



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**



**ENGENHARIA DE MATERIAIS**

TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DE CHUMBO PROVENIENTE DE UM  
PROCESSO DE RECOZIMENTO DE ARAMES**

Mário Sérgio Lucas da Costa

Matrícula: 275672

Professor Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit

Coorientadora: MSc. Eng. Kellen Tebaldi da Cunha

PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 2022

Mário Sérgio Lucas da Costa

**Estudo da recuperação de chumbo proveniente de um processo de  
recozimento de arames**

Trabalho de Diplomação apresentado para o Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Hugo Marcelo Veit  
Coorientadora: MSc. Eng. Kellen Tebaldi da Cunha

Porto Alegre, setembro de 2022.

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de começar agradecendo aos meus pais, as primeiras pessoas que sempre confiaram em mim e me deram todo o suporte que estive aos seus alcances para que eu chegasse a essa etapa, devo a eles toda minha formação;

Agradecer ao professor Hugo, que, sempre muito solícito ao longo desses anos na universidade, me apoiou na condução deste trabalho, acreditou em meu potencial e me acolheu com todo seu carinho;

À minha colega, chefe e amiga, Kellen, por seu carinho diário, sua preocