economical alternative, sustainable and environmentally friendly but, recycling industries are potentially polluting. During the process, there is generating a large amount of slag, which may contain metals that were present in raw material or that were added to the reactions necessary to promote the recycling process. This slag is classified as Class I waste, hazardous waste, according to Brazilian standard NBR 10004 Brazilian Association of Technical Standards and (ABNT) and must have as the final destination of hazardous waste landfill. The contribution of this paper lies in the chemical evaluation of the slag from the recycling of lead batteries; structural characterizations, indicate that in turn, forms of association of the metal, and their potential to mobilize heavy metals from the method of Tessier (Method of selective extraction applied to soils and sediments) applied to the residue in order to evaluate the conditions in which metals can be removed in the same.

Data from x-ray fluorescence (XRF) showed a predominance of the elements Fe, Si, S, Al, Ca, Pb and Zn, with the initial sample had a higher quality metals and in a much higher sample. By x-ray diffraction was obtained to confirm these associated elements, forming compounds. The fayalite was present in all samples, mainly in lower and central samples, as well as lead sulfide and iron sulfide, the large overlap of the peaks difficult to visualize the phases. The evaluation of the mobilization of metals from the Tessier method and comparison with the VMP CONAMA 357 demonstrated the potential risks, direct or indirect, of the mobilization of these metals. With the application of different conditions of leaching of the method of Tessier, one can observe that treatment of these slags in pH 5.0 extracts about 90% of lead present in the slag.

Keyword: lead-acid batteries, battery recycling, Tessier method.

Lista de ilustrações

Figura 01 - Minerais de obtenção do chumbo: a) Galena; b) Cerusita e c) Anglesita.....	23
Figura 02 - Utilização do chumbo	25
Figura 03 - Esquema dos componentes da bateria de chumbo-ácido	48
Figura 04 - Fluxograma da reciclagem de baterias.....	55
Figura 05 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de um feixe de raios X pelo planos hkl (Lei de Bragg)	62
Figura 06 - Espectrofotômetro de absorção atômica.....	65
Figura 07 - Método de extração sequencial proposto por Tessier.....	67
Figura 08 - Amostra separada em regiões: a) superior, b) central e c) Inferior...	70
Figura 09 - Trituração da amostra	70
Figura 10 - Difratoograma da escória inferior	76
Figura 11 - Difratoograma da escória central	77
Figura 12 - Difratoograma da escória superior	77
Figura 13 - Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração trocável.....	81
Figura 14 - Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração carbonatos.....	82
Figura 15 - Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração ligados à óxi-hidróxidos de Fe e Mn.....	83
Figura 16 - Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração ligada à M. O.	84
Figura 17 - Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração residual.....	86
Figura 18 - Percentual dos metais ligados a diversas frações geoquímicas....	87
Figura 19 - Solubilidade de acordo com pH e Eh.....	89
Figura 20 - Diagrama de Pourbaix do sistema Cr-O-H (2). $\Sigma\text{Cr} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa	90
Figura 21 - Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-O-H (2) $\Sigma\text{Cu} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa	91
Figura 22 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-O-H (2). $\Sigma\text{Fe} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa	92

	298.15K, 10^5 Pa.....	
Figura 23 -	Diagrama de Pourbaix do sistema Mn-O-H (2). $\Sigma\text{Mn} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.....	93
Figura 24 -	Diagrama de Pourbaix do sistema Ni-O-H (2). $\Sigma\text{Ni} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.....	94
Figura 25 -	Diagrama de Pourbaix do sistema Pb-O-H (2). $\Sigma\text{Pb} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.....	95
Figura 26 -	Diagrama de Pourbaix do sistema Zn-O-H (2). $\Sigma\text{NZn} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa.....	96

Lista de tabelas

Tabela 01 -	Produção Mundial de chumbo primário.....	27
Tabela 02 -	Produção Mundial de chumbo primário e secundário.....	28
Tabela 03 -	Sinopse de transformação mineral.....	29
Tabela 04 -	Produção de chumbo no Brasil.....	30
Tabela 05 -	Consumo Aparente de chumbo (t).....	30
Tabela 06 -	Importações brasileiras de chumbo (t).....	31
Tabela 07 -	Função biológica para plantas e animais de elementos traços.....	37
Tabela 08 -	Composição de algumas baterias.....	57
Tabela 09 -	Método de difração.....	63
Tabela 10 -	Composição das escórias.....	73
Tabela 11 -	Concentração média de metais encontrados para as frações.....	79

Lista de equações

Equação 01 -	31
Equação 02 -	32
Equação 03 -	32
Equação 04 -	32
Equação 05 -	48
Equação 06 -	48
Equação 07 -	48
Equação 08 -	49
Equação 09 -	56
Equação 10 -	56
Equação 11 -	56

Lista de siglas

ABNT	Associação Brasileira de Normas e Técnicas
ATSDR	Agency for Toxic Substance and Disease Registry
BNDES	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CEMPRE	Compromisso Empresarial para a Reciclagem
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
ICZ	Instituto de Chumbo e Zinco
ILSZG	International Lead and Zinc Study Group
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
SBRT	Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas
TEL	Tetraetilchumbo
TML	Chumbotetrametila
USEPA	United States Environmental Protection Agency
VMP	Valor máximo permitido
WHO	World Health Organization
WWF	World Wildlife Fund

Sumário

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVA	17
2	ESTADO DA ARTE (revisão bibliográfica)	19
2.1	CHUMBO	20
2.1.1	Chumbo - características	20
2.1.2	História do chumbo	21
2.1.3	Ocorrência	22
2.1.4	Aplicações	24
2.1.5	Produção	26
2.1.6	Chumbo primário	31
2.1.7	Contaminação humana e ambiental	32
2.2	OUTRAS ESPÉCIES PRESENTES NAS ESCÓRIAS	36
2.2.1	Antimônio	37
2.2.2	Arsênio	39
2.2.3	Cádmio	40
2.2.4	Cobre	41
2.2.5	Cromo	41
2.2.6	Ferro	42
2.2.7	Manganês	43
2.2.8	Mercúrio	44
2.2.9	Níquel	44
2.2.10	Zinco	45
2.3	BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO	46
2.3.1	O que são?	46
2.3.2	Reciclagem de baterias de chumbo-ácido	53

2.3.3	A escória.....	57
3	MATERIAIS E MÉTODOS	59
3.1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	59
3.2	DELIMITAÇÃO DO PROBLEMA	59
3.3	TÉCNICAS E SEUS FUNDAMENTOS.....	60
3.3.1	Fluorescência de raios X.....	61
3.3.2	Difração de raios X.....	62
3.3.3	Método do pó.....	63
3.3.5	Espectrofotometria de absorção atômica.....	64
3.4	CARACTERIZAÇÃO DAS ESCÓRIAS.....	66
3.4.1	Extração sequencial - Método de Tessier.....	66
3.5	MATERIAIS E MÉTODOS.....	69
3.5.1	Materiais e reagentes.....	71
3.6	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	72
3.6.1	Fluorescência de raios X (caracterização química).....	72
3.6.2	Difração de raios X (composição das fases cristalinas).....	72
3.6.3	Espectrometria de absorção atômica de chama.....	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1	FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X.....	73
4.1.1	Caracterização química.....	73
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	75
4.2.1	Caracterização estrutural	75
4.3	AVALIAÇÃO DA MOBILIZAÇÃO DOS METAIS PELO MÉTODO DE TESSIER	78
4.2.1	Fração trocável.....	80
4.2.2	Fração carbonácea.....	82
4.2.3	Fração ligada a oxi-hidróxidos de Fe e Mn.....	83

4.2.4	Fração ligada à matéria orgânica.....	85
4.2.5	Fração residual.....	86
4.2.6	Avaliação da mobilidade.....	88
5	CONCLUSÃO	97
6	BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	99
7	GLOSSÁRIO	100
8	ANEXO	101

INTRODUÇÃO

JUSTIFICATIVA

Já há algum tempo o cientista estudioso Lavoisier, dito o pai da química, estudando sobre a Lei da Conservação de Massas citou: “Na natureza, nada se perde, nada se cria tudo se transforma.” Porém, o equilíbrio entre tecnologia e meio ambiente está longe de ser alcançado havendo uma grande preocupação atual com o processo.

Todos os anos uma elevada quantidade de resíduos industriais são produzidos. Segundo as normas da ABNT, resíduos sólidos industriais são todos os “resíduos nos estados sólido e semissólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível” (ABNT, 2004).

Esses resíduos podem ser classificados como Resíduos de Classe I – Perigosos; Resíduo Classe II – Não Perigosos, os quais se dividem em Classe II A – Não inerte e Classe II B – Inertes e, devem ter um tratamento diferenciado em vista da sua reutilização ou inertização.

O planejamento com novas alternativas e ações diferenciadas, tecnologias limpas, otimização de processos, uso eficiente de matérias primas bem como a sua reutilização são propostas que visam tanto o crescimento econômico como a não agressão ao meio ambiente.

Um perigo real ao nosso ambiente e saúde está relacionado à disposição de resíduos de classe I - considerados perigosos, entre eles pilhas e baterias. Estas contêm em sua formulação metais pesados altamente tóxicos e não biodegradáveis entre eles o chumbo.

Atualmente o país não produz mais o chumbo primário, produção encerrada em 1998 pelo esgotamento de suas minas de galena tendo toda a sua utilização proveniente de duas fontes: a reciclagem e a importação (ICZ, 2010).

A reciclagem de baterias, prioritariamente de baterias de chumbo-ácido, tanto no Brasil como no resto do mundo, é a principal fonte de matéria-prima de chumbo metálico secundário, representando 95%. O percentual de reciclagem de chumbo no mundo está em torno de 60%. Esses números devem-se a propriedade do metal, a possibilidade de ser reciclado inúmeras vezes, sem perder suas características físico-químicas. O chumbo é um dos metais mais utilizados no mundo, mas possui uma toxicidade muito elevada e apresenta risco aos seres humanos e ao meio-ambiente. Dada à necessidade de controlar a utilização do chumbo, devido ao seu poder contaminante, a reciclagem torna-se uma alternativa econômica, sustentável e ecologicamente correta, com tecnologias de processo de fusão e controles de resíduos disponíveis, que garantem uma operação ecologicamente segura. A constante procura por tecnologias e formas de produção sustentáveis, aliadas às já conhecidas e importantes possibilidades de utilização, trazem a este metal excelentes perspectivas e oportunidades de crescimento e desenvolvimento de mercado (ICZ, 2010).

Porém as indústrias de reciclagem são potencialmente poluidoras, isto pelo ácido das baterias e dos metais nele contido, devido à emissão de gases e particulados decorrentes do próprio processo de produção, e ainda pela escória resultante da reciclagem. Esta é formada por impurezas presentes nas matérias-primas juntamente com os materiais adicionados para promoverem as reações necessárias para o processo. Devido ao processo de reciclagem de baterias de chumbo não ser totalmente eficiente, este resíduo possui alta concentração de metais, entre eles chumbo não reduzido no processo, em sua composição química, contendo um alto grau toxicológico e podendo haver um risco potencial de mobilização desses metais ao ambiente.

A remoção do chumbo dessa escória permite minimizar a disposição destes resíduos em aterros, favorecer novas utilidades para a mesma, e diminuir o risco de prováveis contaminações ambientais por substâncias potencialmente tóxicas. Porém, não há muitos trabalhos sobre a remoção de chumbo e recuperação de resíduos sólidos.

A contribuicao deste estudo reside na avaliacao quimica da escoria proveniente da reciclagem de chumbo, as caracterizacoes estruturais, que indica por sua vez, as formas de associacao do metal e o seu o potencial de mobilizacao de metais pesados a partir do metodo de Tessier (metodo de extracao seletiva aplicado em solos e sedimentos), o qual foi empregado na escoria para avaliar em quais condicoes os metais podem ser removidos do mesmo.

ESTADO DA ARTE (revisão bibliográfica):

2.1 CHUMBO

2.1.1 Chumbo - características

É um metal tóxico, denso, macio, maleável e pobre condutor de eletricidade quando comparado a outros metais. Apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado, porém adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar (HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005). A oxidação é rápida quando o metal está fundido. Quando exposto ao ar, forma-se em sua superfície uma leve película de óxido, que o protege da corrosão atmosférica (ROCHA, 1973).

O nível de chumbo na crosta terrestre é de cerca de 10 a 20 mg.Kg⁻¹ de solo e pode derivar de fontes naturais ou antropogênicas. As fontes naturais incluem intemperismo geoquímico, emissões vulcânicas e névoas aquáticas. As maiores fontes geológicas do mundo são rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

Seu número atômico é 82, seu peso atômico 207,21 e seu ponto de fusão 327°C. O metal começa a emitir vapores à 550°C, entrando em ebulição ao atingir cerca de 1725°C. É o elemento químico com o número atômico mais elevado entre todos os elementos mais estáveis (VOGEL, 2002).

Possui quatro isótopos de ocorrência natural, com as seguintes abundâncias: ²⁰⁴Pb (1,4%), ²⁰⁶Pb (24,1%), ²⁰⁷Pb (22,1%), ²⁰⁸Pb (52,4%) (IUPAC, 2007; WRIGHT, 2003), entretanto, as razões isotópicas para as várias fontes minerais podem diferir e, ocasionalmente é encontrado em sua forma metálica (MAVROPOULOS, 1999).

O chumbo no solo pode ser relativamente insolúvel (como sulfato, carbonato ou óxido), solúvel, adsorvido em argilas, adsorvido em coprecipitado com sesquióxidos, adsorvidos à matéria orgânica coloidal ou complexado com moléculas orgânicas no solo (WHO, 1995).

Dissolve-se à quente nos ácidos nítrico, acético e nos ácidos sulfúrico e clorídrico em ebulição, porém não reage à ação dos outros ácidos, o que o torna um dos elementos preferidos para o revestimento interno de recipientes para ácidos (BRASIL, 2009). A água tem propriedade de atacá-lo lentamente, o que contribui para sua substituição na fabricação de tubulações para água potável, devido à toxicidade de seus derivados (ROCHA, 1973).

O chumbo tem a propriedade singular de absorver radiações de ondas curtas, tais como as emanções dos elementos radioativos ou produzidas pelos raios X. Possui, também, boas propriedades de antifricção a certas ligas. As características citadas e a facilidade de combinar com outros elementos, fazem do chumbo um dos metais de maior emprego na indústria moderna, tanto puro, como composto, tendo provocado inúmeros casos de intoxicações ocupacionais e ambientais; é um dos principais metais do grupo dos não ferrosos (BRASIL, 2009).

A principal fonte de chumbo é a galena, cuja mineração visa também o aproveitamento de outros metais a ela associados, como prata, ouro, zinco, cádmio, bismuto, arsênio e antimônio. Como os minérios de chumbo, contém diferentes minerais, galena, cerusita e anglesita, e são de composição extremamente variável, existem diversas técnicas de mineração. A galena, normalmente contém 86,6% de chumbo, está sempre misturada a outros minerais (HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005).

É um dos metais de maior uso industrial. É usada na construção civil, bateria de ácido, em munição, proteção contra raios X, e forma parte de ligas metálicas para a produção de soldas, fusíveis, revestimentos de cabos elétricos, materiais antifricção, metais de tipografia, dentre outros (ICZ, 2010).

O chumbo não apresenta nenhuma função fisiológica conhecida sobre o organismo de seres humanos e animais (MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004). Uma vez que o chumbo entre em contato com o organismo, não sofre metabolização, sendo complexado por macromoléculas, diretamente absorvido, distribuído e/ou excretado.

2.1.2 História do chumbo

É um metal conhecido e usado desde a antiguidade. Suspeita-se que o chumbo é usado pelos humanos por, pelo menos, 7000 anos, porque era (e continua sendo) muito difundido na natureza e de fácil extração. Também é fácil de ser trabalhado por ser altamente maleável, dúctil e de baixo ponto de fusão (ICZ, 2010).

O chumbo foi mencionado no “Livro do Exodus”. A peça mais antiga de chumbo descoberta pelos arqueólogos data de 3800 a.C. e, está guardada no Museu Britânico.

Encanamentos de chumbo com as insígnias de imperadores romanos, de 300 a.C, ainda estão em serviço. Sob Constantinopla havia cerca de 8.000 toneladas de tubulações de chumbo e uma estimativa aproximada é que a produção do metal do império romano, durante quatro séculos, atingiu os 15 milhões de toneladas (BASEL CONVENTION, 2003).

Existem alguns historiadores que atribuem a decadência do Império Romano ao saturnismo, visto que o encanamento hidráulico, que apenas servia à elite romana, era de chumbo. Ao ingerir a água contaminada e também utilizada nos banhos, a contaminação foi ocorrendo e provocando doenças fatais, ocasionando a degeneração do Império (NEEDLEMAN, 2004). Citamos também a prática largamente utilizada pelos romanos de ferver lentamente o vinho em recipientes feitos ou revestidos com chumbo ou liga metálica contendo este metal. Essa prática visava tornar o vinho adocicado (na época não se conhecia o açúcar), quebrando sua acidez. Deste modo, após a fervura obtinha-se um xarope espesso, doce, de aroma forte e cor acentuada denominado "sapa" ou "defrutum" ou, ainda, "caroenum". Outro efeito do processo era aumentar o tempo de conservação do vinho, pois com a fervura ocorre a formação do acetato de chumbo (o "açúcar do chumbo") que ajuda na preservação graças à sua ação inibitória do crescimento de microorganismos. Pelas mesmas razões os romanos costumavam preservar vários alimentos, principalmente frutas, por meio do "defrutum" (NRIAGU, 1983).

Na idade média, usou-se o chumbo para armar os vitrais das igrejas, e em calhas, escoadouros, encanamentos e nos tetos das catedrais, mosteiros e castelos. O chumbo foi também usado na guerra, graças ao baixo ponto de fusão, para lançá-lo derretido sobre os invasores, e à densidade, para fabricação de balas de canhão e outros projéteis.

A produção de chumbo acentuou-se no século XIX, quando aumentaram as aplicações industriais. Metais leves e resistentes vieram a substituí-lo, com a consequente queda no volume de produção.

Devido à elevada toxicidade do chumbo e dos seus compostos, ações para prevenir e reparar contaminações ambientais são comuns nos tempos atuais. Materiais e dispositivos que contém chumbo não podem ser descartados ao ambiente e devem ser reciclados (ICZ, 2010).

2.1.3 Ocorrência

O chumbo não é um elemento particularmente abundante, mas seus minérios estão distribuídos por toda a crosta terrestre. O mineral de chumbo mais comum é o sulfeto de chumbo, denominado de galena ($\text{Pb} = 86,6\%$ e $\text{S} = 13,4\%$, segundo a Mineralogy Database). Outros minerais de importância comercial são o carbonato (cerusita) e o sulfato (anglesita), que são mais raros (USEPA, 1998). Estes três minerais apresentam características próprias e são classificados de acordo com sua composição:

- Galena: É o principal mineral de chumbo, formado por sulfeto de chumbo (PbS). Possui coloração cinza escuro metálico e densidade de $7,54 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$;
- Cerusita: é formada por carbonato de chumbo, (PbCO_3), possui coloração situada entre o branco e o incolor, resinoso, vítreo, e de densidade igual a $6,55 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.
- Anglesita: é formada por sulfato de chumbo (PbSO_4) com coloração entre o branco e o incolor, resinoso, vítreo, e de densidade igual a $6,38 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (MACHADO, 2004; HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005)

A figura 01 apresenta os principais minerais para a obtenção do chumbo:



FIGURA 01 – Minerais de obtenção do chumbo: a) Galena; b) Cerusita e c) Anglesita.
(Mineralogy Database-2010)

Geralmente é encontrado com minerais de zinco (Zn), prata (Ag), antimônio (Sb), arsênio (As) e, em maior abundância, de cobre (Cu). Na verdade, minérios de chumbo constituem as principais fontes de prata, contribuindo substancialmente para a produção mundial de prata total. Quando ligados a pequenas quantidades desses e de outros metais, apresenta maior dureza e, conseqüentemente maior aproveitamento para os processos industriais.

Também é encontrado em vários minerais de Urânio (U) e de Tório (Th), já que vem diretamente da desintegração radioativa destes radioisótopos. Os minérios comerciais podem conter pouco chumbo (3%), porém o mais comum é em torno de 10%. Estes são concentrados até alcançarem um conteúdo de 40% ou mais de chumbo antes do processo de fundição (ICZ, 2010).

Os compostos de chumbo são divididos em duas categorias: orgânicos e inorgânicos. Os compostos orgânicos incluem a maioria dos compostos contendo chumbo e carbono ao mesmo tempo. Os compostos de chumbo orgânico mais conhecidos são o chumbo tetraetila e trietila, uma vez que foram utilizados como potenciadores de octanagem na gasolina. Hoje, os compostos de chumbo orgânico são usados com muito menos frequência - geralmente como agentes de secagem para tintas, vernizes e materiais similares (IARC, 2006).

Os compostos inorgânicos incluem chumbo metálico, ligas de chumbo, óxido de chumbo e sulfato de chumbo. A principal utilização de chumbo inorgânico é na fabricação de baterias de armazenamento. O chumbo pode também ser encontrado em tintas industriais (por exemplo, o óxido vermelho de chumbo) ou para utilização em ensaio de reparo do radiador, solda e recuperação de metal. Compostos de chumbo são também utilizados para fazer jóias, fazendo vitrais e em esmaltes cerâmicos (IARC, 2006).

Cerca de 3 milhões de toneladas de chumbo são extraídos no mundo a cada ano. Os principais depósitos de minérios de chumbo estão localizados nos EUA, Austrália, Canadá, Peru, México, Bolívia, Argentina, África do Sul, Zâmbia, Espanha, Suécia, Alemanha, Itália e Sérvia, sendo os principais produtores os EUA, Austrália, Canadá, Peru e México (ICZ, 2010). No Brasil as maiores ocorrências localizavam-se nos estados da Bahia, Paraná, São Paulo e Minas Gerais.

2.1.4 Aplicações

O chumbo é um dos metais mais antigos usados pelo homem e muitas das primitivas aplicações têm persistido através dos séculos.

Pode ser utilizado na forma de metal, puro ou ligado a outros metais, ou com outros compostos químicos, principalmente na forma de óxidos. As seguintes propriedades do chumbo determinam sua importância comercial e ampla aplicação na indústria: excepcional maleabilidade, baixo ponto de fusão, alta resistência à

corrosão, alta densidade, alta opacidade aos raios X e gama, reação eletroquímica com ácido sulfúrico e estabilidade química no ar, solo e água (ATSDR, 2007 e WHO, 1995 apud Paoliello e Chasin, 2001). Em virtude da maior utilização da energia atômica, tornam-se importantes as aplicações do chumbo na blindagem contra a radiação nuclear (VOGEL, 2002).

Na figura 02 estão discriminados os padrões do uso do chumbo nos últimos 05 anos:

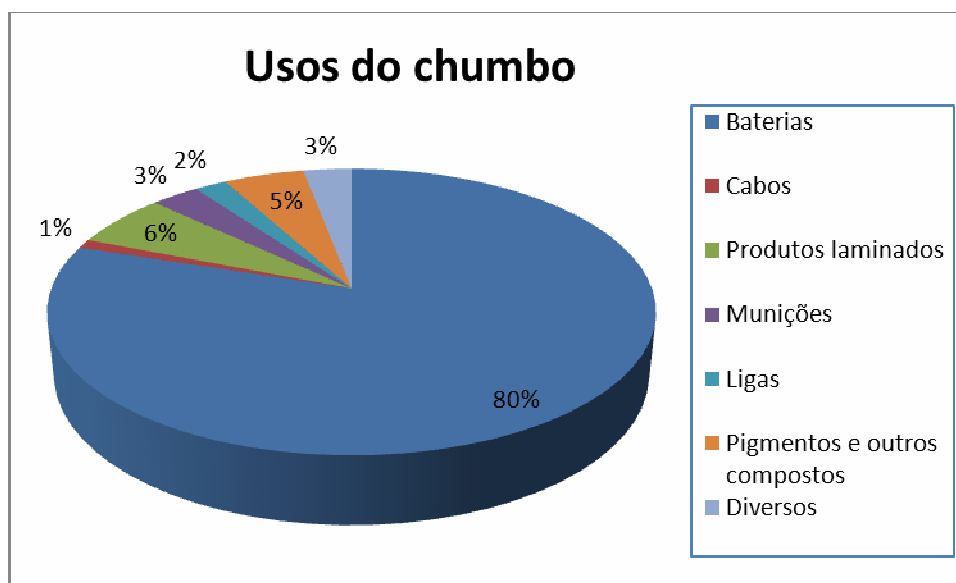


FIGURA 02 - Utilização do chumbo (ILZSG- 2010)

É resistente ao ataque de muitos ácidos, porque forma seu próprio revestimento protetor de óxido. Como consequência desta característica, é muito utilizado na fabricação e manejo do ácido sulfúrico (BRASIL, 2009).

O mais amplo uso do chumbo é na fabricação de acumuladores elétricos. É componente importante em ligas para solda, condutores elétricos, em produtos laminados, munição, bem como bronze e latão (ICZ, 2010).

O metal é muito eficaz como um absorvedor de som e como um escudo de radiação em torno de aparelhos de raios X e reactores nucleares. Ele também é usado para absorver a vibração (IARC, 2006).

Carbonato de chumbo (PbCO_3), sulfato de chumbo (PbSO_4), cromato de chumbo (PbCrO_4), tetraóxido de chumbo (Pb_3O_4) e outros compostos de chumbo foram amplamente aplicados em tintas, embora nos últimos anos esse uso tem sido reduzido para reduzir os riscos de saúde. Óxido de chumbo (geralmente monóxido

de chumbo) é utilizado na produção de 'cristal' bem e 'vidro flint "com um alto índice de refração das lentes acromáticas. Nitrato de chumbo e acetato são sais solúveis que servem de intermediários e em aplicações especiais. Os sais de chumbo, como o arseniato de chumbo foram usados como inseticidas, mas nos últimos anos anos, esta utilização tem sido praticamente eliminada (ATSDR, 2007; HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005).

A fabricação de chumbo tetraetilico (TEL) vem caindo muito em função de regulamentações ambientais mundiais cada vez mais restritivas no que diz respeito à sua principal aplicação que é como aditivo a gasolina (HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005). No caso do Brasil, desde 1978 este aditivo deixou de ser usado como antidetonante (ICZ, 2010). De fato, o notável ambientalista Commoner definiu a eliminação de chumbo da gasolina como “um dos sucessos ambientais históricos” (BAIRD, C., 2002).

Em muitos países, a demanda por produtos laminados e extrudados de chumbo diminuíram em 1960 e 1970, em parte devido a um rápido declínio no uso de chumbo (IARC, 2006). A substituição das soldas à base de chumbo vem ocorrendo desde 2004 principalmente na Europa e no Japão, (Turbini, 2000; HOUSECROFT C., SHARPE A., 2005; SASAI *et. al*, 2008). O setor de construção civil talvez seja o que mais rapidamente tem substituído o metal: tubulações metálicas a base de chumbo tem sido progressivamente substituídas por produtos sintéticos (resinas e polímeros) que são mais resistentes e possui melhor trabalhabilidade, tendo a vantagem serem ecologicamente corretos (BRASIL, 2009).

São poucas as novas aplicações desenvolvidas para o chumbo, quando comparado com outras substâncias minerais e em quantidade do metal usado (SILVA, 2001); devido a isto tem-se a nítida noção que o chumbo pode ser classificado como um metal decadente, com poucas perspectivas de sustentar elevada demanda ao longo do tempo. Porém, contrariando esta conclusão o consumo mundial de chumbo tem aumentado a uma taxa superior à do crescimento da economia global. Esta incongruência é justificada pela elevada concentração do consumo em um único setor: acumuladores de energia (BRASIL, 2009).

2.1.5 Produção

O chumbo utilizado pela indústria de baterias pode ser classificado como primário (proveniente de minas) e secundário (obtido pelo refino do material reciclado). Um dos bens com maior índice de reciclagem no mundo é a bateria de chumbo, superando em muito o papel e o vidro, atingindo em alguns países números próximos a 100%.

A produção de chumbo primário vem aumentando cerca de 3% ao ano e chegou à aproximadamente 3,8 milhões de toneladas no ano de 2009 (ILZSG, 2010), como mostrado na tabela 01:

TABELA 01 – Produção mundial de chumbo primário

Produção e uso do chumbo refinado no mundo 2004 – 2010												
Unid.: 10 ³ ton	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2009	2010	2010			
							Jan – Ago		Mai	Jun	Jul	Ago
Produção mineral	3130	3422	3525	3626	3749	3833	2422	2648	354,4	376,6	355,7	356,3
Produção de metais	6998	7624	7935	8121	8653	8709	5696	5907	732,6	786,6	793,5	791,3
Uso de metal	7296	7786	8063	8177	8648	8631	5643	5858	710,8	781,4	797,0	789,1

Fonte: (ILZSG, 2010)

A produção mundial de chumbo total (primário + secundário) atingiu aproximadamente 08 milhões de toneladas no ano de 2006. Verificou-se também que os maiores países produtores são a China, seguida dos Estados Unidos. Contribuindo o Brasil com somente 52 mil toneladas, à qual se refere exclusivamente a chumbo secundário como demonstrado na tabela 02.

TABELA 02 - Produção mundial de chumbo primário e secundário

Unid.: 10 ³ ton	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Mundial	6.820,5	6.971,5	7.726,4	8.020,2	8.186,7	8.703,2
China	1.564,1	1.934,5	2.391,4	2.714,9	2.788,3	3.206,4
Estados Unidos	1.386,0	1.278,0	1.293,0	1.313,0	1303,0	1.346,0
Alemanha	356,9	359,0	417,7	379,0	405,1	415,1
Reino Unido	364,6	245,9	304,4	318,7	263,0	283,0
Japão	295,1	282,9	274,6	280,0	276,3	279,5
Austrália	309,3	266,0	266,7	240,3	238,9	259,8
Canadá	223,4	241,1	230,2	250,5	236,7	259,1
Coréia do Sul	219,3	233,0	240,0	238,0	254,0	258,4
México	239,7	241,6	272,1	254,6	255,3	256,4
Itália	214,1	201,6	211,0	190,5	211,8	199,9
Brasil*	50	63,7	68,7	52	51,6	51,6
Outros países	1.598,0	1.624,2	1.756,6	1.788,7	1.902,7	1.888,0

(BRASIL/DNPM, 2009) Anuário estatístico 2009.

*No Brasil a produção refere-se somente a produção de chumbo secundário.

O arcabouço geológico brasileiro não é favorável à ocorrência de jazidas de chumbo primário, bem como de zinco, atualmente a principal fonte de chumbo é como elemento derivado da extração do zinco (BRASIL, 2009).

No curso da década de 80, até o início da década de 90, a produção de concentrados de chumbo era derivada da lavra das minas de Boquira na Bahia e de Furnas no Paraná, secundada pela recuperação de galena a partir do tratamento do minério de zinco lavrado na mina de Morro Agudo em Paracatú, Minas Gerais. Com o progressivo esgotamento das reservas de Boquira e a redução da produção em Furnas devido ao baixo teor e má qualidade do minério do Vale do Ribeira, o nível de produção apresentou um declínio constante que atingiu seu ápice no período 1992 a 1994, quando foi registrado o encerramento da mineração em Boquira e

Furnas por exaustão das reservas (1992) e a paralisação do tratamento do minério de chumbo em Morro Agudo (BRASIL, 2009).

Na atualidade a produção de minério de chumbo no país é restrita a mina de Morro Agudo em Paracatu, Minas Gerais, um subproduto rentável da lavra de minério de zinco sulfetado. O minério extraído é constituído por esfalerita (ZnS), a fonte do zinco, e galena (PbS), fonte do chumbo, com teor médio de 1,89% de chumbo. O teor final do concentrado é de 66% Pb e, a recuperação do metal atinge 70% (BRASIL, 2009).

A Votorantim Metais Zinco S.A. constitui a única empresa produtora de chumbo primário no país. O concentrado de chumbo resultante da lavra em Morro Agudo é totalmente exportado, não havendo metalurgia de chumbo primário no país (BRASIL, 2009).

A totalidade do chumbo eletrolítico produzido no país é proveniente do processamento de material sucateado, sendo a reciclagem de baterias automotivas estratégica para as indústrias brasileiras (BRASIL, 2009).

Em nível mundial, o percentual de reciclagem de chumbo está em torno de 60%. No setor específico de baterias automotivas este percentual aproxima-se de 95%. Segundo a sinopse de transformação mineral (tabela 03), em 2009, o Brasil atingiu 80% de reciclagem das baterias de chumbo-ácido. Como o Brasil não é autossuficiente em chumbo é preciso importar cerca de 40% dele, e a procura pelo reciclado é muito grande (CEMPRE, 2009).

TABELA 03 – Sinopse de transformação mineral

Reciclagem	Brasil	Mundo	Outros
Alumínio (latas de Al)	38% [95%]	29%	EUA= 35%; CHINA= 18% [Japão=86%; EUA = 52%]
Aço (latas de aço)	29% [47%]	n.d.	EUA= 51%; EU= 29% [Japão=92%; EUA = 60%]
Chumbo (Baterias)	58% [80%]	57%	EUA=77%
Cobre	31%	13%	EUA=29%
Vidro (embalagens)	20% [46%]	n.d	[Alemanha= 87%; EUA= 40%]

(BRASIL/DNPM, 2009) Sinopse 2009: Mineração e Transformação Mineral.

Várias recicladoras operam no país abastecendo o mercado interno. O chumbo secundário é obtido por meio da reciclagem de sucata, especialmente de baterias automotivas, industriais e telecomunicações. As tabelas 05, 06 e 07 demonstram o mercado brasileiro de 2004 a 2008:

TABELA 04 - Produção de chumbo no Brasil:

Unid.: ton	2004	2005	2006	2007	2008
Chumbo	137.121	104.904	142.653	142.450	142.450
Produção primária	-	-	-	-	-
Produção secundário	137.121	104.904	142.653	142.450	142.450

(BRASIL/DNPM, 2009) Anuário estatístico 2009.

TABELA 05 - Consumo Aparente de chumbo:

Unid.: t	2004	2005	2006	2007	2008
Produção	137.121	104.904	142.653	142.450	142.653
Importação	69.340	75.183	79.618	63.009	87.029
Exportação	190	199	207	1.821	419
Consumo Aparente *	206.271	179.888	222.064	203.638	229.060

(BRASIL/DNPM, 2009) Anuário estatístico 2009

* Consumo aparente = Produção + importação – exportação

O consumo aparente do metal tende a crescer continuamente devido ao desenvolvimento do país e às previsões das montadoras de automóveis de investir R\$ 20 bilhões para elevar a produção nacional para 05 milhões de veículos até 2012. Acrescente, ainda, o aumento da frota de veículos que, em 2008, atingiu 54,5 milhões, o crescimento das telecomunicações, da indústria de informática e da indústria naval (BRASIL/DNPM, 2010).

Em 2008, registrou-se 2,8 milhões de baterias exportadas, além de cada acumulador que acompanha os veículos embarcados para exportação. Segundo dados da *Johnsons Controls*, líder mundial na fabricação de sistemas de interiores para veículos e fornecedora de baterias para automóveis e veículos híbridos, foram comercializadas no Brasil 18,36 milhões de baterias em 2008, sendo 12,2 milhões para o mercado de reposição, 3,4 milhões para as montadoras e 2,8 milhões para

exportação. A produção de baterias também foi afetada pela crise econômica global, registrando uma queda de 5,9% de 2007 para 2008. O consumo aparente do metal foi de 229 quilotoneladas (BRASIL/DNPM, 2010).

Tabela 06 - Importações de chumbo (t):

Produto	2005	2006	2007	2008
Chumbo primário	69.232	79.454	62.776	86.781
Sucata	-	-	-	-
Semi-acabados	62	63	26	75
Outros	46	101	307	173
Total	69.340	79.618	63.009	87.029

(BRASIL/DNPM, 2010) Anuário estatístico 2005, 2006 e 2007

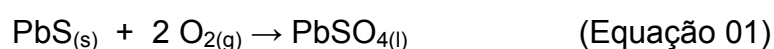
As importações de chumbo em 2008 atingiram aproximadamente 87 quilotoneladas (38% a mais que em 2007), ao valor de US\$ 213 milhões.

Peru, Argentina, México, Venezuela, foram os principais países exportadores de chumbo primário para o Brasil em 2008.

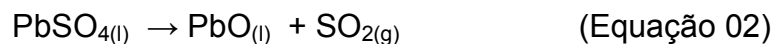
2.1.6 Chumbo primário

O principal minério para a produção do chumbo primário é a galena (PbS) contendo ainda pequenas quantidades de cobre, zinco, ferro, prata e outros elementos traços. O minério de chumbo é geralmente encontrado em minas subterrâneas, onde é desintegrado através de máquinas perfuradoras rotativas e/ou manualmente, utilizando pesos leves ponti-agudos (MACHADO, 2002).

A extração do chumbo se realiza pelo método da fusão redutora com a ustulação prévia do minério concentrado. A ustulação prévia se efetua em fornos de revérbero para transformar o sulfeto de chumbo (PbS) em sulfato de chumbo (PbSO₄).



Com a ustulação secundária se elimina por completo o enxofre, obtendo o óxido de chumbo (PbO).



O chumbo se reduz com o coque por fusão sucessiva em fornos do tipo rotatório:



(HOUSECROFT, C.; SHARPE, A., 2005)

O chumbo obtido depois da redução contém até 1,5% de impurezas. Após o refino, o chumbo depurado contém cerca de 99,95% de pureza (MALISHEV, *et al.*, 1978).

2.1.7 Contaminação humana e ambiental

O chumbo é relativamente abundante na crosta terrestre, tendo uma concentração média entre 10 e 20 mg/Kg. As maiores fontes naturais são emissões vulcânicas, intemperismo geoquímico e névoas aquáticas (ASTDR, 2007). Enquanto as maiores fontes geológicas de chumbo encontradas são as rochas ígneas e metamórficas (WHO, 1995).

O chumbo, o mais abundante metal pesado presente no ambiente, foi usado desde muito cedo pela humanidade. No entanto, é a partir da revolução industrial no século XVIII que a sua utilização atinge grande escala e as concentrações de chumbo atmosférico passam a crescer paulatinamente, assim como a presença do metal no sangue dos expostos (PAOLIELLO E CHASIN *et al.*, 2001; MOREIRA, F; MOREIRA, J., 2004) e isto teve um impacto importante sobre seus níveis ambientais, sendo que hoje, mesmo em áreas remotas as concentrações de chumbo estão aumentadas devido à ação antrópica (ANDRADE, 2001).

Embora os processos naturais e antropogênicos sejam responsáveis pela libertação do chumbo no ambiente, a última é predominante. Este pode penetrar no meio ambiente através da mineração de chumbo e outros metais, e das fábricas que o utilizam, ou suas ligas e/ou derivados. O chumbo é liberado para a atmosfera durante a queima de carvão, petróleo ou resíduos.

A utilização do Tetra etil chumbo ($C_2H_5)_4Pb$ – líquido incolor, oleoso, ponto de ebulição $200^\circ C$ - como agente antidetonante adicionado à gasolina teve início por volta de 1923. Nos países onde ainda são usados, os veículos que utilizam tal mistura são os maiores responsáveis pela contaminação ambiental atribuída ao chumbo. No Brasil, desde 1978 a utilização do Tetra etil chumbo é proibido, e atualmente é empregado o álcool anidro (ANDRADE, 2001). Embora essa seja uma importante fonte de liberação do metal, em alguns lugares, liberações industriais no solo e fundições de metais, fábricas de baterias e indústrias químicas são hoje os maiores contribuintes para o total de chumbo liberado (ATSDR-2007).

O chumbo, quando é liberado no ambiente, tem um longo tempo de residência, quando comparado com a maioria dos produtos poluentes, tendendo a acumular nos solos e sedimentos, onde, devido à sua baixa solubilidade e relativa dificuldade para degradação microbiana, pode permanecer acessível para a cadeia alimentar e, conseqüentemente, para o homem, a qualquer tempo futuro (ALLOWAY, 1995). A chuva é um fator meteorológico muito importante, uma vez que a precipitação da água arrasta as partículas de chumbo, contaminando o solo e a água (MACHADO, 2002).

Se liberado no ar, o chumbo é capaz de percorrer grandes distâncias antes de se depositar como partículas no solo, sua mobilização desde o solo até as camadas subterrâneas de água depende do tipo de compostos formados e das características do solo (STEPHAN, M.C.; ASTDR, 2007).

Nos vegetais, a carga de contaminantes existentes é gerada através da captação do metal pelas raízes. Como o chumbo não tem grande capacidade de migrar no interior das plantas, estas absorvem pequenos teores de chumbo (OGA, 1996).

Os níveis de chumbo podem acumular em plantas e animais de áreas onde o ar, água ou solo foram contaminados com chumbo. Se os animais comem plantas contaminadas ou animais, a maioria do chumbo que eles comem vai passar por seus corpos (ATSDR, 2007).

O solo é considerado um dos depósitos principais de chumbo, pois, ao alcançá-lo, este contaminante pode ali permanecer indefinidamente. O pH do solo influencia a mobilidade do metal no mesmo, que pode sofrer modificações, formar compostos menos solúveis e tornar-se menos disponível.

Tal como acontece no meio ambiente natural, os metais tendem a acumular-se no organismo. As principais vias de absorção são o trato respiratório (partículas muito finas e vapores) e o digestivo (alimentos e água contaminados). Também pode se dar por absorção cutânea (WHO, 1995).

O chumbo não apresenta nenhuma função fisiológica conhecida sobre o organismo de seres humanos e animais. Os processos fisiológicos de absorção, distribuição, armazenamento e eliminação do metal são influenciados por fatores endógenos (constituição genética, fatores antropométricos, estado de saúde) e fatores exógenos, tais como carga de trabalho, exposição simultânea a outras substâncias, drogas, álcool e fumo (MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004).

O chumbo do sangue representa menos que 2% do chumbo total do corpo, dos quais, 90% são ligados a proteínas ou frações destas (hemoglobina e proteínas de baixo peso molecular) e menos de 5% estão localizados no plasma, ligados a albumina, globulina ou como íons livres (SADAO, 2002)

Após a absorção, é distribuído pelo sangue, inicialmente nos tecidos moles, principalmente no epitélio tubular dos rins e fígado, onde parte é excretada na bile, outra é armazenada e uma terceira penetra na circulação na forma de fosfato de chumbo. Com o tempo, é redistribuído e depositado nos ossos (95%), dentes e cabelo, provavelmente por seguir as rotas metabólicas do cálcio (SADAO, 2002; MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004).

A concentração de chumbo no sangue é de grande importância. A plumbemia é usada como um indicador da exposição recente. Por convenção a concentração de chumbo no sangue é expressa como micrograma por decilitro ($\mu\text{g/dL}$) e adota-se o símbolo PbS. É este o único índice de exposição e dose interna que tem sido relacionado aos diversos efeitos biológicos (ANDRADE, 2001).

Do sangue, o chumbo é distribuído para todos os tecidos, inclusive para o feto durante a gravidez (LEPERA, 2008), por terem o sistema nervoso ainda em formação, as crianças são mais vulneráveis aos efeitos neurotóxicos provocados pela contaminação (BOSSO, 2008). Pessoas, principalmente na fase infanto-juvenil, com deficiência em ferro e cálcio, devido à dieta irregular, também apresentam maior absorção de Pb, pois Fe, Ca e Pb competem entre si em algumas reações metabólicas importantes, como na síntese de hemoglobina e na formação dos ossos (MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004).

O chumbo afeta praticamente todos os sistemas do corpo humano. Provavelmente o efeito nocivo mais importante seja o decréscimo na capacidade de aprendizado e desenvolvimento neurológico em crianças, com concentrações sanguíneas, superiores a $15,0 \mu\text{g Pb dL}^{-1}$ (LISBOA, M.; ROCHA, S. , 1997).

Dados mais recentes indicam que podem ocorrer efeitos adversos a valores de concentração inferiores a $10 \mu\text{g Pb dL}^{-1}$, antes considerados seguros (ANDRADE, 2001).

Existem diversas hipóteses que explicam os efeitos moleculares dos íons de chumbo no organismo baseadas em duas propriedades químicas: 1) assim como os íons de outros metais pesados, o Pb^{2+} forma sulfetos estáveis (na verdade mercaptenos) com biomolécula tiólicas, como algumas proteínas, e; 2) Pb^{2+} substitui os íons Ca^{2+} e Zn^{2+} em várias proteínas e enzimas, também resultando em algumas perdas da atividade biológica.

O saturnismo, doença causada pela exposição crônica ao chumbo, apresenta os seguintes sintomas: alterações da conduta, cólicas, paralisia facial, anemia leve, inibição da função renal, arteriosclerose, hemólise, constipação, convulsões, adormecimento das extremidades, hipertensão, câibras, degeneração de nervos e músculos, atrofia óptica, encefalopatia, esterilidade em ambos os sexos, abortos, mal formações, dores de cabeça, visão confusa e afasia (ANDRADE, 2001).

Quanto à teratogenicidade e carcinogenicidade, os dados são inadequados para demonstrar uma associação entre o chumbo e tais efeitos em humanos (MOREIRA, F.; MOREIRA, J., 2004).

Em casos de intoxicação aguda, por exposição a concentrações muito elevadas de chumbo (caracterizada por concentrações entre $30,0$ e $90,0 \mu\text{g dL}^{-1}$ de sangue), os efeitos incluem gastroenterite aguda, irritação da faringe, dor no epigástrico, vômito, diarreia e choque. Em casos muito extremos (intoxicação grave) pode ocorrer até a morte (ANDRADE, 2001).

Tendo em vista os prejuízos do saturnismo à saúde humana e suas graves consequências sócio-econômicas, a agência americana EPA e, outras organizações governamentais estabeleceram limites toleráveis de chumbo no ar ($< 1,5 \mu\text{g L}^{-1}$), água potável ($< 15 \mu\text{g L}^{-1}$), tintas ($< 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$) e no sangue ($< 10 \mu\text{g L}^{-1}$) (USEPA, 2007 apud STEPHAN, 2007).

2.2 OUTRAS ESPÉCIES PRESENTES NAS PLACAS DE CHUMBO

O termo 'metal pesado' é geralmente entendido como metal que tem uma densidade igual ou superior a $6,0 \text{ g/cm}^3$ (ALLOWAY, 1995). A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos "metais-traço", "elementos-traço", "micronutrientes", "microelementos", entre outros, quando presentes em concentrações diminutas no meio ($\mu\text{g. g}^{-1}$) (COSTA, 2005; apud LEFFA, 2008). O termo "metal-pesado", embora muito utilizado, não tem nenhum fundamento químico, visto que alguns elementos considerados como tal nem sequer são metais; como por exemplo, o Arsênio (ESTEVES, 1998).

Esses ocorrem naturalmente em solos, depósitos sedimentares e sistemas aquáticos em concentrações pequenas. Somente são considerados poluentes quando estas concentrações aumentam de tal forma que apresentam um risco potencial ou real aos organismos vivos (WRIGHT, 2003).

Alguns elementos são considerados essenciais do ponto de vista biológico, enquanto outros não. Entretanto, mesmo os essenciais podem, sob condições específicas, causar impactos negativos a ecossistemas terrestres e aquáticos, constituindo-se assim, em contaminantes ou poluentes do solo e água, como apresentado na tabela 07:

Tabela 07: Função biológica para plantas e animais de elementos traços

Elemento	Função biológica	Toxicidade relativa	
		Plantas	Animais
Ag (prata)	Nenhuma conhecida	A	A
Al (alumínio)	Pode ativar a desidrogenase succínica	M	B
As (arsênio)	Nenhuma em animais. Constituintes de fosfolípidos em algas e fungos.	MA	A
B (boro)	Essencial para plantas. Constituinte do fosfoglicolato.	M	B
Ba (bário)	Nenhuma conhecida	B	A
Be (berílio)	Nenhuma conhecida	MA	A
Cd (cádmio)	Nenhuma conhecida	MA	A
Co (cobalto)	Essencial para mamíferos. Cofator em numerosas enzimas. Importante na fixação simbiótica de N_2 .	MA	M
Cr (cromo)	Parece estar envolvido no metabolismo de açúcares em mamíferos. Cr^{+6} Cr^{+3}	MA M	A
Cu (cobre)	Essencial para todos os organismos. Cofator em enzimas redox no transporte de O_2 .	MA	M
Fe (ferro)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas e proteínas heme.	B	B
Hg (mercúrio)	Nenhuma conhecida.	A	A
Mn(manganês)	Essencial para todos os organismos. Cofator em muitas enzimas. Envolvido na reação de quebra da água na fotossíntese.	BM	M
Mo(molibdênio)	Essencial para quase todos os organismos. Cofator enzimático na fixação de N_2 e redução do NO_3^- .	M	M
Ni (níquel)	Cofator de SOD. Parece ser essencial para as plantas. Encontrado na enzima urease.	MA	M
Pb (chumbo)	Nenhuma conhecida.	M	A
Sb(antimônio)	Nenhuma conhecida.	M	A
Se (selênio)	Essencial para mamíferos algumas plantas.	MA	A
Tl (tálio)	Nenhuma conhecida	MA	A
V (vanádio)	Requerido pelas algas verdes. Envolvido na fixação de N_2 . Constituinte da porfirina e proteína heme.	A	A
Zn (zinco)	Essencial p/ todos os organismos. Cofator em muitas enzimas.	BM	BM

(GUILHERME, MARCHI, 2005)

* Letras classificam a toxicidade em Baixa(B), Moderada(M), Alta (A).

O aumento em sua concentração pode ocorrer tanto em razão de processos naturais quanto por atividades antropogênicas. Os processos naturais que contribuem para o aparecimento de elementos-traços nos sistemas são a decomposição de rochas e a lixiviação no perfil do solo, enquanto as fontes antropogênicas estão associadas principalmente a atividades de mineração (carvão e jazidas), e industriais, além da geração de efluentes (GUILHERME e MARCHI, 2005). Com o aumento da industrialização e da demanda crescente de recursos minerais cada vez mais diversificados, vários elementos têm sido concentrados em determinadas regiões do planeta, provocando, em alguns casos, sérios problemas ambientais. (ESTEVES, 1998)

O solo representa um sumidouro importante para ocorrência natural e antropogênica de 'metais pesados' (ALLOWAY, 1995), sendo retidos por diferentes mecanismos, onde os solos com alto teor de matéria orgânica e pH maior que 7,0, retem maiores concentrações, reduzindo a lixiviação dos mesmos e, conseqüentemente a entrada nos corpos d'água. Nesse ambiente as espécies metálicas retidas, reduzem a fertilidade e o desenvolvimento das plantas (JARDIM et al, 2001).

Como um grupo de elementos químicos situados entre o cobre e o chumbo na tabela periódica, os metais pesados possuem o peso atômico entre 63 e 200 (valores relativamente altos de peso atômico). Os mais pesquisados por ocasionar efeitos maléficos à saúde são: mercúrio, chumbo, cádmio, arsênio, cromo, manganês e zinco. Têm ocorrências em rochas, solos, ar, águas, alimentos em concentrações variadas, aparecendo também em áreas de rejeitos industriais, esgotos domésticos, biossólidos e em alguns agroquímicos (STEPHAN, 2007).

Alguns elementos são essenciais para várias funções fisiológicas nos seres vivos, mas em altas concentrações tornam-se tóxicos, como o ferro, cromo, cobre, zinco e manganês. Já outros como: arsênio, cádmio, chumbo e mercúrio, não têm funções biológicas conhecidas e a contaminação por eles apresenta um amplo aspecto de toxicidade, que envolvem efeitos bioacumulativos, neurotóxicos, hepatotóxicos, nefrotóxicos, teratogênicos, carcinogênicos ou mutagênicos, representando assim, um risco potencial a saúde da população (STEPHAN, 2007).

Além do chumbo, outros elementos podem estar presentes nas escórias como impurezas da liga de chumbo (Zn, Cu, Ag, As, Sn, Bi entre outros) (WHO, 1995); ou terem sido colocados como aditivos para melhorar a resistência mecânica

dos eletrodos nas baterias (Sb) (BASEL CONVENTION, 2003). E, também, durante a etapa de fundição para a reciclagem de baterias de chumbo, alguns materiais são inseridos no processo a fim de promover as reações necessárias para a redução do mesmo, entre eles o ferro na forma de sucata de aço, o carbono na forma de carvão, o sódio e/ou cálcio na forma de carbonatos (BASEL CONVENTION, 2003).

Dentre os elementos de possível presença abaixo estão descritos a toxicidade de alguns:

2.2.1 Antimônio

Antimônio (Sb) é um metal extremamente frágil e de textura escamosa, cristalina. Encontrado principalmente com outros minerais e em estibinite (Sb_2S_3) (ASTDR, 1995).

O antimônio tem utilidade em ligas metálicas (1 a 20%) para aumentar a dureza do chumbo e facilitar o trabalho com a liga, em soldas e ainda em semicondutores, detectores infravermelhos, baterias, revestimento de cabos, medicamentos e diodos. Alguns de seus compostos são também usados como pigmento na cor amarela e na fabricação de tinta esmalte, cerâmica, vidro e maquiagem. Seu uso como retardante de chamas o torna quase onipresente nos objetos cotidianos.

A exposição ao antimônio pode prejudicar as células do organismo, particularmente coração, fígado pulmões e rins, mas o exato mecanismo de ação ainda não está bem estabelecido (RATH, S. *et. al*, 2003).

Tem efeitos irritantes sobre a mucosa digestiva, ocasionando vômitos, salivação, desidratação, hipotermia, hipotensão, etc. São descritas, ocasionalmente lesões sistêmicas, que decorrem de sua ligação com grupos sulfidrilas intracelulares. Manifestam-se por efeito cardiotóxicos diretos, com fibrilação atrial e lesões hepáticas (hepatite tóxica) e nefrite hemorrágica. Doses excessivas de medicamentos antimoniais usados como parasiticidas podem determinar distúrbios neurológicos, incluindo cefaléia, irritabilidade, tremores, etc (SANTOS 2006).

2.2.2 Arsênio

O Arsênio (As) é um não-metal de ocorrência natural, sólido, cristalino, de cor cinza prateada. É utilizado como agente de fusão para metais pesados em processos de soldagens e na produção de cristais de silício e germânio, o arsênico é usado na fabricação de munição, ligas e placas de chumbo de baterias elétricas (ATSDR, 2007). Na forma pura é usado como herbicida e como arsenato, é usado nos inseticidas.

No homem produz efeitos nos sistemas respiratório, cardiovascular, nervoso e hematopoiético. No sistema respiratório ocorre irritação com danos nas mucosas nasais, laringe e brônquios. Exposições prolongadas podem provocar perfuração do septo-nasal e rouquidão característica e, em longo prazo, insuficiência pulmonar, traqueo-bronquite e tosse crônica. É um metalóide que constitui uma série de compostos tóxicos, entre eles o óxido tóxico As^{+3} , absorvido pelos pulmões e intestino (WRIGHT, 2003).

No sistema cardiovascular são observadas lesões vasculares periféricas e alterações no eletrocardiograma. No sistema nervoso, as alterações observadas são sensoriais e polineuropatias, e no sistema hematopoiético observa-se leucopenia, efeitos cutâneos e hepáticos. Tem sido observada também a relação carcinogênica do arsênio com o a pele e brônquios (ATSDR, 2007).

2.2.3 Cádmio

Na natureza, o cádmio (Cd) é um elemento-traço cuja concentração na crosta terrestre varia de 0,15 a 0,30 $mg.kg^{-1}$, sua principal fonte mineral é a greenockita CdS, sempre em conjunto com a esfalerita (mineral de sulfeto de zinco - ZnS) (WRIGHT, 2005), a maior parte do Cd utilizado na indústria foi produzido nos últimos 20 anos (ALLOWAY, 1995).

É extraída durante a produção de outros metais como o zinco, cobre e chumbo. Todos esses compostos são sólidos estáveis que não volatilizam (ASTDR, 2008).

É utilizado na fabricação de ligas, varetas para soldagens e reatores, baterias Ni-Cd, fabricação de tubos para TV, pigmentos, esmaltes e tinturas têxteis, fotografia, litografia e pirotecnia, estabilizador plástico, fabricação de semicondutores, células solares, contadores de cintilação, retificadores e lasers.

É um elemento de vida biológica longa (10 a 30 anos) e de lenta excreção pelo organismo humano, afeta várias enzimas importantes, mas também pode causar dor e osteomalácia (doença dos ossos). O órgão-alvo primário nas exposições em longo prazo é o rim. Os efeitos tóxicos provocados por ele compreendem, principalmente, distúrbios gastrointestinais após a ingestão do agente químico. Enquanto a inalação de doses elevadas produz intoxicação aguda, caracterizada por pneumonite e edema pulmonar (WRIGHT, 2003).

2.2.4 Cobre

O cobre (Cu) é distribuído na natureza principalmente na forma de sulfetos, arsenitos, cloretos e carbonatos. Nos solos, apresenta abundância aproximada de 25 mg.kg⁻¹. A calcopirita é principal jazida mineral. Por estar presente na superfície dos solos, a principal fonte natural são as poeiras, ou ainda, em ordem de importância os vulcões, processos biogênicos e incêndios florestais. O vento, por possibilitar a movimentação do metal depositado no solo da superfície terrestre é o fator mais importante na distribuição, distribuindo até 65% do cobre emitido pelas fontes naturais para atmosfera (WHO, 1998).

A combinação única de propriedades do metal, durabilidade, condutividade elétrica e térmica e maleabilidade, determinam sua ampla aplicação (GUNTHER, 1998). Do total utilizado anualmente no mundo, 65% é empregado na indústria elétrica e eletrônica, cerca de 15% na construção civil e os restantes 20% em equipamentos de engenharia e além de aparelhos domésticos hidráulicos (WHO, 1998).

O sulfato de cobre é mundialmente utilizado para inibir o crescimento de algas em reservatórios municipais, equipamentos de irrigação, piscinas e sistemas de refrigeração industrial. Porém somente 7% de sua produção é empregado no tratamento de água, 65% é utilizado na agricultura e 28 % na indústria, incluindo a produção de cromoarseniato de cobre (preservante de madeira), galvanoplastia e manufatura de corantes (ATSDR, 2004).

2.2.5 Cromo

O Cromo (Cr) é encontrado naturalmente em rochas, animais, plantas, solos e poeiras (WHO, 1988). A concentração média estimada nos solos é cerca de 80 mg.kg^{-1} , é obtido do minério cromita, metal de cor cinza que reage com os ácidos clorídrico e sulfúrico. Além dos compostos bivalentes, trivalentes e hexavalentes, o cromo metálico e ligas também são encontrados no ambiente de trabalho. Entre as inúmeras atividades industriais, destacam-se: galvanoplastia, soldagens, produção de ligas ferro-cromo, curtume, produção de cromatos, dicromatos, pigmentos e vernizes (SILVA, C. S.; PEDROZO, M. de F. M., 2001).

A absorção de cromo por via cutânea depende do tipo de composto, de sua concentração e do tempo de contato. O cromo absorvido permanece por longo tempo retido na junção dermo-epidérmica e no estrato superior da mesoderme. A maior parte do cromo é eliminada através da urina, sendo excretada após as primeiras horas de exposição. Os compostos de cromo produzem efeitos cutâneos, nasais, bronco-pulmonares, renais, gastrointestinais e carcinogênicos (WHO, 1994). Os cutâneos são caracterizados por irritação no dorso das mãos e dos dedos, podendo transformar-se em úlceras. As lesões nasais iniciam-se com um quadro irritativo inflamatório, supuração e formação crostosa. Em níveis bronco-pulmonares e gastrointestinais produzem irritação bronquial, alteração da função respiratória e úlceras gastroduodenais.

2.2.6 Ferro

É o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre depois do oxigênio, silício e alumínio, com concentração média nos solos em torno de $35.000 \text{ mg kg}^{-1}$ (COX, 1997). Ao lado do alumínio, é o mais importante elemento metálico no ambiente terrestre, sendo de grande importância no metabolismo dos seres vivos (O'NEIL, 1994). A maior parte do ferro na crosta terrestre está presente como Fe^{2+} , mas é rapidamente oxidado na superfície da terra a Fe^{3+} . Nesta última forma o ferro é insolúvel na água. Os principais minérios de ocorrência natural são hematita, limonita, magnetita e siderita. Todas as rochas e solos contêm ferro (SIENKO, 1977, LIMA; PEDROZO, 2001). O ferro existente na crosta terrestre (com depósitos por todos continentes) é liberado por fontes naturais para o ar, água, sedimento e solo (SIENKO, 1977).

As evidências de toxicidade na exposição aos óxidos de ferro em humanos são controversas. Há inúmeros estudos relatando alteração no parênquima pulmonar. Muitos sais solúveis de ferro são irritantes para a pele e para o trato respiratório quando inalados na forma de poeiras e misturas; irritação do trato gastrointestinal também ocorre quando os sais são ingeridos. A toxicidade de muitos compostos de ferro é devida ao radical com o qual está associado. Por exemplo, arsenato e arsenito férrico possuem propriedades tóxicas correspondentes aos compostos arsenicais (LIMA; PEDROZO, 2001). A intoxicação aguda é quase sempre acidental e é devida a ingestão de medicamentos contendo ferro e ocorre mais facilmente entre crianças.

2.2.7 Manganês

O manganês é uma substância natural encontrada em muitos tipos de rochas e solos. É um metal prateado, no entanto, não ocorre no meio ambiente como metal puro. Pelo contrário, ocorre combinada com outras substâncias tais como oxigênio, enxofre e cloro. É um oligoelemento necessário para a saúde (ASTDR, 2008).

Entre as principais aplicações industriais do manganês, destacam-se a fabricação de fósforos de segurança, pilhas secas, ligas não ferrosas (com cobre e níquel), esmalte porcelanizado, fertilizantes, fungicidas, rações, eletrodos para solda, magnetos, catalisadores, vidros, tintas, cerâmicas, materiais elétricos e produtos farmacêuticos (cloreto, óxido e sulfato de manganês) (MAZZUCO, 2008).

As exposições mais significativas ocorrem através dos fumos e poeiras de manganês. O trato respiratório é a principal via de introdução e absorção desse metal nas exposições ocupacionais. No sangue, esse metal encontra-se nos eritrócitos, 20 a 25 vezes maior que no plasma. Os sintomas dos danos provocados pelo manganês no SNC podem ser divididos em três estágios: 1º: subclínico (astenia, distúrbios do sono, dores musculares, excitabilidade mental e movimentos desajeitados); 2º: início da fase clínica (transtorno da marcha, dificuldade na fala, reflexos exagerados e tremor), e 3º: clínico (psicose maníaco-depressiva e a clássica síndrome que lembra o Parkinsonismo). Além dos efeitos neurotóxicos, há maior incidência de bronquite aguda, asma brônquica e pneumonia (MAZZUCO, 2008).

2.2.8 Mercúrio

O mercúrio é um líquido inodoro e de coloração prateada. Os compostos mercúricos apresentam uma ampla variedade de cores.

Nos processos de extração, o mercúrio é liberado no ambiente, principalmente a partir do sulfeto de mercúrio. Estes e seus compostos são encontrados na produção de cloro e soda cáustica (eletrólise), em equipamentos elétricos e eletrônicos (baterias, retificadores, relés, interruptores etc), aparelhos de controle (termômetros, barômetros, esfingomanômetros), tintas (pigmentos), amálgamas dentárias, fungicidas (preservação de madeira, papel, plástico etc), lâmpadas de mercúrio, laboratórios químicos, preparações farmacêuticas, detonadores, óleos lubrificantes, catalisadores e na extração de ouro (WRIGHT, 2003).

O trato respiratório é a via mais importante de introdução do mercúrio. Esse metal demonstra afinidade por tecidos como células da pele, cabelo, glândulas sudoríparas, glândulas salivares, tireóide, trato gastrointestinal, fígado, pulmões, pâncreas, rins, testículos, próstata e cérebro. A exposição a elevadas concentrações desse metal pode provocar febre, calafrios, dispnéia e cefaléia, durante algumas horas. Sintomas adicionais envolvem diarreia, cãibras abdominais e diminuição da visão. Casos severos progridem para edema pulmonar, dispnéia e cianose. As complicações incluem enfisema, pneumomediastino e morte. Raramente ocorre falência renal aguda (ASTDR, 1999).

Pode ser destacado, também, o envolvimento da cavidade oral (gengivite, salivação e estomatite), tremor e alterações psicológicas. A síndrome é caracterizada pelo eretismo (insônia, perda de apetite, perda da memória, timidez excessiva, instabilidade emocional). Além desses sintomas, pode ocorrer disfunção renal (ATSDR, 1999).

2.2.9 Níquel

O Níquel (Ni) tem como principal origem geoquímica às rochas magmáticas (máficas e ultramáficas) que contém até 3.600 mg.kg^{-1} do elemento, no solo sua concentração média mundial estimada é cerca de 20 mg kg^{-1} , o processamento de

minerais, assim como a produção e o uso do níquel tem causado contaminação ambiental por este metal (McGRATH & SMITH, 1990).

Da mesma forma que os outros metais o potencial fitotóxico do níquel pode ser afetado por uma série de fatores. O níquel total do solo apresenta pequena relação com a toxidade nas plantas, pois apenas uma pequena parte deste elemento está disponível para ser absorvido. As mais importantes fontes são as de minérios na forma de sulfetos, e o processamento de minerais. A produção e o uso indiscriminado deste elemento têm causado grandes problemas de contaminação ambiental (McGRATH & SMITH, 1990).

É um elemento carcinogênico às vias respiratórias e que tem sido demonstrado durante 40 anos que a exposição ocupacional predispõe o homem ao câncer de pulmão, laringe e nasal. Em 1958, estudos epidemiológicos, feitos em trabalhadores de uma refinaria de níquel na Inglaterra, verificaram que eles apresentavam um risco 150 vezes maior de terem câncer nas vias respiratórias que pessoas não expostas (SUNDERMAN, 1989 apud DUARTE, 2004).

2.2.10 Zinco

O Zinco (Zn) é o 25º elemento mais abundante na crosta terrestre, sua concentração média mundial nos solos é cerca de 70 mg.kg⁻¹. É um importante micronutriente para as plantas, ocorre em vários minerais e em diferentes formas (sulfetos ou carbonatos de zinco). Entre os metais utilizados na indústria ocupa o quarto lugar atrás do ferro, alumínio e cobre. Esse uso é função principalmente de suas características de superplasticidade. Ele é utilizado na galvanização de outros metais, tais como ferro, para prevenir a corrosão. Nos últimos anos a concentração de zinco em muitos solos tem aumentado, gradualmente, particularmente em países industrializados como uma consequência das atividades humanas. A maior preocupação sobre concentrações excessivas nos solos relaciona-se a absorção pelas plantas e conseqüentes efeitos adversos às próprias plantas, aos animais e ao homem. É considerado elemento não tóxico a aves e mamíferos, que exibem tolerância à presença de altos teores do elemento em sua dieta (MATTIAZZO-PREZZOTO, 1994 apud DUARTE, 2004).

É um elemento essencial, com um consumo diário de 10 - 200 mg para os seres humanos, a maior parte do zinco que entra no organismo está relacionada à

dieta. Mais de 200 metaloenzimas requerem o zinco como cofator. Porém a absorção excessiva do metal pelos organismos pode produzir irritação e lesões no trato intestinal, podendo ainda levar a necrose renal ou nefrite, nos caso mais severos. A exposição ocupacional a fumaça contendo óxido de zinco provoca fadiga, calafrios, febre, mialgia, tosse, leucocitose, sede, sabor metálico na boca e salivação. Os compostos de zinco não são considerados carcinogênicos (MATTIAZZO- PREZZOTO,1994).

2.3 BATERIAS DE CHUMBO-ÁCIDO

2.3.1 O que são?

Baterias de chumbo-ácido são conjuntos de acumuladores elétricos recarregáveis, interligados convenientemente, construídos e utilizados para receber, armazenar e liberar energia elétrica por meio de reações químicas envolvendo chumbo e ácido sulfúrico. (ABNT,1987 apud CEMPRE, 2009).

Inventado em 1859 pelo físico francês Planté, são os mais antigos tipos de baterias recarregáveis. No método de fabricação de Planté, a bateria consistia de duas tiras longas de folhas de chumbo, intermediadas por camadas de tecido grosso, sendo o conjunto imerso em uma solução de 10% de ácido sulfúrico (MACHADO, 2002). Uma série de outras melhorias técnicas por outros investigadores levou à produção comercial de acumuladores chumbo-ácido, em 1889. O enorme crescimento na produção de baterias no século 20 (eventualmente consome cerca de 75 % da produção de chumbo do mundo) decorre da produção de automóveis, na qual encontrou aplicação na partida, iluminação e ignição (BASEL CONVENTION, 2003).

Na classificação, as pilhas e baterias são divididas em primárias e secundárias. As primárias são as não-recarregáveis e possuem zinco-carbono, cloreto de zinco, lítio, óxido de prata, óxido de mercúrio e alcalina primária. Já as secundárias são recarregáveis e contém chumbo-ácido, ferro-níquel, níquel-cádmio e níquelmetal-hidreto.

A maior parcela do chumbo atualmente consumido no mundo destina-se à fabricação de acumuladores elétricos para diferentes fins. As baterias chumbo-ácido são universalmente utilizadas como fonte de energia em veículos automotores, em

sistema de fornecimento de energia elétrica e em produtos de consumo em geral. Quando essas baterias chegam ao final de sua vida útil devem ser coletadas e enviadas para unidades de recuperação e reciclagem (SALOMONE, 2005).

A bateria é um aparato eletroquímico que fornece energia elétrica mediante o uso controlado de reações químicas. As baterias ácidas de chumbo utilizam reações químicas reversíveis, podendo ser recarregadas. As placas de uma bateria são constituídas de estruturas de chumbo metálico, cobertas por uma pasta de dióxido de chumbo (no caso das placas negativas) ou por uma pasta de chumbo metálico poroso (no caso das placas positivas). O chumbo usado em ambas as placas também contém uma série de outros elementos químicos, como antimônio, arsênio, bismuto, cádmio, cobre, cálcio, prata e estanho (BURGESS, 1995).

Os componentes básicos de uma bateria são:

- Placas positivas e negativas: são grades produzidas com uma liga de chumbo onde é aplicada uma massa de PbO (óxido de chumbo) complementadas com outras substâncias que responderão por determinadas reações. Estão diferenciadas em placas positivas e negativas e são responsáveis pelo acúmulo e condução da corrente elétrica.
- Separadores: executados em polietileno, são envelopes que evitam o contato direto entre as placas positivas e negativas para que não ocorram assim curtos circuitos.
- Caixas: servem para condicionamento dos elementos da solução eletrolítica.
- Conectores: fazem a interligação dos elementos da bateria para formação do circuito.
- Terminais: pólos positivos e negativos da bateria.
- Solução eletrolítica: Composta por 35 % de ácido sulfúrico e 65 % de água destilada. Essa solução é indispensável às reações químicas que poderão ocorrer (CEMPRE, 2009).

A figura 03 apresenta o esquema de uma bateria de chumbo-ácido utilizada em automóveis.

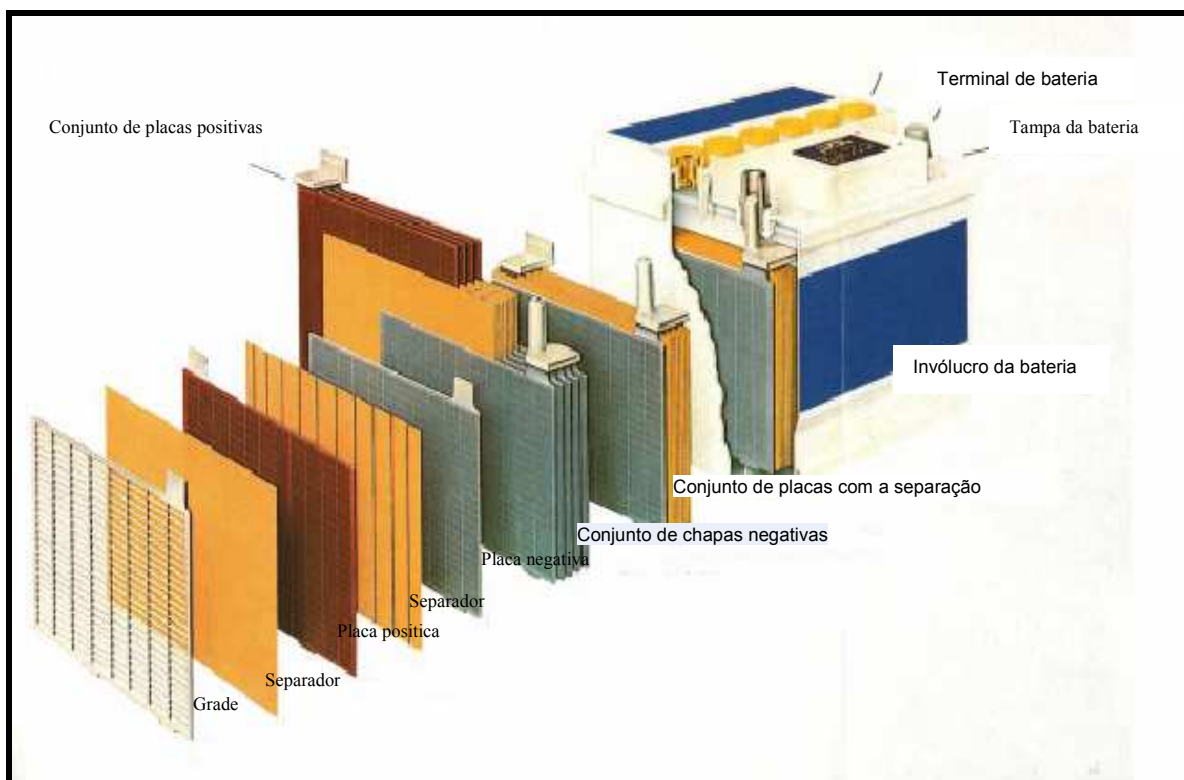


Figura 03 – Esquema dos componentes da bateria de chumbo-ácido (VEST-2002)

Uma descrição sucinta da célula voltaica:

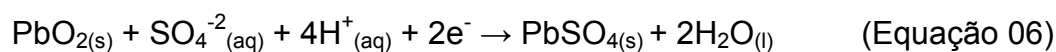


As equações envolvidas no processo são as seguintes:

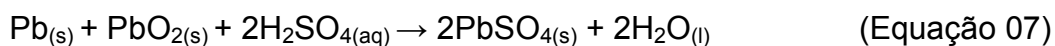
Ânodo (eletrodo negativo):



Cátodo(eletrodo positivo):



Reação global:



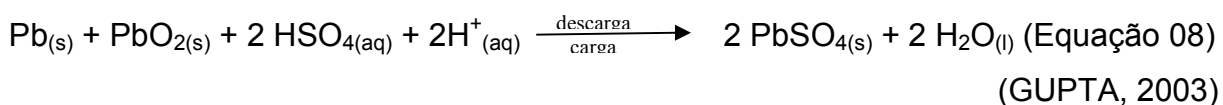
Fonte: ABINEE, 2004.

O dióxido de chumbo (PbO_2) é uma substância que possui grande tendência de receber elétrons, enquanto que o chumbo metálico (Pb), tem uma grande tendência de doar elétrons; a isso chamamos diferença de potencial. O meio utilizado para transferência de elétrons no caso das baterias automotivas é a solução de ácido sulfúrico pela sua boa estabilidade térmica, alta condutividade

iônica, baixo nível de impurezas e baixo custo (CEMPRE, 2009), em como a estabilidade do PbSO_4 , o qual é insolúvel em água.

No cátodo, o dióxido de chumbo reage com ácido sulfúrico durante o processo de descarga, produzindo sulfato de chumbo e água. No ânodo, chumbo reage com íons sulfato formando sulfato de chumbo. A reação global apresenta somente sulfato de chumbo e água como produtos. À medida que a bateria chumbo-ácido é descarregada, o ácido sulfúrico é consumido e a água é produzida. Consequentemente, a composição do ácido sulfúrico no eletrólito e sua densidade variam desde 40% (m/m) e $1,30 \text{ g/cm}^3$, no estado completamente carregado, até cerca de 16% (m/m) e $1,10 \text{ g/cm}^3$, no estado descarregado. Dado que o potencial de circuito aberto depende da concentração de ácido sulfúrico no eletrólito e da temperatura, o valor deste potencial para um único par de eletrodos varia de 2,15 V, no estado carregado, até 1,98 V, no estado descarregado, à temperatura ambiente. A medida da densidade do eletrólito ao longo do processo de descarga da bateria é usada, portanto, para avaliar seu estado de carga. No processo de carga, o sulfato de chumbo é reconvertido a chumbo no ânodo e a dióxido de chumbo no cátodo (BOCCHI, 2000).

Quando a bateria é recarregada, uma fonte externa de energia elétrica está ligada a terminais da bateria, mas com polaridade invertida em relação a eles, assim que as reações são revertidas e sulfato de chumbo é eletroquimicamente transformado em chumbo e óxido de chumbo novamente (BASEL CONVENTION, 2003).



Baterias de chumbo-ácido têm inúmeras aplicações que podem utilizar diferentes voltagens, tamanhos e pesos, variando de 2 kg em no-breaks, a baterias industriais que podem pesar mais de 2000 kg.

Podem ser classificadas como:

(a) automobilística - as pilhas usadas como a principal fonte de energia para o arranque, iluminação e ignição (baterias SLI) em veículos como carros, caminhões, tratores, motocicletas, barcos, aviões, etc;

(b) genérico - baterias usadas em ferramentas e dispositivos portáteis, sistemas de alarme doméstico, luzes de emergência, etc;

(c) industrial - baterias para aplicações fixas, como telecomunicações, estações de energia elétrica, fornecimento ininterrupto de energia ou no-breaks, a redistribuição de carga, alarme e sistemas de segurança, uso industrial geral e de partida de motores diesel;

(d) automotivo - pilhas usadas para transportar cargas ou pessoas: empilhadores, carrinhos de golfe, transporte de bagagens nos aeroportos, cadeiras de rodas, carros elétricos, autocarros, etc;

(e) especiais - as baterias usadas em determinadas aplicações científicas, médicas ou militares, e aqueles que estão integrados em circuitos eletro-eletrônicos.

As utilizadas nos automóveis, que usualmente disponibilizam 12 Volts, têm cerca de 9 a 11 kg de material reciclável na forma de ligas Pb-Sb, óxidos (PbO_2 e PbO), sulfato de chumbo (PbSO_4) e o plástico da carcaça e das tampas (CHEN, 1996).

As utilizadas em carros são de 12 V, variando apenas na amperagem (40 Ah a 150 Ah). Já as baterias de caminhões, são de 24 V e as de moto, também são de 12 V, mas a amperagem varia de 2Ah a 9Ah (SBRT, 2006).

Embora uma bateria possa geralmente ser descarregada e recarregada centenas de vezes, ele não durará para sempre, sobretudo se ficar por algum tempo descarregada. Repetidos carregamentos rápidos podem deslocar Pb, PbO_2 , e PbSO_4 dos eletrodos. Estes são coletados no fundo da bateria e podem causar curtos-circuitos em uma ou mais células. Baterias descarregadas também são suscetíveis ao congelamento, pois a concentração de ácido sulfúrico é baixa. Em caso de ocorrência de congelamento, os eletrodos podem deformar e tocar um ao outro (GUPTA, 2003).

Algumas composições das baterias se encontram na tabela 08:

TABELA 08 – Composição de algumas baterias

Composição da bateria de invólucro de borracha dura de 12 V – 44 Ah – 210
A – starter

Componentes contendo chumbo	58,8%
Borracha rígida	17,7%
Ácido sulfúrico	26,2%
Separadores	2,3%
	100%

Peso total aproximadamente 15 kg

Composição de bateria em invólucro - PP moderno 12V-44Ah-210 A starter

Componentes contendo chumbo	63,9%
Componentes PP	5,0%
Ácido sulfúrico	28,6%
Separadores (PVC, PP, celulose)	2,5%
	100%

Peso total Aproximadamente 13 – 14 kg

(VEST-2002)

De acordo com sua utilização, existem:

- Baterias estacionárias (ciclo profundo)
- Baterias tracionárias
- Baterias de arranque (ciclo profundo)

As baterias de automóveis são baterias de arranque. Tanto a bateria de arranque quanto a estacionária (também chamada de bateria de ciclo profundo) são baterias de ácido-chumbo, que usam exatamente a mesma química para sua operação. A diferença está na maneira como as baterias são aplicadas.

A bateria automotiva foi projetada para oferecer grande quantidade de corrente por um curto período de tempo, necessário somente para dar partida no carro. Depois que o motor estiver ligado, o alternador oferece toda a energia que o carro precisa (isto com o veículo nas características originais) e, com isso, uma bateria de carro pode passar todo o seu tempo de duração sem ter usado mais de 20% de sua capacidade total. Usada dessa maneira, uma bateria de carro pode

durar em média dois anos. Para obter uma grande quantidade de corrente, uma bateria de carro usa placas finas para aumentar sua área de superfície. Toda vez que uma bateria automotiva é descarregada, diminui sua vida útil.

Uma bateria estacionária (ou ciclo profundo, usadas normalmente em 'no-break') foi projetada para oferecer quantidade constante de corrente por um longo período de tempo e também foi projetada para ser descarregadas completamente várias e várias vezes (algo que arruinaria uma bateria de carro rapidamente). Para isso, uma bateria de ciclo profundo usa placas mais espessas. Toda vez que alta corrente (como uma partida de carro) for requisitada de uma bateria estacionária, irá diminuir sua vida útil.

Dependendo da utilização e do tipo de bateria, a média do seu ciclo de vida pode variar de 3 a 10 anos. Quando inutilizadas ou descarregadas, tornam-se um resíduo perigoso e necessitam ser coletadas para posterior reciclagem.

De acordo com as reações descritas anteriormente, a sucata metálica será composta de chumbo metálico (grade), óxidos e sulfato de chumbo (pasta).

A maior parte, embora não todas, deste tipo de baterias já utilizadas são recicladas devido ao seu conteúdo de chumbo; durante essa operação ele pode ser lançado ao ambiente, caso não sejam mantidos os controles devidos. De fato, as operações de reciclagem constituem com frequência um dos pontos críticos para a emissão do chumbo urbano nas comunidades instaladas nas periferias dos grandes centros. As baterias armazenadas que não são recicladas constituem a principal fonte de chumbo do lixo urbano (BAIRD C., 2002).

No final da vida útil da bateria, ela é classificada como resíduo perigoso de acordo com a Convenção da Basileia e deve ser tratado em conformidade, a fim de evitar danos à saúde humana ou para o meio ambiente.

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), em 05 de novembro de 2008 regulamentou a fabricação e o descarte de pilhas e baterias. A seguir serão transcritos trechos desta resolução do CONAMA 401.

“...Considerando a necessidade de minimizar os impactos negativos causados ao meio ambiente pelo descarte de pilhas e baterias usadas. Considerando a necessidade de se disciplinar o descarte e o gerenciamento ambientalmente adequado de pilhas e baterias usadas, no que tange à coleta, reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final...

Art. 1º - As pilhas e baterias que contenham em suas composições chumbo, cádmio, mercúrio e seus compostos... ..deverão, após seu esgotamento energético, ser entregues pelos usuários aos estabelecimentos que as comercializam ou à rede de assistência técnica autorizada pelas respectivas indústrias, para repasse aos fabricantes ou importadores, para que estes adotem diretamente ou através de terceiros, os procedimentos de reutilização, reciclagem, tratamento ou disposição final ambientalmente adequada...”

Por outro lado grande parte das empresas metalúrgicas não está preparada para evitar a poluição causada por este tipo de atividade, o que indica a necessidade de uma ação mais eficaz de controle sobre este segmento industrial.

2.3.2 Reciclagem de baterias de chumbo-ácido

O processo de reciclagem de chumbo é de grande importância para o Brasil visto que este não possui reservas efetivas do metal, este metal pode ser reciclado seguidas vezes, obtendo-se um metal secundário similar ao metal primário, desde que seja utilizada a tecnologia apropriada (FRACALANZA, 2000), em nível mundial, o percentual de reciclagem de chumbo está em torno de 60%. No setor específico de baterias automotivas este percentual aproxima-se de 95% e no país fica entre 70 e 80% (BRASIL, 2009).

Grande parte dos constituintes de uma bateria chumbo-ácido apresentam potencial para reciclagem. Uma bateria que tenha sido impropriamente disposta, ou seja, não reciclada, representa uma importante perda de recursos econômicos, ambientais e energéticos e a imposição de um risco desnecessário ao meio ambiente e seus ocupantes (SALOMONE, 2005).

A maior parcela do chumbo atualmente consumido no mundo destina-se à fabricação de acumuladores elétricos para diferentes fins. As baterias chumbo-ácido são universalmente utilizadas como fonte de energia em veículos automotores, em sistema contínuo de fornecimento de energia elétrica, e em produtos eletrônicos de consumo em geral. Quando essas baterias chegam ao final de sua vida útil devem ser coletadas e enviadas para unidades de fundição secundária para recuperação e reciclagem de seus constituintes. Esta providência garante que seus componentes perigosos (metais e ácido) fiquem afastados de aterros e de incineradores de lixo

urbano e que o material recuperado possa ser utilizado na produção de novos bens de consumo (BRASIL, 2009).

A armazenagem de baterias usadas de chumbo-ácido deverá ser feita em local coberto, com piso apropriado (concreto), com muretas ou canaletas ou recipiente tal que se possa ser usado como contenção. Em caso de vazamento, devem ser mantidas separadas de baterias novas e de outros produtos.

O transporte de bateria chumbo ácido deve estar de acordo com o Decreto Lei nº 96044 de 18 de maio de 1988, que trata do transporte rodoviário de produtos perigosos, legislação e normas técnicas complementares como segue: os veículos deverão ter afixados painéis de segurança (placas), contendo número de identificação do risco do produto e número produto: 88/2794, e rótulos de risco (placa de corrosivo), conforme NBR 8500, com motorista credenciado e carga lonada ou caminhão baú. O veículo deverá ter Kit de emergência e EPI. O motorista deve manter envelope com ficha de emergência com instruções para acidentes, incêndio, ingestão, inalação, fone de contato, etc. Esses procedimentos não são realizados dentro da unidade de reciclagem, são denominadas de pré-reciclagem.

Outras matérias-primas utilizadas na fundição de chumbo secundário incluem pesos de equilíbrio de rodas, tubulação, solda, impurezas e revestimentos de chumbo. As fundições de chumbo secundário incluem 3 grandes operações: pré-tratamento de sucata, fundição e refino.

Para a reciclagem das baterias de chumbo-ácido são seguidas as seguintes etapas, segundo o fluxograma da figura 04:

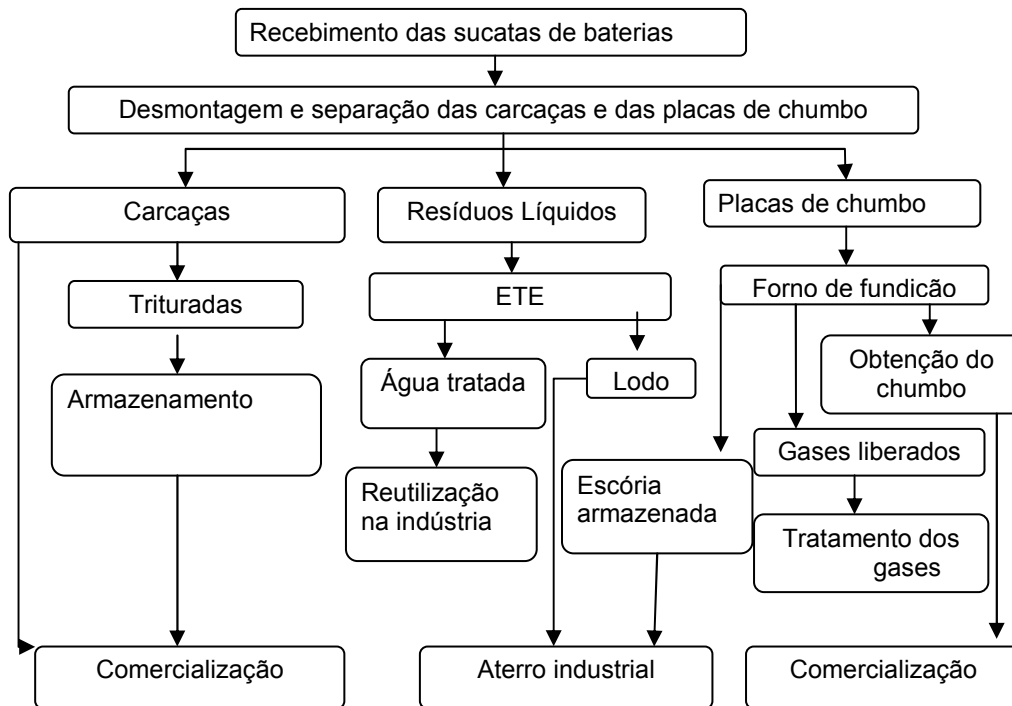


Figura 04: Fluxograma da reciclagem de baterias

Não importa qual o método de reciclagem a serem realizadas, as baterias sempre devem ser drenadas antes de sofrer o processo de reciclagem, uma vez que o eletrólito ácido produz varias complicações.

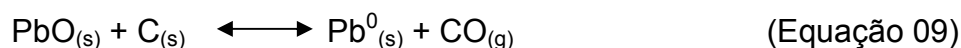
O pré-tratamento da sucata de chumbo é a remoção parcial dos contaminantes metálicos e não metálicos contidos na mesma. Durante esse processo ocorre a quebra, trituração e separação dos componentes da bateria exaurida. São utilizados como método de separação o peneiramento e a separação hidráulica, onde são isolados em materiais contendo chumbo (reciclado posteriormente pelo método de fusão-chumbo metálico), polipropileno (triturado, lavado e 'pelletizado' para reciclagem e reutilização) e polietileno (triturado, lavado e utilizado como material combustível em fornos), e solução eletrolítica (neutralizada e tratada, transformada em água industrial limpa, para reutilização em processo industrial de limpeza em veículos, máquinas, pisos e no processo de refrigeração da escória).

O chumbo, tanto na extração quanto na reciclagem, é submetido a processo pirometalúrgico, que envolve reações de oxi-redução sob alta temperatura (1000 °C). A sucata metálica é composta de chumbo metálico, óxidos e sulfato de chumbo e

outros materiais como cálcio, antimônio, cobre, arsênio, estanho e por vezes prata (MACHADO, 2002).

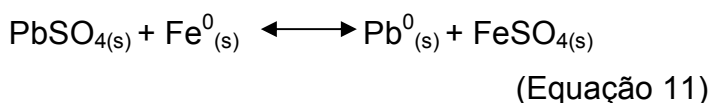
Antes da fusão alguns métodos podem ser utilizados para a desulfuração da pasta reagindo a mistura com Na_2CO_3 (carbonato de sódio) ou hidróxido de sódio (NaOH) o qual reage com o íon SO_4^{2-} formando Na_2SO_4 . Algumas vezes o agente desulfurante pode ser o Fe_2O_3 ou CaCO_3 . Este processo diminui a quantidade de escória formada (ASTDR, 2007; MACHADO, 2002).

Para que ocorra a redução da sucata metálica a chumbo metálico, são adicionados carbono e ferro como agentes redutores e todos os componentes são submetidos a altas temperaturas. Duas reações ocorrem simultaneamente (09) e (10):



Fonte: MACHADO, 2002.

Neste caso, os óxidos de chumbo (PbO e PbO_2) reagem com carbono (agente redutor) resultando na formação de chumbo metálico (Pb^0) e gases de carbono. Numa terceira reação, o sulfato de chumbo (PbSO_4) reage com ferro metálico (agente redutor) formando chumbo metálico (Pb^0) e sulfato de ferro (FeSO_4), conforme a reação química (11).



Fonte: MACHADO, 2002

No processo para reduzir o sulfato de chumbo é utilizado ferro na forma de sucata de aço ou de ferro fundido. Esta sucata possui, além de ferro, carbono e baixos teores de outros metais como o antimônio.

Os metais, impurezas contidas nas ligas de chumbo ou adicionados durante a etapa de redução do chumbo, ficam retidos na escória enquanto o carbono é incorporado à atmosfera de redução. O chumbo não convertido permanece na forma

de óxidos e sulfato, portanto a escória pode ser composta de FeSO_4 , PbSO_4 , PbO , PbO_2 e resíduos metálicos. (MACHADO, 2002).

O produto da operação de fusão é o chumbo bruto, o qual precisa passar por refinação, e escórias como resíduo (VEST, 2002).

Após completada a reação, com o chumbo reduzido à sua forma metálica, tem-se a etapa de vazamento. Normalmente, o chumbo líquido é vazado em um primeiro momento e a escória logo após. O chumbo líquido é direcionado à etapa de refino, onde são produzidos chumbo puro e ligas de chumbo.

Como resíduos do processo obtêm-se uma solução eletrolítica que é tratada em uma estação de tratamento de efluentes (ETE), a escória de fundição que pode ser armazenado em um aterro de resíduos perigosos controlado e os particulados que geralmente são armazenados em um *baghouse* (espécie de saco coletor) e reutilizados no processo devido a sua alta concentração de chumbo.

O objetivo do processo de refinamento é remover quase todo o cobre, antimônio, arsênio, e estanho restantes, transformando o chumbo duro ou antimonial, em chumbo mole. Esse processo, entre outros, pode ser muito poluente se nenhuma medida de controle for tomada (SBRT, 2006).

O processo de recuperação do chumbo a partir de resíduos de bateria chumbo-ácido em fornos rotativos gera uma grande quantidade de escória que pode variar de 15-30% em peso total do material que entra no forno, dependendo do tipo de carga utilizada.

A escória é constituída de FeSO_4 e PbSO_4 não convertido e PbO não convertido, retém todo o tipo de impurezas que tenham sido introduzidas no forno juntamente com o material a ser reciclado e seus aditivos (MACHADO, 2002).

2.3.3 A escória

É o maior resíduo gerado durante a processo de redução. Cerca de 300-350 kg de escória é produzido para cada tonelada de chumbo metálico, dependendo de fatores específicos do processo e do tipo de resíduo a ser formados (espumas de cálcio ou de sódio), e cerca de 5% (por peso) desta escória é composta de compostos de chumbo. Portanto, atenção especial deve ser dada ao percolado, que pode ser produzido se entrar em contato com água ou ar úmido. A fim de evitar problemas ambientais e a saúde humana deve-se planejar a construção de um

abrigo para armazenar esse material, enquanto este não tiver sua disposição em aterros para resíduos industriais perigosos (BASEL CONVENTION, 2003).

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Considerações gerais

Este capítulo apresenta informações quanto à escória a ser avaliada e as técnicas utilizadas para a sua caracterização.

A parte experimental desta pesquisa foi realizada em três etapas. A primeira corresponde à caracterização química das escórias por meio de fluorescência de raios X para determinar quais elementos possivelmente estão presentes nas escórias realizados no Fasca - Física Aplicada aos Solos e Ciências Ambientais na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

A segunda etapa diz respeito à caracterização da composição das fases cristalinas da escória, através de difração de raios X, realizada no Instituto de Química da UNESP de Araraquara, São Paulo.

A terceira etapa refere-se à avaliação do potencial de mobilização de metais pesados a partir do método de Tessier (escolhido como método de extrações seletivas) realizada nos laboratórios do bloco M e CIPP da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

3.2 Delimitação do problema

Foram estudadas as escórias provenientes da reciclagem de chumbo em uma usina de um forno industrial, fabricado em aço e revestido internamente com tijolo refratário sílico-aluminoso (52,0% Al_2O_3 , 42,0% SiO_2 , 2,1% Fe_2O_3 , 1,3% $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), operado com maçarico e utilizando como combustível óleo de xisto tipo E Petrobras com vazão média do óleo de 25 L/h e ar enriquecido com oxigênio gasoso, com vazão média de 65 Nm^3/h .

No processamento do chumbo que gerou as escórias analisadas, foram empregados, limalha de ferro com diâmetro de 0,2–6,0 mm, carvão vegetal de eucalipto com 60-70% de umidade, sucata de baterias que abrangem os eletrodos, que podem ser divididos em grades (liga de Pb/Sb/Sn/Ag/Se ou Pb/Ca/Sn/Al) e material ativo ($\text{Pb/PbO/PbO}_2/\text{PbSO}_4$), liga de chumbo, antimônio e estanho a partir de conexões e suportes. As amostras de escória obtidas foram de acordo com sua

saída do forno. Em um primeiro momento durante o escoamento do chumbo mole, é retirado o resíduo a qual nomeamos de escória inferior. Durante o escoamento do chumbo duro (ou antimoniaca) é retirado um segundo resíduo a qual nomeamos escória central. E durante a limpeza do forno é retirado o resíduo a qual nomeamos escória superior.

3.3 Técnicas e seus fundamentos

3.3.1 Fluorescência de raios X

O método de análise por fluorescência de raios X é uma das ferramentas analíticas largamente empregadas nos laboratórios de análises, e da mesma forma vem sendo aplicadas a vários setores da indústria, tais como a siderúrgica e análise de resíduos. Neste método, determina-se os constituintes presentes na amostra em concentrações na ordem de ppm (MENDES, 1999).

É um método instrumental não destrutivo para a determinação elementar qualitativa e quantitativa e se baseia no comprimento de onda e intensidade das linhas espectrais emitidas pela excitação secundária dos elementos analisados.

Os raios X emitidos por tubos de raios X (raios X ou gama por uma fonte radioativa), excitam os elementos constituintes da amostra, os quais, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

Quando um elemento de uma amostra é excitado, este tende a ejetar os elétrons do interior dos níveis dos átomos, e como consequência disto, elétrons dos níveis mais afastados realizam um salto quântico para preencher a vacância. Cada transição eletrônica constitui uma perda de energia para o elétron, e esta energia é emitida na forma de um fóton de raio X, de energia característica e bem definida para cada elemento. Assim, de modo resumido, a análise por fluorescência de raios X consiste de três fases: excitação dos elementos que constituem a amostra, dispersão dos raios X característicos emitidos pela amostra e detecção desses raios X.

A análise por fluorescência de raios X pode ser feita por meio de dois tipos de espectrômetros: o de comprimento de onda dispersivo e o de energia dispersiva (CULLITY, 1978).

No primeiro, ocorre difração da radiação emitida pela amostra por meio dos planos reticulares de acordo com a lei de Bragg, sendo a intensidade desta radiação medida com um contador apropriado (CULLITY, 1978), muitas vezes chamado simplesmente de dispersivo devido à radiação de vários comprimentos de onda ser fisicamente dispersada em diferentes regiões do espaço (CULLITY, 1978).

No espectrômetro de energia dispersiva, os vários comprimentos de onda das radiações emitidas pelas amostras são separados por contadores de Si (Li) e um analisador multicanal (MCA), que produz pulsos proporcionais em altura para as energias no feixe incidente, classificando essas alturas de pulsos (CULLITY, 1978). Por não envolver separação física no espaço dos vários comprimentos de onda (energias) – a difração – o espectrômetro é frequentemente chamado de não dispersivo (CULLITY, 1978).

3.3.2 Difração de raios X

Os raios X foram descobertos pelo físico alemão Roentgen em 1895, e foi assim chamado devido a sua natureza desconhecida. Sabemos hoje que os raios X são uma radiação eletromagnética, de mesma natureza que a luz, mas de muito menor comprimento de onda (da ordem de 10^{-10} m) (CULLITY, 1978).

Eles são produzidos quando qualquer partícula eletricamente carregada, de suficiente energia cinética, é rapidamente desacelerada. Elétrons são normalmente usados e a radiação é produzida em um "tubo de raios X" constituído por uma fonte de elétrons e dois eletrodos metálicos. A alta voltagem mantida entre os eletrodos (algumas dezenas de milhares de volts) rapidamente atrai os elétrons para o ânodo, ou alvo, onde eles colidem a alta velocidade. Os raios X são produzidos no ponto de impacto e irradiam em todas as direções (ANTONIO, 2006).

Quando, sobre um cristal em ângulo θ (figura 05), incidem os raios X, alguns são espalhados pela camada de átomos da superfície enquanto os demais passam para as próximas camadas, causando um efeito cumulativo de espalhamento conhecido por difração (SKOOG et al., 2002). O fóton de raios X após a colisão com um elétron, muda a sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e a energia do fóton incidente. No caso de um cristal, a seqüência periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos cristalográficos, indexados através dos índices de Miller, *hkl*. (ANTONIO, 2006).

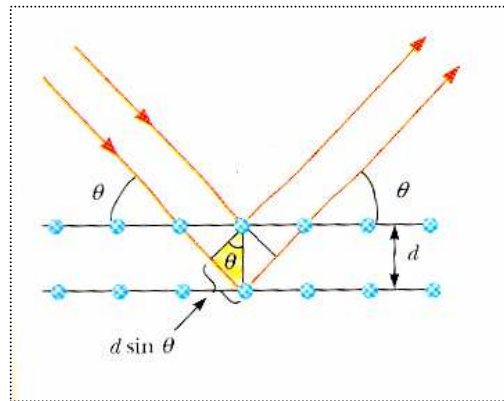


Figura 05 - Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de um feixe de raios X pelos planos hkl (Lei de Bragg)

Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg, a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

n : número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração (CULLITY, 1978)

Para que a lei de Bragg seja satisfeita podemos variar tanto λ quanto θ durante o experimento. A maneira como estas quantidades são variadas distingue os três principais métodos de difração de raios X, mostrados na tabela 09.

TABELA 09 – Método de difração

Método	λ	θ	Exemplo de aplicação
Laue	Variável	Fixo	Determinação da orientação e da qualidade do cristal
Rotação do cristal	Fixo	Variável	Determinação de estrutura desconhecidas
Pó	Fixo	Variável	Determinação de parâmetros de rede

A partir da análise do feixe difratado obtém-se informação sobre o arranjo atômico do cristal, ou seja, simetria e distâncias interatômicas que determinam a chamada cela unitária.

O composto a ser analisado gera um difratograma, onde os picos formados identificam, através de suas posições e intensidades, qual estrutura do composto presente na amostra.

A difração de raios X é uma técnica experimental muito importante na identificação de fases, na determinação de estruturas cristalinas (geometria e parâmetros de rede), na determinação da orientação preferencial de cristalitos em substâncias policristalinas. Apresenta como grandes vantagens o fato de ser uma técnica não destrutiva e de não exigir uma preparação elaborada das amostras.

3.3.3 Método do pó

A técnica de DRX de pó compreende a caracterização de materiais utilizando os dados relacionados ao arranjo atômico no retículo cristalino contendo planos de alta densidade eletrônica, com os quais os raios X podem interagir promovendo as difrações, e desse modo, quando todas as espécies cristalinas estão compondo uma mistura de pó. Cada uma delas registra o máximo de difração independente (JENKINS, 1999).

O reconhecimento dessas fases pode ser feito utilizando um arquivo de modelos de padrões de fases simples conhecido como arquivo de difração de pó (Powder Diffraction File – PDF) – marca registrada pela JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Standards – International Centre for Diffraction Data – ICDD) – pela comparação de um dos dois parâmetros básicos usados na identificação: os valores de d , calculados a partir dos valores de 2θ ou, as intensidades, referentes a cada linha, da amostra desconhecida com os da amostra padrão (JENKINS, 1999).

3.3.4 Espectrofotometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (Atomic Absorption Spectroscopy - AAS) é uma técnica largamente difundida e mais frequentemente empregada para a determinação e análise de metais pesados ou elementos traços em amostras ambientais e biológicas, principalmente pela rapidez e simplicidade na operação. Resumidamente, a técnica (AAS) é descrita como um procedimento analítico de detecção qualitativa e determinação quantitativa de elementos, através da absorção da radiação óptica por átomos livres de uma amostra na forma gasosa (BORGES, CURTIUS, WELZ, HEITMANN, 2005).

A técnica está fundamentada na seguinte lei: “Qualquer material que pode emitir radiação (ex: luz) com um dado comprimento de onda, tem também a propriedade de absorver radiação com o mesmo comprimento de onda” (QUEVAUVILLER, et al, 1995). Utiliza o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador (chama ou forno de grafite) são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer (BORGES, CURTIUS, WELZ, HEITMANN, 2005).

A combinação da lei de Beer-Lambert possui um significado de extrema importância para AAS, pois permite relacionar a concentração de átomos no estado fundamental com a absorção da radiação eletromagnética monocromática. De forma reduzida:

$$A = \log_{10} I_0/I_t = a b C \dots \quad (\text{Equação 14})$$

Onde:

A= absorbância

I_0 = a intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t = intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

a = coeficiente de absorção do meio ou absortividade

b = espessura do volume de observação ou volume de absorção

C = concentração de átomos no estado fundamental

(HARRIS, 2001)

Neste processo, as amostras são nebulizadas devido à ação de um nebulizador, misturadas com o combustível e gases oxidantes e recebem a incidência de uma radiação luminosa (catodo ou uma lâmpada de descarga de elétrons). Esta mistura passa por um queimador e é então decomposta em átomos sendo a concentração da amostra assim determinada por medição da extensão da luz absorvida.

Quando se trata na determinação de espécies na ordem de mg L^{-1} a técnica mais utilizada é a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), enquanto que, para a determinação de espécies na ordem de ug L^{-1} , utiliza-se a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

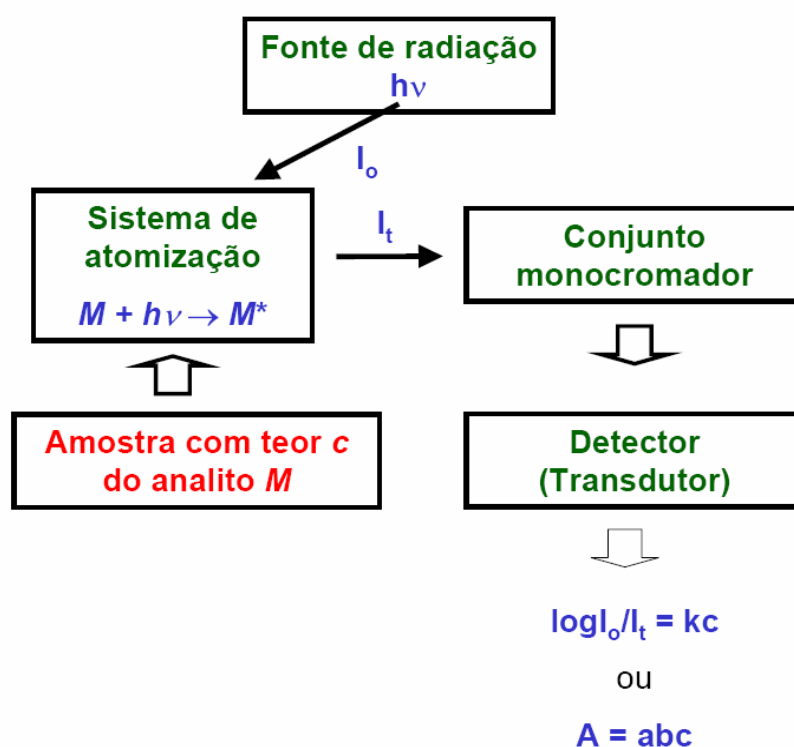


FIGURA 06 - Esquema de um espectrofotômetro de absorção atômica

As fontes que compõem o equipamento (figura 06), são:

- 1) Fonte de radiação;
- 2) Sistema de atomização;
- 3) Monocromador;
- 4) Detector.

3.4 Caracterizações das escórias

A maioria dos estudos com as escórias da reciclagem de chumbo concentram-se nos teores totais dos elementos, com pouca ênfase sobre as formas químicas do mesmo. A concentração total de um elemento tem utilidade limitada, contudo é importante conhecê-la para se ter idéia do teor do elemento em qualquer material analisado.

A identificação dos principais sítios ativos da associação dos metais em fases nos ajuda na compreensão dos processos geoquímicos e nos permite avaliar o potencial de mobilização com mudanças de características físico-químicas (pH e Eh) e a biodisponibilidade dos mesmos. Os metais podem sofrer mobilização e serem conduzidos a coluna de água.

Para avaliar a mobilização e biodisponibilidade desses metais foram realizadas uma especiação química utilizando o método de extração sequencial utilizado por Tessier et al (1979) descrito abaixo.

3.4.1 Extração sequencial - Método de Tessier:

A especiação química é definida como um processo de identificação e quantificação das diferentes espécies, formas ou fases presentes em um material ou na descrição dos mesmos.

As extrações químicas parciais, seqüenciais e seletivas são usadas para determinar em que fases se distribuem os diferentes elementos químicos de uma amostra, em geral de sedimentos ou solos. Na extração seqüencial, a amostra é tratada com uma sucessão de reagentes chamados extratores, com a intenção específica de dissolver as diferentes fases dos sedimentos. Cada extrator seqüencialmente adicionado tem uma ação química mais drástica e de diferente natureza que a anterior (LIMA *et al.*, 2001) Este tipo de método pode indicar o grau de mobilidade dos contaminantes associados a solos e sedimentos.

O uso de extrações seqüenciais, embora mais tempo seja consumido, fornece informações detalhadas sobre a origem, modo de ocorrência, disponibilidades biológicas e físico-químicas, mobilização e transporte de vestígios de metais (TESSIER, et al., 1979).

O método proposto por Tessier et al. é um dos mais citados e usados. Nele são empregadas soluções de reagentes seletivos, isto é, capazes de extrair para a fase líquida os elementos presentes em tipos específicos de fases, ou frações, por reações de troca iônica, oxi-redução e dissolução (BOSSO, 2008).

Os reagentes, em geral, aplicados sequencialmente à fase sólida, após a remoção da fase líquida da etapa anterior, e as frações, cuja composição é determinada são mostradas na figura 07:

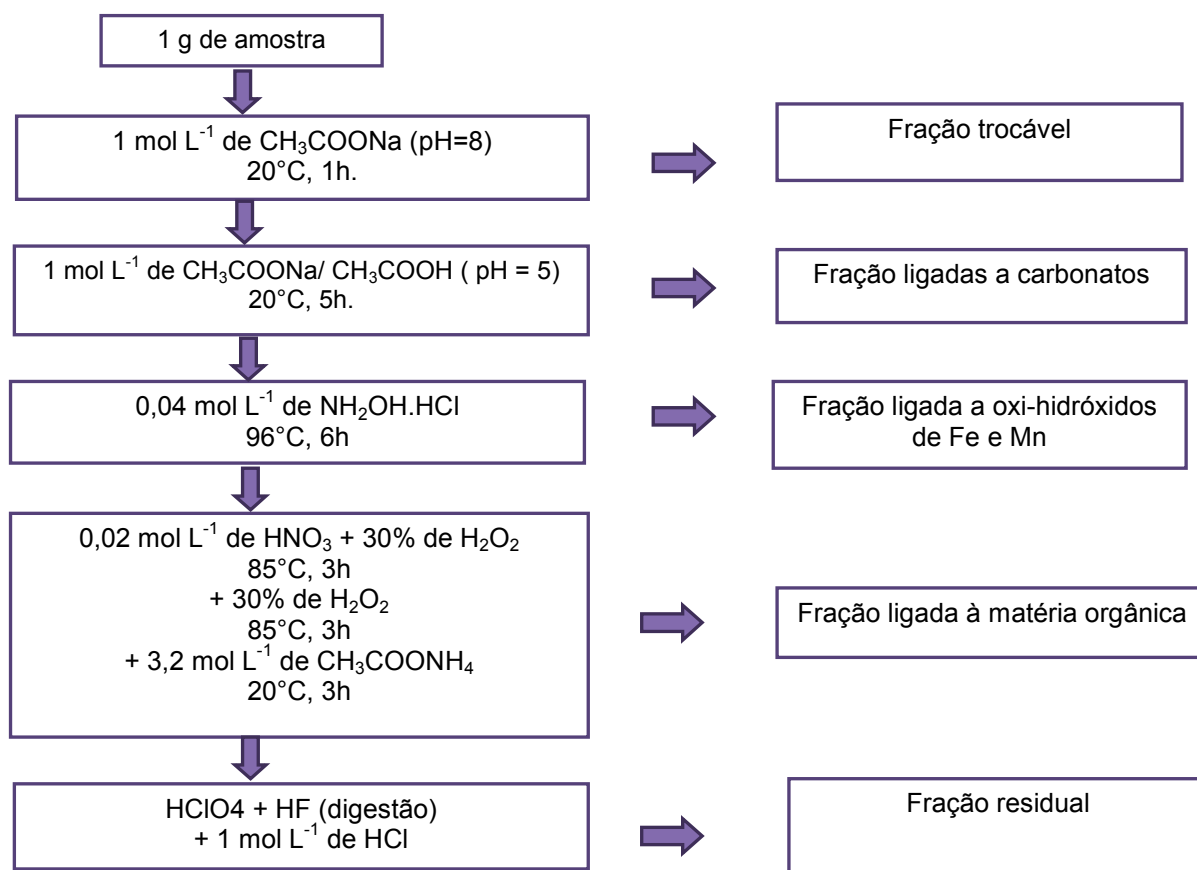


Figura 07 - Método de extração sequencial proposto por Tessier

A cada extração o sobrenadante é retirado com ajuda de uma micropipeta e analisado. O resíduo é lavado com 08 ml de água ultrapura miliquê com posterior centrifugação por 30 minutos e descartado.

Os resultados obtidos em cada fração estão relacionados com as diferentes formas em que os metais podem estar associados no solo e sedimento:

- Fração trocável / CH_3COONa (1 mol L⁻¹, pH 8) =

Íons fracamente ligados à matriz e, portanto, mais móveis; também chamada de fração trocável. As trocas na composição iônica da água produzem uma grande influência no processo de adsorção-desorção.

- Fração ligada á carbonatos / CH_3COONa / CH_3COOH (1mol/L, pH 5) =

Fração carbonato, à qual se associam elementos cuja solubilidade dependente do pH; O abaixamento do pH, que provoca a dissolução de carbonatos e hidróxidos e também o incremento da desorção dos íons metálicos devido à competição com o H^+ .

- Fração liga à óxidos de Fe e Mn / $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$ (0,04mol/l em 25% (v:v) de CH_3COOH) =

(Oxi)hidróxidos de ferro e manganês, que podem reter diversos metais e ânions por adsorção superficial e co-precipitação. Estes podem estar no sedimento como aglomerantes entre as partículas, ou recobrimdo-as. Deste modo, apresentam uma grande superfície para adsorver metais traço. A redução do Fe^{3+} e do Mn^{4+} e suas conseqüentes dissoluções liberam os metais adsorvidos.

- Fração ligada à matéria orgânica / $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, em pH 2 =

Matéria orgânica (p.ex., ácidos húmicos e fúlvicos, microorganismos e detritos orgânicos diversos) que dentre outros mecanismos, complexa metais; e, Diferentes formas de matéria orgânica, como detritos, organismos vivos e coberturas de partículas, podem conter metais traço através de processos de sorção, complexação ou de bioacumulação. A oxidação desta fase pode liberar os metais.

- Fração residual / $\text{HF} + \text{HClO}_4$ =

Fases residuais, que geralmente contêm silicatos primários e secundários (formados por intemperismo), os quais pode reter metais traço em sua estrutura cristalina, oriundos do substrato geológico natural. Não se espera que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições normais da natureza. Os metais desta fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos.

Segundo (Banerjee,2003) a mobilidade e a disponibilidade dos metais diminuem de acordo com o aumento da fase de extração sequencial, o qual seria maior nas primeiras frações diminuindo progressivamente da fração trocável à fração residual. Assim, metais ligados às frações trocáveis e ligadas à carbonatos podem facilmente se tornar íons livres com o decréscimo de pH (chuvas ácidas, atividades antrópicas) e portanto possuem uma maior mobilidade do que as outras frações

determinadas pela extração sequencial (BANERJEE, 2003). Segundo Tessier et al (1979), as frações de oxi-hidróxidos de Fe e Mn e matéria orgânica constituem importantes fontes potenciais de biodisponibilidade de metais traços. Já os elementos ligados à fração residual (matriz cristalina) são essencialmente indisponíveis, logo, quanto maior as concentrações de metais nessa última fase, menor sua mobilidade e consequentemente a sua biodisponibilidade.

A aplicação das condições descritas pelo método de Tessier, o qual é utilizado para verificar a biodisponibilidade de metais em solos e sedimentos, foi utilizado para verificar a mobilização de metais presentes na escória. O pH é um fator importante, senão o principal, que controla a solubilidade e fitodisponibilidade de metais. A lixiviação de alguns metais em determinadas frações demonstra a possibilidade remoção dos mesmos, e sobre quais condições é possível recuperar metais presentes nessas escórias.

3.5 Materiais e métodos

Foram coletadas amostras das escórias geradas em uma indústria de reciclagem.

De acordo com a empresa recicladora de baterias automotivas, depois da fusão dos metais, num primeiro momento é retirado o chumbo mole (com pouco antimônio), num segundo momento é retirado o chumbo duro ou antimonial (com bastante antimônio).

O antimônio é responsável por endurecer o chumbo e expandi-lo após ser resfriado, esta propriedade o torna muito útil, pois permite dar um melhor acabamento aos objetos.

Como o forno é do tipo rotativo, após a fusão dos materiais metálicos, a parte mais pesada (chumbo mole) fica na parte inferior do forno. A parte mais leve (chumbo duro) fica na parte superior do forno. Sendo assim, essa diferença de saída (escoamento) através do forno, primeiro do chumbo mole e depois do chumbo duro, se dá pela diferença de densidade do material metálico fundido. Enquanto a escória formada fica acima do chumbo.

Este chumbo escorre por uma calha que fica na entrada do forno e cai em formas do tipo lingotes, e é resfriado com água. Assim dá-se o formato para as ligas metálicas recuperadas. Quando está escorrendo o chumbo fundido para os lingotes

retira-se uma escória inicial, quando está escorrendo o chumbo duro para os lingotes retira-se a escória central e na limpeza final do forno retira-se a escória final.

A figura 08 apresenta as três regiões da amostra:

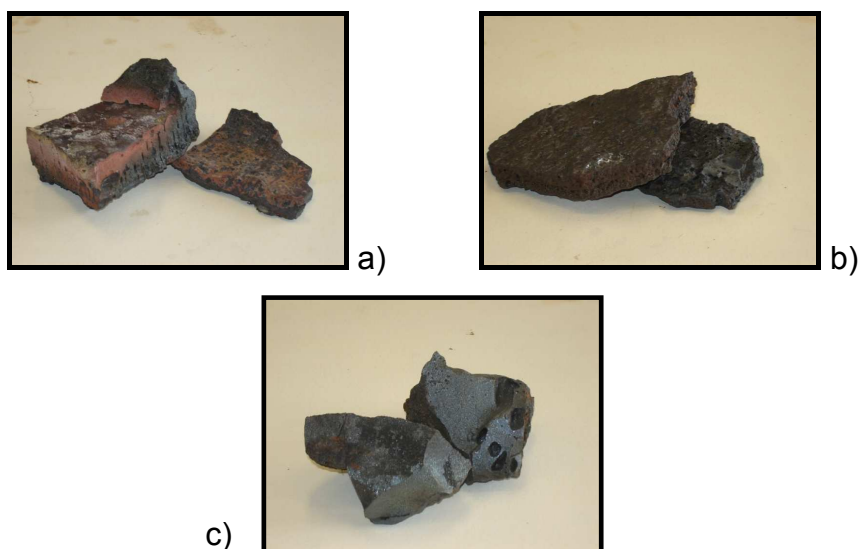


Figura 08 – Amostra separada em regiões: a) superior, b) central e c) Inferior (COSTA, K.A. da; 2008)

A escória foi quebrada em pequenos pedaços com o auxílio de um martelo, e após, triturada com almofariz e pistilo de ágata até completa pulverização.



Figura 09 - Trituração da amostra (autoria própria)

Este ainda passou por uma peneira de 0,105 mm de abertura da malha (10 mesh).

Uma parte da escória triturada para a caracterização química e relativa ao impacto ambiental passa por uma segunda etapa de trituração com gral e pistilo de ágata. O material passante por uma peneira de 400 mesh Tyler (0,015mm) é destinado para análise de difração de raios X para sua caracterização estrutural.

3.5.1 Materiais e reagentes

Para a realização dos procedimentos previstos fez-se a utilização de vidrarias e utensílios de laboratório tais como: béquer, pipetas e balões volumétricos de várias capacidades; frascos de vidro para as soluções e de plástico para a amostra, espátula, almofariz e cápsula de ágata, imã;

A limpeza de todos os materiais utilizados deu-se da seguinte forma:

- Os materiais foram lavados com água e sabão (2x), enxaguados com água;
- Submersão em HNO_3 10% por 30 minutos,
- Enxaguados com água destilada (3x) e posteriormente com água ultrapura;
- Secas ao ar.

No preparo de todas as soluções foi utilizados água ultrapura, e todos os reagentes eram P. A. e das seguintes marcas:

CH_3COONa	Acetato de sódio	Reagen reagentes analíticos
CH_3COOH	Ácido acético	Vetec Química Fina
$\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$	Cloreto de hidroxilamina	Dinâmica Reagentes analíticos
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$	Acetato de amônio	Merck
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio	Merck
HNO_3	Ácido nítrico	Biotec Reagentes analíticos
HF	Ácido fluorídrico	Synth
HClO_4	Ácido perclórico	Merck
HCl	Ácido clorídrico	Biotec Reagentes Analíticos

Os padrões utilizados para espectrometria de absorção atômica por chama foram da marca SpecSol.

Os equipamentos utilizados para preparo e análise das escórias são listados a seguir:

- Balança eletrônica de precisão semi-analítica
- Agitador magnético
- Difratorômetro de raios X
- Espectrômetro de fluorescência de raios X de energia dispersiva

- Espectrômetro de absorção atômica

3.6 Procedimento experimental

3.6.1 Fluorescência de raios X (caracterização química)

As amostras de escórias depois de quebradas, trituradas e peneiradas foram analisadas pelo espectrômetro de Fluorescência de raios X e energia dispersiva da marca Shimadzu (EDX-720). O espectrômetro foi operado a 50 kV, alvo de Rh, 10 mA, Collimator: 10 mm, Detector: Si(Li) semiconductor detector, resolução de energia em aproximadamente 155 eV e tempo de análise 100 s.

3.6.2 Difração de raios X (caracterização estrutural)

Os dados de difração de raios X foram coletados em um equipamento da marca Rigaku, modelo Rint-2000, com anodo rotatório de cobre operando a 42 kV e 120 mA, modo de varredura passo-a-passo com passos de $0,02^\circ$ e tempo por passo igual a 2 s, no alcance de 5° a 90° .

As fases cristalinas foram identificadas com auxílio de software de busca por comparação das fichas JCPDS com os padrões de difração.

3.6.3 Espectrometria de absorção atômica de chama

Para a análise da concentração de metais foi realizada a extração sequencial das escórias, (seguindo a figura 07 mostrada anteriormente, pág. 60) conduzidas em quadruplicata para 1 g de cada parte da amostra (inferior, central e superior). Os metais Pb, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni e Zn foram analisados por espectroscopia de absorção atômica com atomização por chama utilizando o aparelho Varian Spectra AAS – 240FS do laboratório multiusuários da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Fluorescência de raios X

4.1.1 Caracterizações químicas

A composição química das diferentes partes da escória foi determinada por fluorescência de raios X pelo método de análise semi-quantitativa e está apresentada na tabela 10.

TABELA 10 – Composição das escórias

Escória	Inferior	Central	Superior
Elemento	% em massa	% em massa	% em massa
Fe	64,053	67,804	71,196
Si	11,074	9,829	5,142
S	6,116	7,221	7,117
Al	5,995	4,094	2,772
Ca	3,974	4,261	1,744
Pb	3,231	2,655	8,568
Zn	1,288	0,636	0,562
Ba	0,921	-	-
Mn	0,773	0,481	0,387
Ti	0,772	0,945	0,698
K	0,603	0,564	0,187
Cr	0,247	0,216	0,135
Ra	0,130	0,077	0,327
Sn	0,110	-	-
Cu	0,076	0,099	0,277
Zr	0,046	-	-
Sr	0,041	0,038	-
V	-	0,062	-
I	-	-	0,131

Os resultados da tabela 10 estão expressos em percentagem (%), normalizados para 100%.

A concentração total de um elemento tem utilidade limitada, contudo é importante conhecê-la para ter idéia do teor do elemento em qualquer material analisado.

Observando a tabela 10 pode-se notar que os elementos mais representativos são Fe, Si, S, Al, Ca, Pb e Zn. A soma destes elementos representa aproximadamente 97% da massa total das escórias. Os demais elementos, como Ba, Mn, Ti, K, Cr, Ra, Sn, Cu, Zr, Sr, V e I, podem estar presentes como impurezas presentes no chumbo ou adicionados durante o processo de redução. Segundo a ICZ, outros elementos também poderiam estar presentes, como As, Sn, ou Ag; elementos como o As pode ser perdido por volatilização, visto que a redução do chumbo ocorre a altas temperaturas; outros elementos não encontrados na análise deve-se a estes estarem em concentrações muito baixas.

Segundo a tabela 10, o elemento em maior quantidade é o Fe que está entre 65 – 75 %. Sua presença está prevista, pois como já mencionado, sucata de Fe é utilizado como agente dessulfurizante. A adição de óxido de Fe e calcário reduz a quantidade de escória formada e também, dependendo do processo, a quantidade de SO₂ liberada (BASEL CONVENTION, 2003). Um excesso de Fe gera a necessidade de altas temperaturas para a redução do chumbo, precisando de mais energia para atingí-los.

O enxofre e o silício também estão presentes em concentrações consideradas razoáveis, entre 7% para o enxofre e de 5 à 11 % para o silício.

A presença de chumbo na amostra demonstra que o processo de reciclagem não está operando de forma adequada, pois não ocorreu a redução do chumbo por completo, havendo a perda deste para a escória tanto na forma de compostos de chumbo não reduzidos quanto na forma de chumbo metálico. A presença de chumbo em toda as partes da amostra de escória classifica-o como um resíduo de classe I – resíduo perigoso, conforme a norma NBR 10004/2004 da ABNT e devem ter sua disposição em aterros para resíduos classe I - industriais perigosos.

Analisando a literatura o percentual de compostos de chumbo encontrado foi de 5% segundo JOST, 2001 e 16% segundo ANGELI e colaboradores, 2002. KREUSCH, 2008 encontrou teores de chumbo igual a 2,77% enquanto a quantidade de chumbo encontrada nesta pesquisa foi de 3,23% para a escória inferior, 2,66% para escória central e 8,57% para a escória superior. Pode-se verificar que o processo de reciclagem de baterias de chumbo que gerou este resíduo na empresa

está perdendo muito chumbo na escória quando comparado a análise de amostras de outros trabalhos.

A presença de Zn indica a associação com outros elementos formando óxidos, sulfatos. O Zn metálico apresenta ponto de ebulição abaixo da temperatura adequada para a redução do chumbo, que é de aproximadamente 1000°C e, sua presença significaria que o processo não está alcançando a temperatura adequada.

O período de escoamento, primeiro do chumbo mole e depois do chumbo duro, causam diferenças quase insignificantes na concentração de metais nas escórias inferior e central. O método semiquantitativo adotado para análise de fluorescência de raios X encontra valores aproximados para os metais, pois a análise apresenta precisões variáveis, podendo não ser este o valor exato nas amostras.

A escória inferior apresentou uma maior variedade de metais do que as outras escórias. A presença de parte destes metais possivelmente se deve a esta escória ser a primeira a ser retirada, quando a reação ainda não está completa e estes metais apresentarem uma densidade bem menor em relação ao chumbo. Com isso essa escória, que fica sobre o chumbo, sai do forno primeiramente, trazendo consigo uma grande variedade de impurezas.

A amostra de escória central, retirada logo após a vazão do chumbo duro (segunda escória a ser retirada), contém, ainda uma menor quantidade de metais do que na escória inferior, confirmando que a maior parte dos metais tidos como impurezas e com densidade menor sai do forno na primeira escória (inferior).

A amostra de escória superior, que é retirada durante a limpeza do forno através de raspagem (última escória a ser retirada), apresentou uma grande concentração de metais. A maior concentração de Pb foi encontrada nesta escória, possivelmente chumbo não convertido (reduzido).

4.2 Difração de raios X

4.2.1 Caracterização estrutural

Realizada a caracterização da composição química das escórias e identificada todos os elementos presentes por espectroscopia de fluorescência de raios X, as amostras foram analisadas por difração de raios X.

A caracterização estrutural das diferentes partes da escória foi determinada por difração de raios X e está apresentada nas figuras 10, 11 e 12. Os resíduos de escória de reciclagem de bateria de chumbo-ácido apresentam uma composição mineralógica complexa. Além da presença de fase amorfa, é possível observar picos de difração característicos das fases cristalinas existentes. Os picos não identificados devem-se a elevada sobreposição provocada pela presença de várias fases cristalinas.

A figura 10 representa o difratograma para a escória inferior. Nesta amostra foram detectadas as seguintes fases: Pirrotita (Fe_{1-x}S), Maghemita (Fe_2O_3), Fayalita ($\text{Fe}_2 + 2\text{SiO}_4$), Óxido de chumbo e alumínio ($\text{Pb}_2\text{Al}_2\text{O}_5$), Hercinita ($\text{Fe}_2 + \text{Al}_2\text{O}_4$) e Óxido de chumbo (Pb_2O_3).

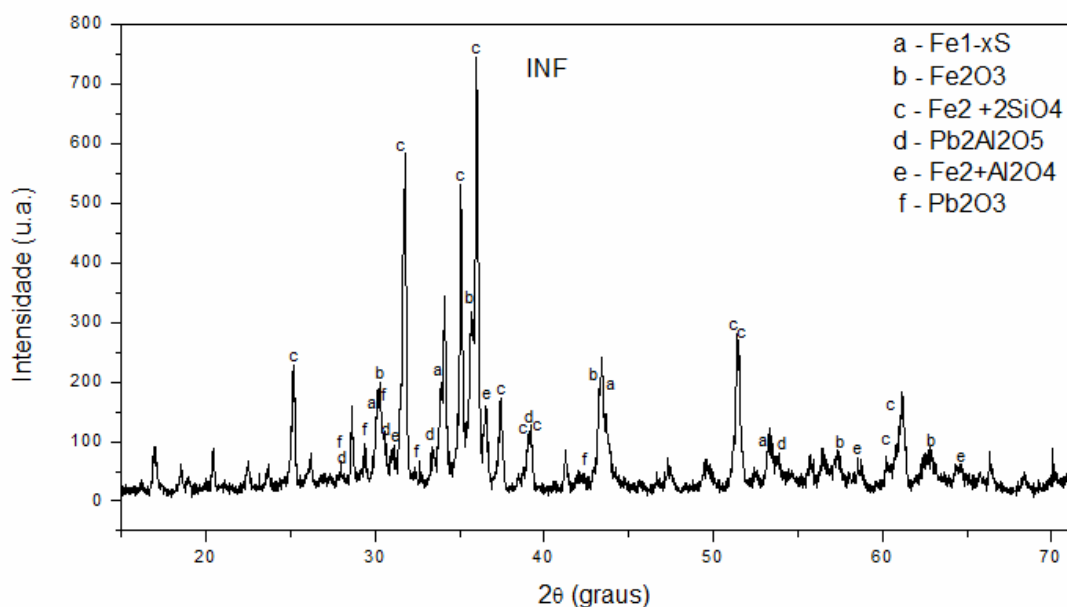


Figura 10 – Difratograma da escória inferior

A figura 11 representa o difratograma para a escória central. Nesta amostra foram detectadas as seguintes fases: Chumbo metálico (Pb), Wuestita ($\text{Fe}_{0.9712}\text{O}$), Sulfeto de ferro ($\text{Fe}_{0.975}\text{S}$), Fayalita ($\text{Fe}_2 + 2\text{SiO}_4$), Maghemita (Fe_2O_3) e Hercinita ($\text{Fe}_2 + \text{Al}_2\text{O}_4$).

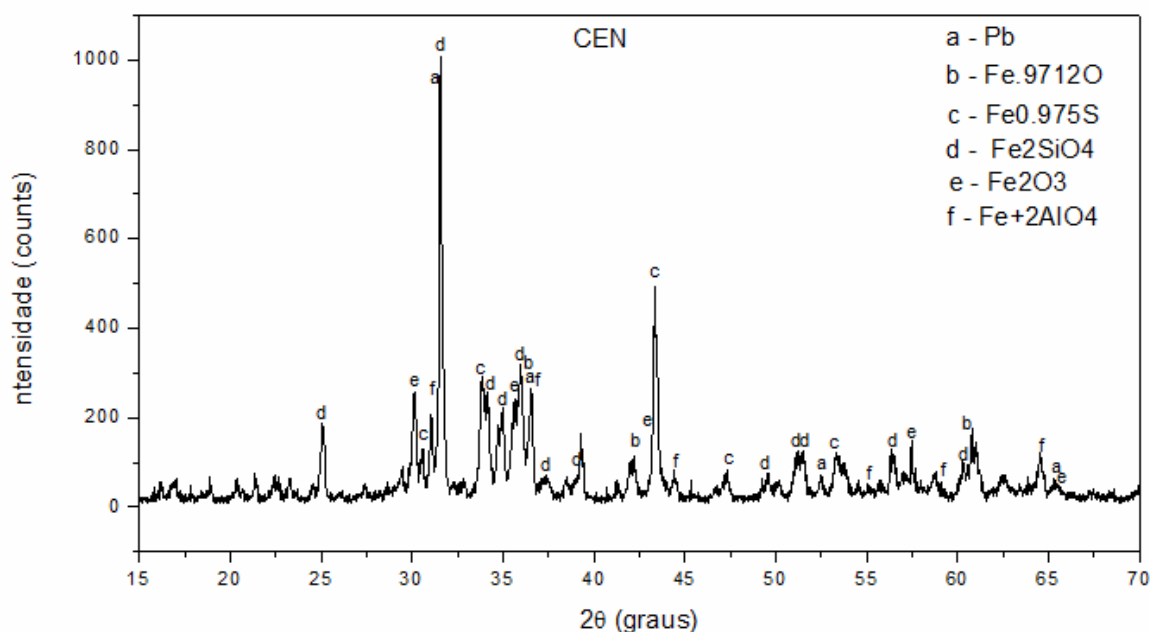


Figura 11 – Difratoograma da escória central

A figura 12 representa o difratograma para a escória superior. Nesta amostra foram detectadas as seguintes fases: Pistita ($\text{Fe}_{0.909}\text{O}$), Pistita sim. ($\text{Fe}_{0.916}\text{O}$), Sulfeto de chumbo (PbS), Óxido de Fe (Fe_3O_4), Sulfeto de chumbo (PbS), Wuestita ($\text{Fe}_{0.9712}\text{O}$), Sulfeto de ferro ($\text{Fe}_{105}\text{S}_{.95}$), Magnetita (Fe_3O_4), Pirrotita (Fe_{1-x}S), Silicato de cálcio e alumínio ($\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$), Fayalita ($\text{Fe}_2 + 2\text{SiO}_4$), Maghemita (Fe_2O_3) e Hercinita ($\text{Fe}_2 + \text{Al}_2\text{O}_4$).

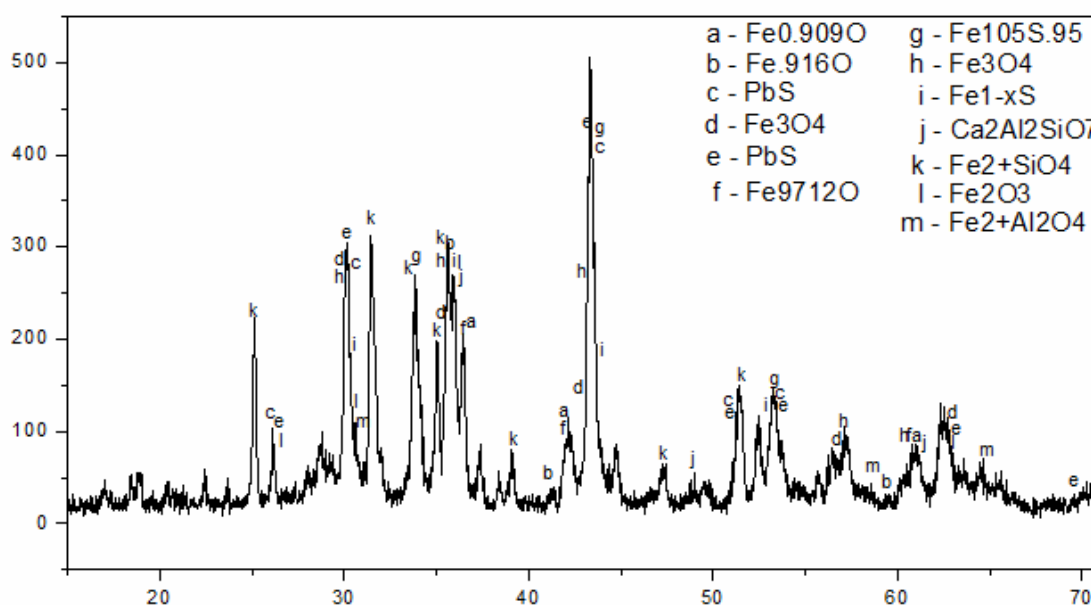


Figura 12 – Difratoograma da escória superior

De acordo com os resultados, foram encontradas algumas diferenças para as escórias inferior, central e superior. Na escória inferior e central, o maior pico é da Fayalita, que é a forma predominante do ferro nestas amostras. Na escória superior, a Fayalita é encontrada, mas os picos maiores são de sulfeto de chumbo e sulfeto de ferro. A Maghemita é encontrada em todas as partes da escória assim como alguns outros óxidos e sulfetos de ferro e óxidos e sulfetos de chumbo não estequiométricos. A sobreposição dos picos dificulta a visualização das fases, portanto não é correto afirmar que algumas das fases não possam estar presentes em outras partes da escória. Podem estar presentes, porém em picos de menor intensidade.

4.3 Avaliação da mobilização dos metais pelo método de Tessier

A escória contém múltiplas fases minerais e amorfas, as quais apresentam solubilidades distintas e, o contato dessas escórias com o agente lixiviante permite determinar a fração que é mobilizável, naquelas condições de lixiviação. O comportamento deste sistema de lixiviação depende de um conjunto de variáveis. Estas variáveis são, essencialmente, o pH (potencial hidrogeniônico), o pE (potencial redox), a razão líquido-sólido, a temperatura e o agente lixiviante, apresentados por esse sistema de lixiviação.

Para avaliar a mobilização e biodisponibilidade desses metais foram realizadas umas especiações químicas utilizando o método de extração sequencial utilizado por Tessier et al (1979) onde foram quantificadas as seguintes frações: trocáveis (fração 01); ligados à carbonatos (fração 02); ligados oxi-hidróxidos de Fe e Mn (fração 03); ligados à matéria orgânica (fração 04) e a fração residual (fração 05), conforme tabela 11.

Os resultados obtidos em cada fração estão relacionados com as diferentes formas em que os metais podem estar associados. Dentre os metais contidos na escória identificados por fluorescência de raios x, os metais escolhidos para esta análise foram Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn devido à sua toxidez.

Não há uma legislação com o limite de metais presentes em uma amostra de resíduo industrial, portanto não há como fazer uma comparação desses valores. Porém a lixiviação desses metais ao ambiente torna-o um efluente que pode ser lançado, direto ou indiretamente, nos corpos d'água. Sendo assim podemos

comparar esses valores encontrados aos valores máximos permitidos das condições padrões de lançamento de efluentes contidos na Tabela X do CONAMA 357/05. (ANEXO). Quando estes valores são encontrados acima do valor máximo permitido (VMP), este percolato possui potencial para causar efeitos tóxicos ao ambiente.

TABELA 11 – Concentração média de metais encontrados para as frações

Fração		Elementos em mg.L ⁻¹			***VMP
		Inferior	Central	Superior	
Cromo			Cromo		
	Trocável	0,00	0,05	0,02	0,5 mg.L ⁻¹
	Carbonácea	0,00	0,00	0,00	
	Óxidos de Fé-Mn	0,27	0,18	0,34	
	Matéria Orgânica	*Nd	*Nd	*Nd	
	Residual	25,79	34,84	18,82	
**Soma das frações		26,06	35,07	19,18	
Cobre			Cobre		
	Trocável	0,15	0,19	0,23	1,0 mg.L ⁻¹
	Carbonácea	0,27	0,27	0,27	
	Óxidos de Fé-Mn	0,08	0,18	0,17	
	Matéria Orgânica	6,98	0,25	10,12	
	Residual	4,37	6,59	40,79	
**Soma das frações		11,85	7,48	51,58	
Chumbo			Chumbo		
	Trocável	25,15	18,77	114,14	0,5 mg.L ⁻¹
	Carbonácea	623,40	400,10	2515,29	
	Óxidos de Fe-Mn	150,68	32,90	532,42	
	Matéria Orgânica	15,80	1,36	53,54	
	Residual	32,61	7,93	130,35	
**Soma das frações		847,64	461,06	3348,74	
Ferro			Ferro		
	Trocável	*Nd	*Nd	*Nd	15,0 mg.L ⁻¹
	Carbonácea	1605,72	1203	2150	
	Óxidos de Fé-Mn	3391,98	2129,04	3427,97	
	Matéria Orgânica	124,73	29,57	5,69	
	Residual	3201,21	4547,94	6452,74	
**Soma das frações		8323,64	7909,96	12036,91	

Conclusão tabela				
Manganês	Manganês			
	Trocável	0,11	0,05	0,05
	Carbonácea	31,44	18,33	24,41
	Óxidos de Fe-Mn	63,29	35,65	21,79
	Matéria Orgânica	19,15	23,66	4,15
	Residual	19,39	21,34	8,12
**Soma das frações		133,38	99,03	58,52
Níquel	Níquel			
	Trocável	0,12	0,06	0,06
	Carbonácea	0,95	1,25	2,30
	Óxidos de Fe-Mn	1,09	1,01	3,88
	Matéria Orgânica	0,35	0,04	0,36
	Residual	2,89	6,07	3,37
**Soma das frações		5,40	8,43	9,97
Zinco	Zinco			
	Trocável	0,26	0,18	0,30
	Carbonácea	46,02	23,11	20,59
	Óxidos de Fe-Mn	61,41	19,89	21,98
	Matéria Orgânica	25,89	10,49	21,20
	Residual	62,20	44,97	34,51
**Soma das frações		195,78	98,64	98,58

*nd – não detectado

**Soma das frações equivale ao total de metais presentes na escória

*** Valor máximo permitido para lançamento de efluentes segundo Conama 357

4.2.1 Fração 1 (trocável)

Como já mencionado a fração 01 - trocável (acetato de sódio, pH 8,0) correspondem àqueles metais adsorvidos fracamente. A figura 13 apresenta as concentrações em mg L⁻¹ presentes na fração trocável.

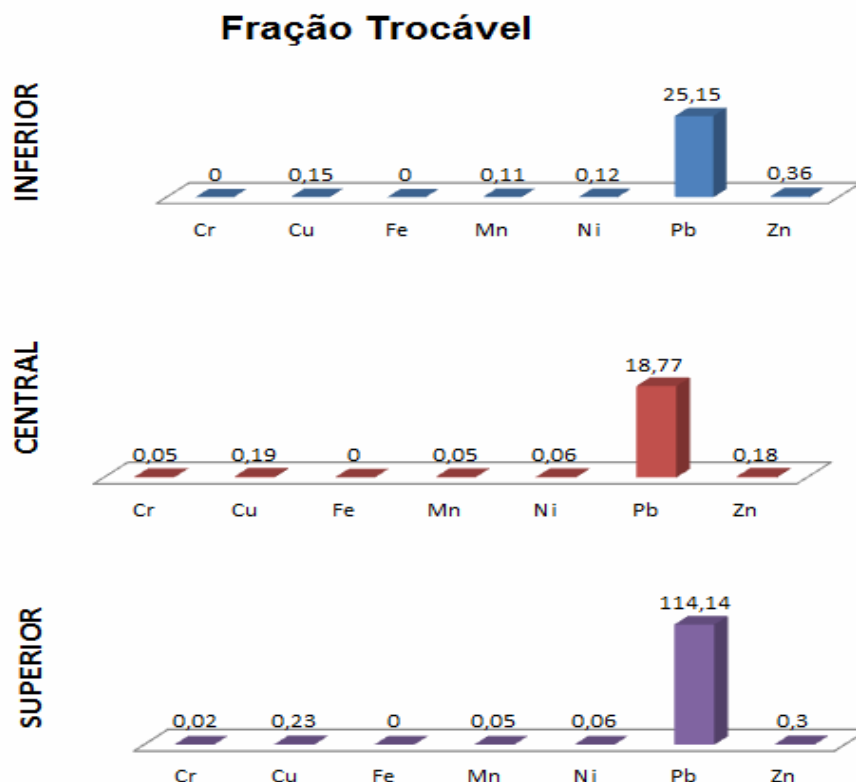


Figura 13 – Concentração de metais em mg. L^{-1} presentes na fração trocável

No percolado gerado pelo contato de uma solução com pH 8,0 não foi encontrado Cr na amostra inferior; também não foram encontrados teores de Fe para todas as amostras (inferior, central e superior); a concentração de metais encontrados nesta fração é bastante baixa quando comparado aos seus teores totais.

Os teores encontrados para o Cr foram abaixo do VMP, que é de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ para o Cr. O mesmo ocorre para os elementos Cu, Fe, Mn, Ni e Zn.

Os teores de chumbo encontrados foram de $25,15 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra inferior, $18,77 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra central e $114,14 \text{ mg L}^{-1}$ para amostra superior. O VMP para o Pb é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ logo, mesmo esses valores sendo baixos, quando comparado ao teor total do elemento, o valor encontrado para o Pb está acima dos limites permitidos.

As escórias em um ambiente com soluções de pH básico podem liberar altas concentrações de Pb no ambiente. Concentrações estas muito acima do valor máximo permitido pelo CONAMA 357. Já para os demais elementos analisados, as concentrações se encontraram abaixo do máximo permitido.

4.2.2 Fração 2 (ligada a carbonatos)

A Fração 2 (acetato de sódio/ácido acético, pH 5), são extraídos os metais cujo abaixamento do pH, provoca a dissolução. A figura 14 apresenta as concentrações em mg L^{-1} presente na fração 2 (ligada a carbonatos).

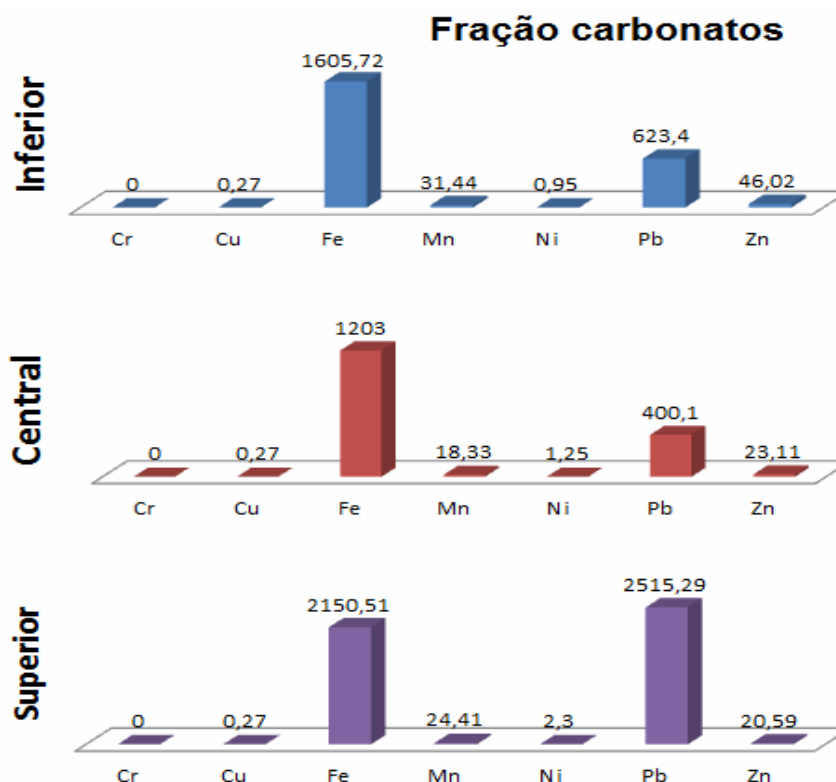


Figura 14 – Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração carbonatos

Na ausência de contaminação atmosférica, a chuva é ligeiramente ácida (pH 5,6), dado que o CO_2 se dissolve facilmente reage com a água, originando ácido carbônico (BAIRD C., 2002), logo o pH descrito acima estando próximo a esse valor, demonstra o que poderia ocorrer se a escória estiver em lugar aberto, onde possa estar em contato com a água da chuva.

No percolado gerado pelo contato de uma solução com pH 5,0, a concentração para o elemento Cr foi nula. Para o elemento Cu obtiveram-se valores de concentração pequenos para todas as amostras ($0,27 \text{ mg L}^{-1}$) e, estes valores estão abaixo do VMP pelo CONAMA 357. Para o Ni as concentrações obtidas foram de $0,95 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra inferior, $1,25 \text{ mg L}^{-1}$ para amostra central e $2,3 \text{ mg L}^{-1}$

para amostra superior, estando este elemento numa concentração acima do VMP ($\text{Ni} = 2 \text{ mg L}^{-1}$).

Foram encontrados para os elementos Fe e Pb, concentrações que ultrapassam mais de 1000 vezes o VMP (sendo para o Fe $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ e para o Pb $0,5 \text{ mg L}^{-1}$). Os teores encontrados para o Mn e Zn também ultrapassam o valor máximo permitido.

As escórias em contato com solução de pH 5,0 lixiviarão uma grande quantidade dos metais, Pb, Fe, Mn, Ni, Zn, com valores acima dos VMP pelo Conama 357. Somente Cr, Cu para todas as amostras e Ni, para amostra inferior e central, apresentaram valores inferiores aos VMP.

4.2.3 Fração 3 (ligada a oxi-hidróxidos de Fe e Mn)

Os metais presentes na Fração 3 (cloreto de hidroxilamônio em 25% v/v de ácido acético, pH = 2,7) são suscetíveis às variações de pH e as condições anóxicas. A figura 15 apresenta as porcentagens dos metais na fração 3 (ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn).

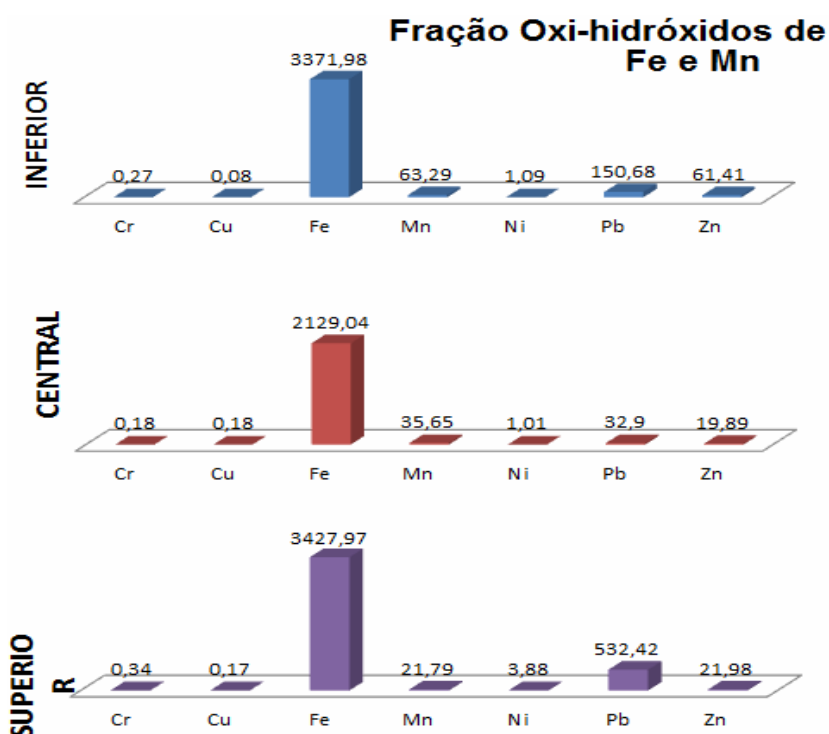


Figura 15 – Concentração dos metais em mg L^{-1} presentes na fração ligada a óxi-hidróxidos de Fe e Mn.

Em condições anóxicas, isto é, sem a presença de oxigênio, os teores de Cr, Cu para todas as amostras e Ni para a amostra inferior e central, estão abaixo do VMP. Os demais elementos Fe, Mn, Ni (para amostra superior), Pb e Zn estão em concentrações acima do VMP pelo CONAMA 357.

4.2.4 Fração ligada à matéria orgânica

Na Fração 4 (peróxido de hidrogênio 30%, pH 2) têm-se os metais associados à matéria orgânica e sulfeto. Nos solos e sedimentos a oxidação desta fase pode liberar os metais. No caso das escórias a matéria orgânica pode ser devido ao carbono introduzido para a redução do chumbo, ocorrendo a formação de carbetos, e sulfetos presentes no material inicial. A figura 16 apresenta as porcentagens dos metais na fração 4.

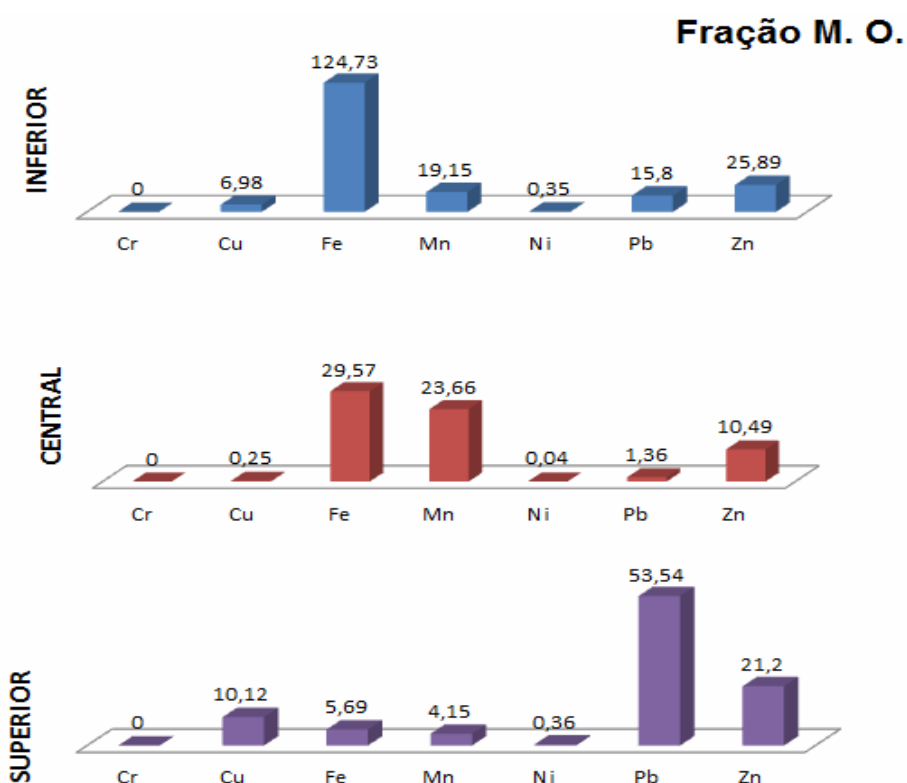


Figura 16 – Concentração dos metais em mg L⁻¹ presentes na fração ligada a M.O.

Em condições oxidantes não foram encontradas concentrações para o elemento Cr, e os teores de Ni encontrados estão abaixo do VMP. Para o Cu na amostra superior, o teor encontrado ultrapassa o VMP pelo CONAMA 357; o mesmo

ocorre para os elementos Fe e Mn para as amostras inferior e central; Pb e Zn também apresentaram concentrações acima do VMP para todas as amostras (inferior, central e superior).

4.2.5 Fração residual

A Fração 5 (residual ou inerte) contém metais os quais não se espera que estes sejam liberados em um espaço de tempo razoável nas condições normais da natureza. Os metais desta fração são quimicamente estáveis e biologicamente inativos. Portanto não é provável a liberação destes metais ao ambiente, não necessitando a comparação com o CONAMA. A figura 17 apresenta as porcentagens dos metais na fração residual.

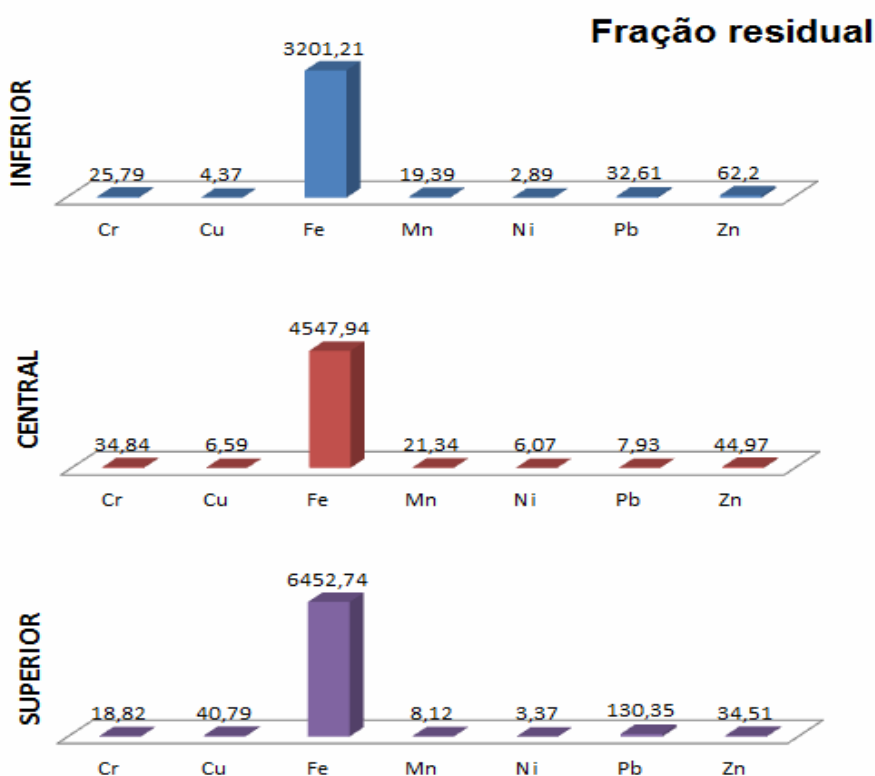


Figura 17 – Concentração dos metais em mg L⁻¹ presentes na fração residual

As maiores concentrações de Cr foram encontradas na fração 5, aproximadamente 99 %.

Os elementos Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, para algumas amostras, também demonstraram afinidade pela fração 5. O elemento com menor teor encontrado para esta fração foi o Pb.

4.2.6 Avaliação da mobilidade

O pH é um fator importante, senão o principal, que controla a solubilidade e fitodisponibilidade de metais.

A figura 18 demonstra a distribuição relativa dos elementos presentes nas diversas frações.

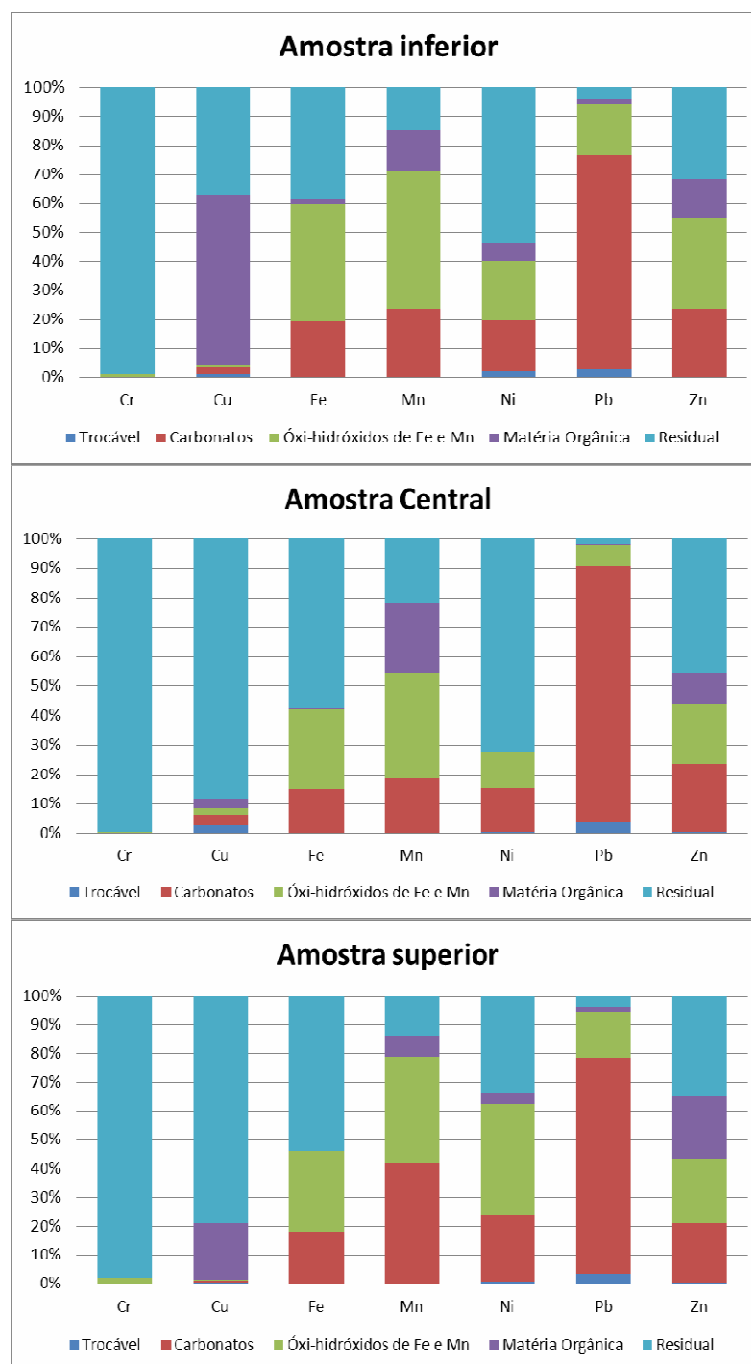


Figura 18 – Percentual dos metais ligados a diversas frações geoquímicas

As escórias em contato com uma solução de pH 8 (fração trocável), libera um percolato nos quais a concentração de chumbo está muito acima do valor permitido pela legislação. O VMP de chumbo pelo CONAMA 357 para lançamento de efluentes é de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ enquanto os valores encontrados foram de $25,15 \text{ mg.L}^{-1}$, $18,77 \text{ mg.L}^{-1}$ e $114,14 \text{ mg.L}^{-1}$ para a escória inferior, central e superior respectivamente. Para os outros metais analisados os valores obtidos ficaram abaixo dos valores máximos permitidos pela legislação.

As escórias em contato com uma solução pH 5 (fração carbonácea - pH aproximado ao da chuva, por exemplo) lixiviara uma grande quantidade de metais, muitos desses com valores acima dos VMP pelo Conama 357/2005 sendo que o teor de Pb e Fe ultrapassam mais de mil vezes esse valor. As concentrações de Fe, Mn, Ni, Pb e Zn foram maiores do que o VMP, já as concentrações de Cr e Cu foram menores.

O mesmo ocorre em ambiente com variações de pH ou condições anóxicas (fração ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn). As concentrações de Fe, Mn, Ni, Pb e Zn estão acima dos valores permitidos enquanto as concentrações de Cr e Cu estão abaixo.

Em condições oxidantes (ligado a M.O), as concentrações de Cu, Fe, Mn, Pb e Zn são liberados acima do valor permitido, enquanto as concentrações de Cr e Ni estão abaixo do valor limite.

As quatro frações indicam a existência de riscos potenciais, diretos ou indiretos, à saúde humana.

Verifica-se que para todas as amostras o Cr obteve predominância para a fração residual, isto é, está associada preferencialmente a estrutura cristalina. O Cu mostrou um percentual de extração mais elevado na fração residual seguida pela fração ligada a matéria orgânica, a qual obteve maior porcentagem na amostra inferior. A preferência pelo Cu pelas frações residuais e ligada a matéria orgânica são comumente encontradas em sedimentos (TESSIER et al., 1979).

O Fe apresentou um percentual elevado nas frações residual e ligada à óxi-hidróxido de Fe e Mn e em menor porcentagem a fração ligada à carbonatos, demonstrando potencial liberação do metal. Como o Ferro é utilizado para a redução do chumbo do sulfato de chumbo presente nas baterias descarregadas, era esperado uma grande concentração deste na forma de óxidos e hidróxidos. O Mn, semelhante ao Fe, obteve seu maior teor nas frações ligadas à carbonatos e a óxido de Fe e Mn.

O Níquel obteve maior percentual para as amostras inferior e central na fração residual, já na amostra superior houve uma distribuição entre as frações ligadas à óxi-hidróxidos de Fe e Mn e ligadas à carbonatos e uma pequena porção ligada a fração carbonatos.

O Chumbo obteve predominância a fração ligada a carbonatos, verificando um alto grau de contaminação do meio por este através de uma diminuição do pH. O Zn teve preferência pela fração residual, ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn nas

amostras inferior e central. Já para amostra superior sua distribuição foi quase uniforme quanto as frações ligadas à matéria orgânica, ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn e ligada à carbonatos.

A figura 19 apresenta um diagrama de solubilidade de metais em função do pH (potencial hidrogênico) e Eh (potencial redox). A solubilidade de íons de metais é um fator importante na avaliação do comportamento de longo prazo dos resíduos. Assim, é importante compreender os processos que controlam a solubilidade dos mesmos.

Esses diagramas são práticos e úteis para a compreensão do comportamento geoquímico dos elementos. Neles estão presentes a espécie dominante aquosa e fases sólidas estáveis no plano definido pelos eixos Eh e pH. De modo geral pode-se observar que em condições oxidantes ($Eh > 0$) e soluções ácidas ($pH < 7$) maior será a solubilidade dos metais.

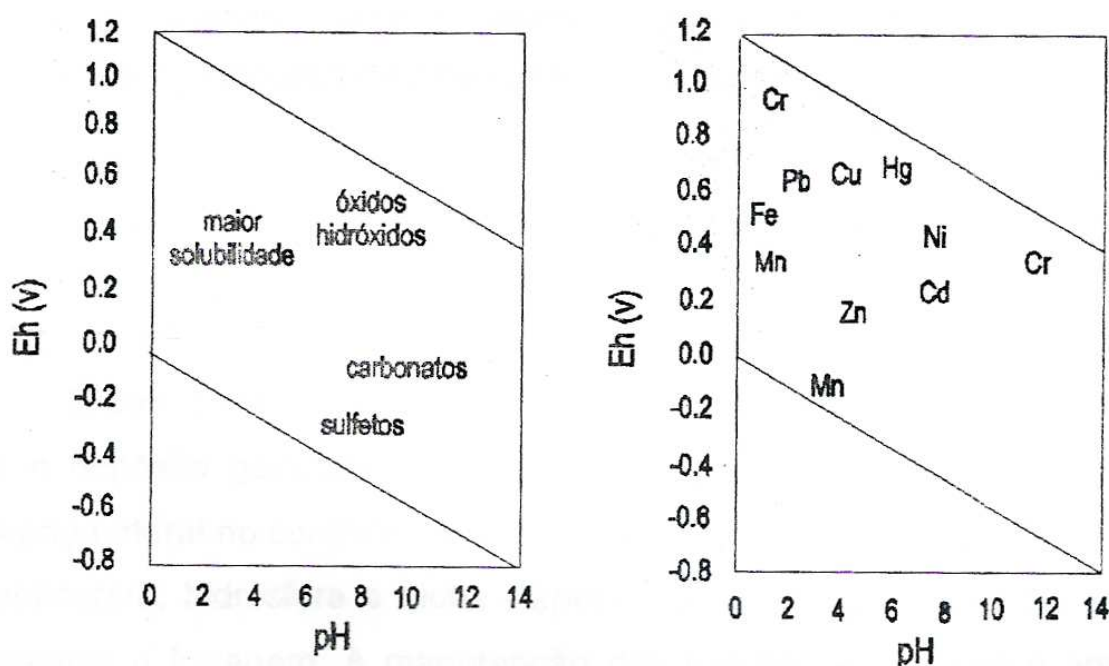


Figura 19 - Solubilidade de acordo com pH e Eh (Salomons et al., 1995)

Os diagramas de Eh-pH também são conhecidos como diagramas de Pourbaix. Os diagramas de Pourbaix, desenvolvidos por Marcel Pourbaix, mostram as áreas de estabilidade termodinâmica das diferentes espécies em uma solução aquosa. O tipo mais simples destes diagramas baseia-se em um sistema químico constituído por um elemento e uma solução aquosa, por exemplo, o sistema MnH_2O .

O sistema pode conter vários tipos de espécies, tais como íons dissolvidos, óxidos, hidróxidos, etc.

Estes diagramas (diagramas de Pourbaix) demonstram como pode um elemento se comportar em diversas condições de pH e Eh, podendo ser utilizado para a avaliação da espécies químicas dos elementos citados.

Cromo

A predominância do elemento Cr na fração 05 (cerca de 99 %) pode ser explicada observando-se o diagrama de Pourbaix para o Cromo (TAKENO N., 2005) da Figura 20.

O elemento Cr somente se dissolve em meios fortemente ácidos e fortemente alcalinos. Há uma zona de formação de óxidos (Cr_2O_3), o qual é muito estável e mesmo em condições redutoras ($\text{Eh} < 0$) custa a se dissolver. Em soluções neutras e alcalinas e potenciais oxidantes ($\text{Eh} > 0$) há a dissolução desse óxido formando íons cromo hexavalentes (HCrO_4^- e CrO_4^{2-}).

Na presença de soluções ácidas (pH < 7) e potenciais redutores ($\text{Eh} < 0$) íons de Cr^{2+} podem ser encontrados; e em presença de soluções ácidas e potenciais oxidantes ($\text{Eh} > 0$) íons de Cr^{3+} são formados.

A dissolução completa de Cr na fração 05 deve-se a esta ser extremamente ácida e oxidante onde podem ser encontrados íons de Cr^{3+} .

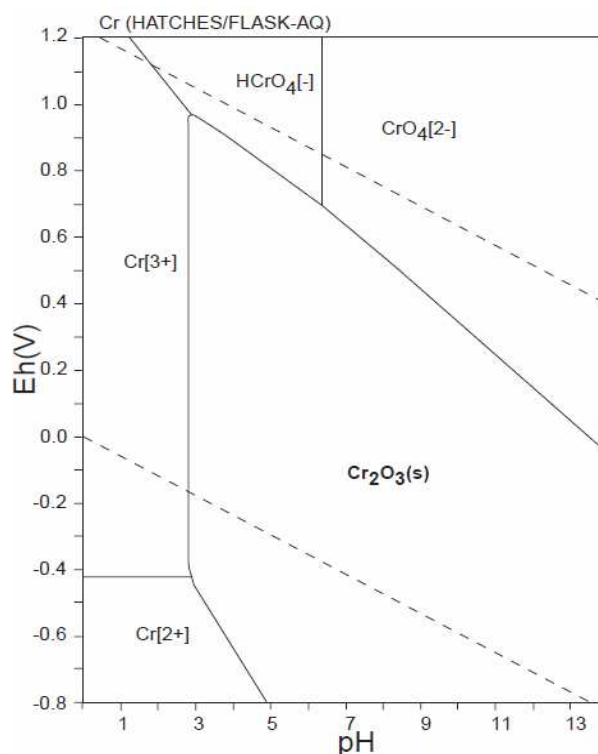


Figura 20 – Diagrama de Pourbaix do sistema Cr-O-H (2). $\Sigma\text{Cu} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

Cobre

O Cu apresentou um percentual de extração mais elevado na fração 05 (residual) para as amostras central e superior e pela fração 04 (ligada a matéria orgânica) para a amostra inferior.

A predominância do elemento Cu pelas frações 05 (residual) e 04 (ligada a matéria orgânica) são comumente encontradas em solos e sedimentos (TESSIER et al., 1979). Segundo o diagrama de Pourbaix (figura 21) haverá a presença de íons Cu (I) e (II) em soluções ácidas ou básicas que contenham oxidantes.

Em soluções extremamente alcalinas ($\text{pH} > 12$) com potenciais acima de -0,4V há a formação do íon complexo $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. Íons Cu^{1+} são pouco solúveis; a presença de íons Cu^{1+} em solução somente é possível em potenciais entre -0,52 V à 0,1V, demonstrando também certa instabilidade; em potenciais oxidantes ($E_h > 0$) há a formação de íons Cu^{2+} . Nas frações 04 e 05 utilizamos reagentes com grande poder oxidante que irão liberar íons Cu^{2+} em solução.

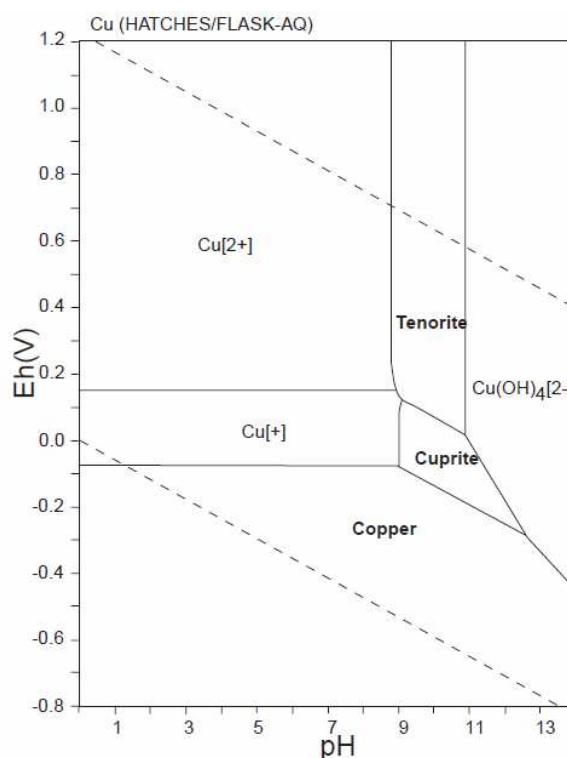


Figura 21 – Diagrama de Pourbaix do sistema Cu-O-H (2). $\Sigma\text{Cr} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa. (TAKENO N., 2005).

Ferro

O Fe apresentou um percentual elevado nas frações 05 (residual) e 03 (ligada à óxi-hidróxido de Fe e Mn) e em menor percentagem a fração 02 (ligada à carbonatos), demonstrando potencial liberação do metal. O diagrama de Pourbaix (figura 22) mostra que em potenciais baixos íons Fe^{2+} encontram-se solúveis. Em outra situação, com potenciais mais altos e pH ácido, os íons Fe^{3+} apresenta-se solúvel.

Em pH 8,0 (fração 01) $\text{Fe}_{(s)}$ se encontra estável, na forma de hematita; ao diminuir o pH (fração 02) há a dissolução do metal na solução, presença de íons Fe^{2+} . Em potenciais redutores e com a diminuição do pH há uma favorável dissolução do metal, assim como na fração 03. Aumentando o potencial (condições oxidantes), como na fração 05, a dissolução do metal ocorre com maior intensidade, na forma de íons Fe^{3+} .

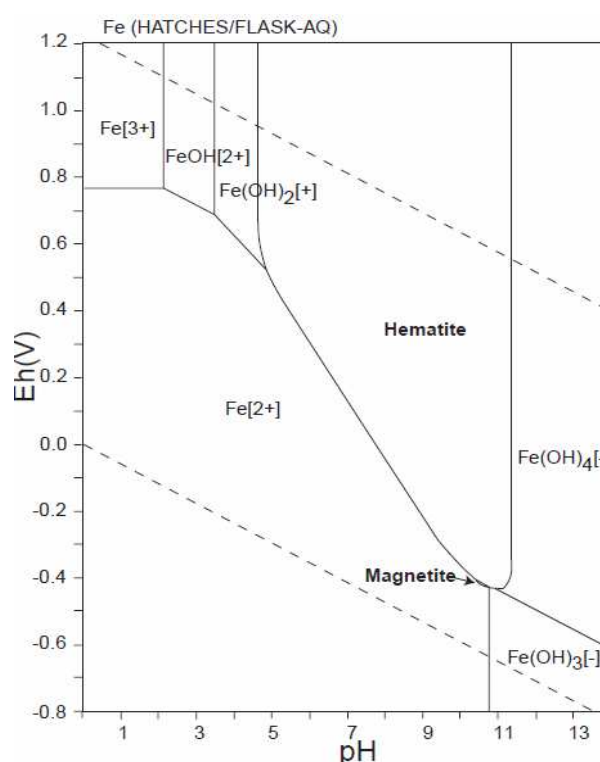


Figura 22 – Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-O-H (2). $\Sigma\text{Fe} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

Manganês

Obteve-se maior concentração para o elemento Mn nas frações 03 (ligada à oxi-hidróxidos de Fe e Mn), 02 (carbonatos), 05 (residual), e 04 (matéria orgânica),

respectivamente. De acordo com o diagrama de Pourbaix para o Mn (Figura 23), em pH básico, este se encontra na forma de óxidos e hidróxidos sólidos. Em potenciais abaixo de -1,2V o Mn se encontra no estado sólido.

Em pH alcalino e potenciais oxidantes há a dissolução desses óxidos e hidróxidos com a formação de íons permanganato (MnO_4^{1-}). A formação de íons Mn^{2+} ocorre com a diminuição do pH (fração 02) e o aumento do potencial oxidante (conforme ocorre nas frações 03, 04 e 05, respectivamente).

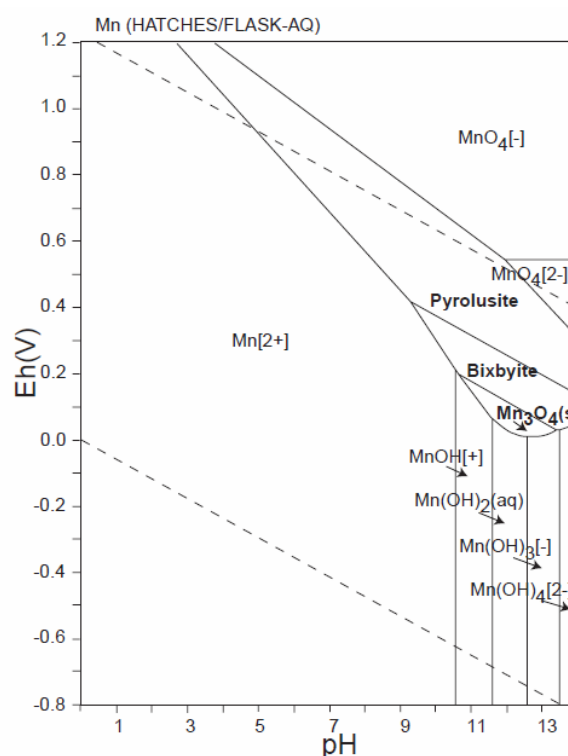


Figura 23 – Diagrama de Pourbaix do sistema Mn-O-H (2). $\Sigma\text{Mn} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

Níquel

O Níquel obteve maior percentual para as amostras inferior e central na fração 05 (residual), já na amostra superior houve uma distribuição entre as frações 03 (ligadas à óxi-hidróxidos de Fe e Mn) e uma pequena porção a fração 02 (carbonatos). De acordo com o diagrama de Pourbaix para o Ni (Figura 24), em pH básico, ele se encontra na forma de hidróxidos sólidos.

O níquel é solubilizado em $\text{pH} < 7$; em potenciais oxidantes é solubilizado em quaisquer valores de pH. Devido a solubilização da fração 05 ocorrer com reagentes

de grande poder oxidante, nesta fração a dissolução do Ni ocorreu com maior veemência.

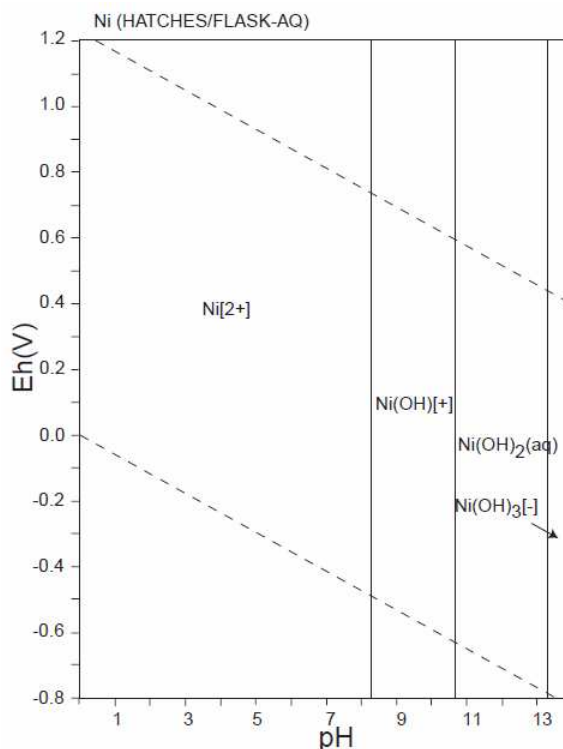


Figura 24 – Diagrama de Pourbaix do sistema Ni-O-H (2). $\Sigma Ni = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

Chumbo

O Chumbo obteve predominância pela fração 02 (carbonatos) obtendo percentagens de 80 a 90%. Observa-se isto analisando o diagrama de Pourbaix da Figura 25.

O Pb(s) é estável na presença de soluções alcalinas e neutras, livre de agentes oxidantes. Em soluções alcalinas e potenciais oxidantes há a formação de $Pb(OH)_4$. Em potenciais maiores que -0,4V e $pH < 5,0$, há a formação de íons Pb^{2+} .

A diminuição do pH do meio para valores próximos a 5,0 (fração 02) causou a dissolução de cerca de 90% desse metal. O qual pode ser recuperado depois por processos de eletrodeposição. Como o metal foi quase totalmente dissolvido na fração 02, os teores encontrados nas próximas frações não foram tão significantes, visto que o mesmo já fora extraído.

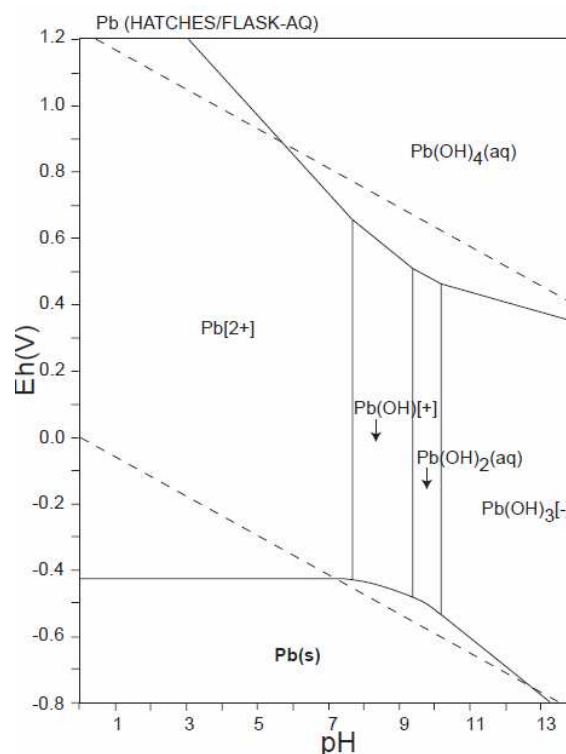


Figura 25 – Diagrama de Pourbaix do sistema Pb-O-H (2). $\Sigma\text{Pb} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

Zinco

O Zn obteve predominância pela fração 05 (residual), 03 (ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn) nas amostras inferior e central. Já para amostra superior sua distribuição foi quase uniforme quanto as frações ligadas à 04 (matéria orgânica), 03 (ligada à óxi-hidróxidos de Fe e Mn) e 02 (ligada à carbonatos).

De acordo com o diagrama de Pourbaix para o Zn (Figura 26), em pH básico, o Zn se encontra na forma de hidróxidos. Em soluções muito alcalinas ou muito ácidas há a dissolução desse hidróxido com a formação do íon Zn^{2+} . Com a diminuição do pH ($\text{pH} < 8,0$) e em condições oxidantes ($E_h > 0$), há a formação de íons Zn^{2+} . Devido a estas propriedades, a dissolução de Zn ocorreu com maior veemência na fração 03 e 05.

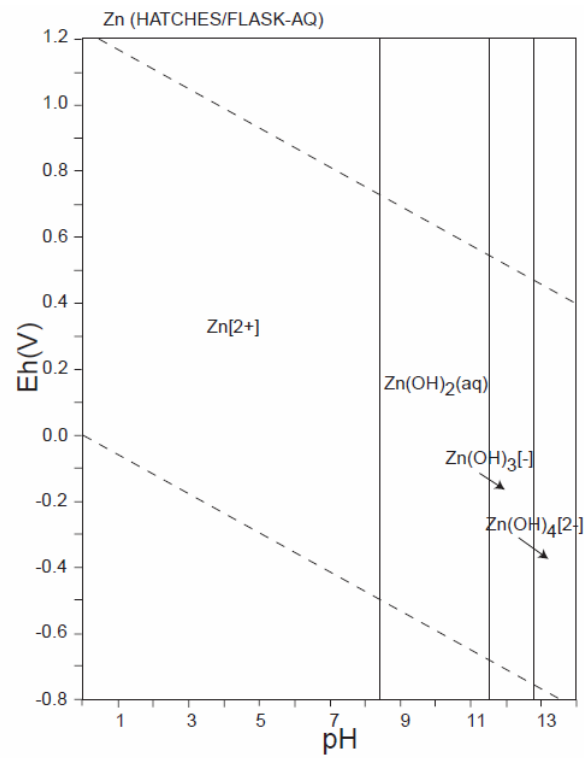


Figura 26 – Diagrama de Pourbaix do sistema Ni-O-H (2). $\Sigma\text{Zn} = 10^{-10}$, 298.15K, 10^5 Pa (TAKENO N., 2005).

CONCLUSÕES

Por meio da fluorescência de raios x determinou-se os elementos presentes nas amostras inferior, central e superior: ferro, silício, enxofre, alumínio, cálcio, chumbo e zinco totalizaram 97 % em massa dos elementos presentes nas escórias; e bário, manganês, titânio, potássio, cromo, rádio, estanho, cobre, zircônio, estrôncio, vanádio e iodo em proporções menores obtendo diferenças entre as amostras somente em elementos de menor concentração. Alguns elementos que poderiam estar presentes, como As, que são impurezas do minério de chumbo, podem ter sido perdidas por volatilização durante a redução do chumbo, e outros elementos podem não ter sido detectados pela técnica de análise.

Na escória inferior foi encontrada uma maior variedade de metais, enquanto que na escória superior foi encontrada uma maior quantidade. O processo de reciclagem de baterias de chumbo que gerou este resíduo na empresa está perdendo muito chumbo na escória quando comparado a análise de amostras de outros trabalhos.

Pela difração de raios x obteve-se a confirmação destes elementos associados, formando compostos. A fayalita demonstrou ser a forma predominante do ferro nas amostras inferior e central, pela presença do pico de maior intensidade. Já na amostra superior, sulfeto de chumbo e sulfeto de ferro são as formas predominantes, mas também há a presença de fayalita. A sobreposição dos picos dificulta a visualização das fases, portanto não é correto afirmar que algumas das fases não possam estar presentes em outras partes da escória. Podem estar presentes, porém em menor concentração.

A avaliação da mobilização e biodisponibilidade dos metais a partir do método de Tessier e a comparação com os VMP do CONAMA 357 demonstra os riscos potenciais desses metais. A fração 01 (troçável) apresentou baixos teores para os metais analisados. Porém, para o chumbo, mesmo tendo pequenas concentrações, estas estão acima do permitido pela legislação. Com a análise da fração 02 (carbonatos), demonstra-se que o contato desta escória com soluções que apresente condições de pH 5,0 ou próximas a este (como a chuva, por exemplo) liberaria 90 % do Pb presente; nesta fração somente os valores de Cr e Cu estão abaixo do VMP pelo CONAMA 357. As concentrações de Fe, Mn, Ni, Pb, Zn ultrapassaram os valores permitidos. A fração 03 (ligada à óxi-hidróxidos de Fe e

Mn), fração liberada em ambientes redutores, obteve valores relevantes para Fe, Mn e Ni. Mas, assim como a fração anterior, somente Cr e Cu obtiveram valores abaixo do permitido pela legislação. A fração 04 (ligada a M.O.), fração lixiviada em condições oxidantes, é a fração onde o Cu está predominantemente, somente Cr e Ni estão com valores abaixo do VMP pelo CONAMA 357, Cu, Fe, Mn Pb e Zn, apesar de em concentrações menores, ainda estão acima do valor permitido. A fração 05 (residual), fração mais estável e, portanto mais difícil de ser liberado, esta predominantemente o Cr, seguido de Cu, Ni, Fe, Zn, Mn e Pb.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos Sólidos - classificação, Rio de Janeiro, 2004.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS E TÉCNICAS. **NBR 7039**: Pilhas e acumuladores elétricos, Rio de Janeiro, 1987.

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soils**. London: Blackie A e P, 1995. 368p.

ANDRADE, J. F. de; **Gestão ambiental para implementação da reciclagem de baterias automotivas, controle das recicladoras de chumbo e de suas áreas potencialmente contaminadas**. 2001. Disponível em: <http://www.mp.ba.gov.br>

ATSDR, **Toxicological Profile for Lead** August 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. Acesso 01.09.2009

ATSDR, **Toxicological Profile of Arsenic** August 2007. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. Acesso em: 12.12.09

ATSDR, **Toxicological Profile of Cadmium** September 2008. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp2.pdf>. Acesso em: 12.12.09

ATSDR, **Toxicological Profile of Copper** September 2004. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp132.pdf>. Acesso em: 12.12.09

ATSDR, **Toxicological Profile for manganese** September 2008. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp13.html>. Acesso 01.09.2009

ATSDR, **Toxicological Profile of Mercury**. March 1999. Disponível em: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp46.pdf>. Acesso em 12.12.09

BAIRD, C. **Química Ambiental**. Metais pesados tóxicos. 2ª. Ed. Porto Alegre: Bookman. 2002.

BASEL CONVENTION. **Technical Guidelines for the Environmentally Sound Management of Waste Lead-acid Batteries**. Basel Convention series/SBC No. 2003/9

BANERJEE, A.D.K. **Heavy metal levels and solid phase speciation in street dusts of Delhi, India**. Environmental Pollution, v.123, p.95-105, 2003

BOCCHI, N.; FERRACIN, L. C. ; BIAGGIO, S. R.; **Pilhas e baterias: Funcionamento e impacto ambiental**. Química Nova na Escola, nº 11, pág 2- 10, 2000.

BORGES, D.L.G.; CURTIUS, A.J.; WELZ, B.; HEITMANN, U. **Fundamentos da Espectroscopia de Absorção atômica de alta resolução com fonte contínua**. Revista Analytica no. 18 – 2005 p. 58-67.

BOSSO, S.T.; ENZWEILER, J. **Ensaios para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão** *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 2, 394-400, 2008

BRASIL. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Relatório técnico 66: Perfil do chumbo**. Brasília: 2009.

BRASIL/DNPM. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico 2009: Setor metalúrgico**. Brasília: 2009.

BRASIL/DNPM. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Sinopse 2009: Mineração e Transformação Mineral**. Brasília: 2009.

BRASIL/DNPM. MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Sumário Mineral 2009** Brasília: 2010

BURGESS, W.A. **Recognition of health hazards in industry: a review of materials and processes**. 2. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 537 p.

CEMPRE. Compromisso empresarial para a reciclagem. **Bateria de chumbo ácido**. Disponível em: http://www.cempre.org.br/fichas_tecnicas.php?lnk=ft_bateria_chumbo_acido.php. Acesso em 09.08.2009

CHEN, T.T., DUTRIZAC, J. E.; **The mineralogical characterization of lead-acid battery paste**. *Hydrometallurgy*, v. 40; n.1, p. 223-225, 1996.

COSTA, S. **Metais pesados (Pb, Mn e Zn) em áreas de mineração de carvão a céu aberto reabilitadas**: concentração em plantas utilizadas como forrageiras pelo gado bovino. Criciúma, SC: UNESC. 2005

COX, P. A., 1997, **The elements on heart**. Oxford University Press. p.105-208. Oxford.

CULLITY, B.D. **Elements of X ray diffraction**. 2ª. ed. Addison-Wesley Publishing Company, INC. 1975 p. 91

DUARTE, R. S. **Avaliação de metais pesados : Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Zinco (Zn) e Níquel (Ni) em cabelos humanos**. OMNIA SAÚDE, ed. I, 2004.

GUNTHER, W.M.R., **Contaminação ambiental por disposição inadequada de resíduos industriais contendo metais pesados: estudo de caso**. Tese (doutorado) – Faculdade de Saúde Pública. Universidade de São Paulo. São Paulo. 1998

ICZ. Institutos de metais não ferrosos. Disponível em: <http://www.icz.org.br> Acesso em 01.10.2010

IARC. **Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Inorganic and Organic Lead Compounds**. Volume 87 (2006)

ESTEVEES, F.A. **Fundamentos de Limnologia**. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 1998.

FRACALANZA, H. **Coleta e Reciclagem de baterias de chumbo: problemas ambientais e perspectivas**. São Paulo, 2000. Seminário de reciclagem de Metais Não Ferrosos.

GUILHERME, L. R. G. ; MARCHI, G. . **Elemento-traço: os metais pesados no solo**. DBO Agrotecnologia, São Paulo, v. 2, n. 5, p. 20-21, 2005.

GUPTA, C.K.; **Chemical Metallurgy: Princyple and practice. Eletrometallurgy**, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA, 668, 2003

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5a ed. Rio de Janeiro, LTC; 2001.

HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G. **Inorganic Chemistry**. 2a ed. New York: Pearson Education Limited, 2005.

ILZSG - International Lead Zinc Study Group, Statistic Lead and Zinc, 2003. Disponível em: <http://www.ilzsg.org/static/enduses.aspx?from=3> Acesso em 09.09.2010

JARDIM, W. F.; FADINI, P.F. **Is the Negro river Basin amazon impacted by naturally occurring mercury?** The Sciense of the Total Environment, vol 275 p. 71-83, 2001.

JENKINS, R. **X-Ray fluorescence spectrometry** . 2ª ed. New York: Jonh MWiley & Sons. Inc. 1999

LEFFA, D. D. ; ANDRADE, V. M. . **Potencial genotóxico de metais em áreas mineradas de carvão**. Revista Pesquisa e Extensão em Saúde (UNESC)^{JCR}, v. 4, p. 1-16, 2008.

KREUSCH, M. A., **Avaliação com proposta de melhoria do processo industrial da reciclagem de chumbo e indicação de aplicabilidade para a escória gerada**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná –Curitiba - 2005.

LEPERA, J. S. .**Chumbo:determinação do chumbo no sangue por espectrofotometria de absorção atômica**. In: Regina Lucia de Moraes Moreau e Maria Elisa Pereira Bastos de Siqueira. (Org.). Toxicologia Analítica. 1 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2008, v. 1, p. 232-238.

LIMA, I.V PEDROZO, M.F.M. **Ecotoxicologia do ferro e seus compostos**. CRA, Salvador, Bahia. 2001

LIMA, M. C.; GIACOMELLI, M. B. O.; STUPP, V.; ROBERGE, F. D. **Especiação de cobre e chumbo em sedimento do rio Tubarão (SC) pelo método de Tessier**. Química Nova, vol. 24, no. 6, 2001

LISBOA, M. e ROCHA, S. **Chumbo grosso: o caso das Baterias Moura**. São Paulo, Greenpeace e Aspan, 1997.

MACHADO, I. P., **Avaliação Ambiental do Processo de Reciclagem de Chumbo**. 2002. 144 f. Dissertação (Mestrado de Engenharia Mecânica) - Unicamp, São Paulo, 2002.

MALISHEV, A.; NIKOLAIV, G.; SHUVALOV, Y. **Tecnologia dos Metais**. Produção de metais não ferrosos. São Paulo;. Editora Mestre Jou. Pág. 42.

MAVROPOULOS, E. **A hidroxiapatita como absorvedor de metais**. [Mestrado] Fundação Oswaldo Cruz, Escola Nacional de Saúde Pública; 1999.

MATTIAZZO-PREZZOTO, M.E., **Comportamento de cobre, cádmio, crômio, níquel e zinco adicionados a solos em clima tropical em diferentes valores de pH**. 197p. Tese (Livre docência) – Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Universidade de São Paulo. Piracicaba. 1994

MAZZUCO, K.T.M. **Uso da Canavalia ensiformis como fitorremediador de solos contaminados por chumbo**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis 2008

McGRATH, S.P., SMITH, S. Nickel. In: ALLOWAY. B.J. **Heavy metals in soils**. New York: John Wiley, 1990. p.125-50.

MENDES, W. **Análise qualitativa da composição de escórias siderúrgicas pelos métodos de espectroscopia e difração de raios x**. Dissertação de mestrado. UNICAMP. Campinas – 1999.

MINERALOGY DATABASE. Banco de dados disponível em: <http://webmineral.com/index.shtml> Acesso em: 10.10.2010

MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J.C.; **Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde**. Rev. Panam. Saúde Publica/Pan Am J Public Health 15(2), 2004.

NEEDLEMAN, H. 2004. **Lead Poisoning**. Annu. Rev. Med. 55:209-22.

NRIAGU, J.O. **Saturnine gout among Roman aristocrats. Did lead poisoning contribute to the fall of the Empire?** N. Engl. J. Med. 308:660-663, 1983.

OGA, S. – **Fundamentos de Toxicologia**. Ed. São Paulo Ltda Athenen, São Paulo, 1996.

O'NEIL, P., 1994, **Major elements in the earth's crust – Iron**. *Environmental chemistry*. 2 ed. Chapman e Hall., Cap.09, p.151-158. New York.

PAOLIELLO, M.M.B.; CHASIN, A.A.M.; **Ecotoxicologia do chumbo e seus compostos**. CRA, Salvador, Bahia. 2001

QUEVAUVILER, P.; MAIER, E.A.; GRIEPINK, B. **Quality assurance for environmental analysis**. Elsevier, Amsterdam, 1995.

RATH,S.; TRIVELIN, L. A. ; JESÚS, M. N. ; TOMAZELA, D. ; CALVO, P. M. ; TEMPONE, A.G. ; ANDRADE JUNIOR, H. F. de . **Antimoniais empregados na medicina: estado da arte**. Química Nova, v. 26, n. 4, p. 550-555, 2003.

Resolução CONAMA 401 de 05 de novembro de 2008.

ROCHA, A.J.D. **Perfil analítico do chumbo**. Rio de Janeiro: DNPM, p. 01-04. 1973.

RUSSEL, John B. **Química Geral**. São Paulo: McGraw-Hill do Brasil, 1981. p. 585-759.

SADAO, M.; **Intoxicação por chumbo**. Revista de Oxidologia * Jan/Fev/Mar 2002. pág. 37-42.

SALOMONE, R.; MONDELLO, F.; LANUZZA, F.; MICALI, F. Environmental Management Vol. 35, No. 2, pp. 206–219

SANTOS, E.P. dos; **Determinação de espécies de arsênio, antimônio e chumbo em antimoniato de meglumina por espectroscopia de absorção atômica após a extração por fase sólida**. Tese de doutorado. Universidade Federal de Santa maria RS- 2006

SASAI, R.; KUBO, H.; KAMYIA, M.; ITOH, H. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 4159–4164

SBRT. SERVIÇO BRASILEIRO DE RESPOSTAS TÉCNICAS – SBRT. **Reciclagem da Bateria de Chumbo**, 2006. Disponível em: <http://www.sbrt.ibict.br/> . Acesso em 10.12.2009

SIENKO, M.J., PLANE, R. A., **Elementos de transição II**. Química. 5 ed. Nacional. cap. 21, p. 436-454. São Paulo. 1977

SILVA, B.C.E.; Balanço Mineral Brasileiro, Departamento Nacional de Produção Mineral – DNPM, 2001. Disponível em <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001/chumbo.pdf> . Acesso em: 10.10.2010.

SILVA, C. S.; PEDROZO, M. F. **Ecotoxicologia do cromo e seus compostos**. Série Cadernos de Referência Ambiental. Centro de Recursos Ambientais – CRA (Ed). Vol.5, Salvador. 2001

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5 ed.; Porto Alegre: Editora. Bookman-SBQ, 2002.

STEPHAN, M.C. **Avaliação dos níveis de contaminação por metais pesados em amostras de sedimentos da região estuarina de Santos e Cubatão – SP**.

Dissertação (Mestrado em Saude Coletiva). Universidade Catolica de Santos. P. 2007

SUNDERMAN JUNIOR, F.W. ***Mechanisms of nickel carcinogenesis***. *Scand. J. Work Environ. &Health*, v.15, p.1-12, 1989.

TAKENO N. ***Atlas of Eh-pH diagrams***. Intercomparison of thermodynamic databases. Geological Survey of Japan Open File Report No. 419. (2005)

TESSIER, A.; CAMPBELL, P. G. C.; BISSON, M.; ***Anal. Chem.*** **1979**, 51, 844.

USEPA, ***Locating and Estimating Air Emissions from Sources pf Lead the Compounds***. EPA-454/R-98-006, 1998.

VEST, H. ***Fundamentals of the Recyclingof Lead- Acid Batteries***, Environmental Management Vol. 35, No. 2, pp. 206–219.

VOGEL, A. I. ***Química Analítica Quantitativa***. 6ª ed.; Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 462.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. ***Environmetal health criteria 165 – Lead – Environmetal aspects*** . Genebra, 1995.

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. ***Environmental health criteria 200 – Copper- Environmetal aspects***. Geneva. 1998

WHO - WORLD HEALTH ORGANIZATION. ***Environmental health criteria 61 - Chromium***. Geneva, 1988.

WRIGHT, J. ***Environmental chemistry***; Heavy metals and lithosphere pollution New York: Taylor & Francis Group 207- 2003.

ANEXO

CAPITULO IV – CONAMA 357.2005

DAS CONDICICOES E PADROES DE LANCAMENTO DE EFLUENTES

Art. 24. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderao ser lancados, direta ou indiretamente, nos corpos de agua, apos o devido tratamento e desde que obedecam as condicoes, padrões e exigencias dispostos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis.

Parágrafo unico. O órgão ambiental competente poderá, a qualquer momento:

I - acrescentar outras condições e padrões, ou torná-los mais restritivos, tendo em vista as condições locais, mediante fundamentação técnica; e

II - exigir a melhor tecnologia disponível para o tratamento dos efluentes, compatível com as condições do respectivo curso de água superficial, mediante fundamentação técnica.

Art. 25. É vedado o lançamento e a autorização de lançamento de efluentes em desacordo com as condições e padrões estabelecidos nesta Resolução.

Parágrafo único. O órgão ambiental competente poderá, excepcionalmente, autorizar o lançamento de efluente acima das condições e padrões estabelecidos no art. 34, desta Resolucao, desde que observados os seguintes requisitos:

I - comprovação de relevante interesse público, devidamente motivado;

II - atendimento ao enquadramento e as metas intermediárias e finais, progressivas e obrigatórias;

III - realização de Estudo de Impacto Ambiental-EIA, as expensas do empreendedor responsável pelo lançamento;

IV - estabelecimento de tratamento e exigências para este lançamento; e

V - fixação de prazo máximo para o lançamento excepcional.

Art. 26. Os órgãos ambientais federal, estaduais e municipais, no âmbito de sua competência, deverão, por meio de norma específica ou no licenciamento da

atividade ou empreendimento, estabelecer a carga poluidora máxima para o lançamento de substâncias passíveis de estarem presentes ou serem formadas nos processos produtivos, listadas ou não no art. 34, desta Resolução, de modo a não comprometer as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final, estabelecidas pelo enquadramento para o corpo de água.

§ 1º No caso de empreendimento de significativo impacto, o órgão ambiental competente exigirá, nos processos de licenciamento ou de sua renovação, a apresentação de estudo de capacidade de suporte de carga do corpo de água receptor.

§ 2º O estudo de capacidade de suporte deve considerar, no mínimo, a diferença entre os padrões estabelecidos pela classe e as concentrações existentes no trecho desde a montante, estimando a concentração após a zona de mistura.

§ 3º Sob pena de nulidade da licença expedida, o empreendedor, no processo de licenciamento, informará ao órgão ambiental as substâncias, entre aquelas previstas nesta Resolução para padrões de qualidade de água, que poderão estar contidas no seu efluente.

§ 4º O disposto no § 1º aplica-se também as substâncias não contempladas nesta Resolução, exceto se o empreendedor não tinha condições de saber de sua existência nos seus efluentes.

Art. 27. É vedado, nos efluentes, o lançamento dos Poluentes Orgânicos Persistentes-POPs mencionados na Convenção de Estocolmo, ratificada pelo Decreto Legislativo no 204, de 7 de maio de 2004.

Parágrafo único. Nos processos onde possa ocorrer a formação de dioxinas e furanos deverá ser utilizada a melhor tecnologia disponível para a sua redução, até a completa eliminação.

Art. 28. Os efluentes não poderão conferir ao corpo de água características em desacordo com as metas obrigatórias progressivas, intermediárias e final, do seu enquadramento.

§ 1º As metas obrigatórias serão estabelecidas mediante parâmetros.

§ 2o Para os parâmetros não incluídos nas metas obrigatórias, os padrões de qualidade a serem obedecidos são os que constam na classe na qual o corpo receptor estiver enquadrado.

§ 3o Na ausência de metas intermediárias progressivas obrigatórias, devem ser obedecidos os padrões de qualidade da classe em que o corpo receptor estiver enquadrado.

Art. 29. A disposição de efluentes no solo, mesmo tratados, não poderá causar poluição ou contaminação das águas.

Art. 30. No controle das condições de lançamento, é vedada, para fins de diluição antes do seu lançamento, a mistura de efluentes com águas de melhor qualidade, tais como as águas de abastecimento, do mar e de sistemas abertos de refrigeração sem recirculação.

Art. 31. Na hipótese de fonte de poluição geradora de diferentes efluentes ou lançamentos individualizados, os limites constantes desta Resolução aplicar-se-ão a cada um deles ou ao conjunto após a mistura, a critério do órgão ambiental competente.

Art. 32. Nas águas de classe especial e vedado o lançamento de efluentes ou disposição de resíduos domésticos, agropecuários, de aquicultura, industriais e de quaisquer outras fontes poluentes, mesmo que tratados.

§ 1o Nas demais classes de água, o lançamento de efluentes deverá, simultaneamente:

I - atender as condições e padrões de lançamento de efluentes;

II - não ocasionar a ultrapassagem das condições e padrões de qualidade de água, estabelecidos para as respectivas classes, nas condições da vazão de referência; e

III - atender a outras exigências aplicáveis.

§ 2o No corpo de água em processo de recuperação, o lançamento de efluentes observará as metas progressivas obrigatórias, intermediárias e final.

Art. 33. Na zona de mistura de efluentes, o órgão ambiental competente poderá autorizar, levando em conta o tipo de substância, valores em desacordo com os estabelecidos para a respectiva classe de enquadramento, desde que não comprometam os usos previstos para o corpo de água.

Parágrafo único. A extensão e as concentrações de substâncias na zona de mistura deverão ser objeto de estudo, nos termos determinados pelo órgão ambiental competente, as expensas do empreendedor responsável pelo lançamento.

Art. 34. Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedecam as condições e padrões previstos neste artigo, resguardadas outras exigências cabíveis:

§ 1º O efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos no corpo receptor, de acordo com os critérios de toxicidade estabelecidos pelo órgão ambiental competente.

§ 2º Os critérios de toxicidade previstos no § 1º devem se basear em resultados de ensaios ecotoxicológicos padronizados, utilizando organismos aquáticos, e realizados no efluente.

§ 3º Nos corpos de água em que as condições e padrões de qualidade previstos nesta Resolução não incluam restrições de toxicidade a organismos aquáticos, não se aplicam os parágrafos anteriores.

§ 4º Condições de lançamento de efluentes:

I - pH entre 5 a 9;

II - temperatura: inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não devesse exceder a 3°C na zona de mistura;

III - materiais sedimentáveis: até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. Para o lançamento em lagos e lagoas, cuja velocidade de circulação seja praticamente nula, os materiais sedimentáveis deverão estar virtualmente ausentes;

IV - regime de lançamento com vazão máxima de até 1,5 vezes a vazão média do período de atividade diária do agente poluidor, exceto nos casos permitidos pela autoridade competente;

V - óleos e graxas:

1 - óleos minerais: até 20mg/L;

2- óleos vegetais e gorduras animais: até 50mg/L; e

VI - ausência de materiais flutuantes.

§ 5o Padrões de lançamento de efluentes:

TABELA X - LANÇAMENTO DE EFLUENTES	
PADRÕES	
PARÂMETROS INORGÂNICOS	VALOR MÁXIMO
Arsênio total	0,5 mg/L As
Bário total	5,0 mg/L Ba
Boro total	5,0 mg/L B
Cádmio total	0,2 mg/L Cd
Chumbo total	0,5 mg/L Pb
Cianeto total	0,2 mg/L CN
Cobre dissolvido	1,0 mg/L Cu
Cromo total	0,5 mg/L Cr
Estanho total	4,0 mg/L Sn
Ferro dissolvido	15,0 mg/L Fe
Fluoreto total	10,0 mg/L F
Manganês dissolvido	1,0 mg/L Mn
Mercurio total	0,01 mg/L Hg
Níquel total	2,0 mg/L Ni
Nitrogênio amoniacal total	20,0 mg/L N
Prata total	0,1 mg/L Ag
Selenio total	0,30 mg/L Se

Sulfeto	1,0 mg/L S
Zinco total	5,0 mg/L Zn
PARÂMETROS ORGÂNICOS VALOR MÁXIMO	
Clorofórmio	1,0 mg/L
Dicloroetano	1,0 mg/L
Fenóis totais (substâncias que reagem com 4-aminoantipirina)	0,5 mg/L C ₆ H ₅ OH
Tetracloroeto de Carbono	1,0 mg/L
Tricloroetano	1,0 mg/L

Art. 35. Sem prejuízo do disposto no inciso I, do § 1º do art. 24, desta Resolução, o órgão ambiental competente poderá, quando a vazão do corpo de água estiver abaixo da vazão de referência, estabelecer restrições e medidas adicionais, de caráter excepcional e temporário, aos lançamentos de efluentes que possam, dentre outras consequências:

- I - acarretar efeitos tóxicos agudos em organismos aquáticos; ou
- II - inviabilizar o abastecimento das populações.

Art. 36. Além dos requisitos previstos nesta Resolução e em outras normas aplicáveis, os efluentes provenientes de serviços de saúde e estabelecimentos nos quais haja despejos infectados com microorganismos patogênicos, só poderão ser lançados após tratamento especial.

Art. 37. Para o lançamento de efluentes tratados no leito seco de corpos de água intermitentes, o órgão ambiental competente definirá, ouvido o órgão gestor de recursos hídricos, condições especiais.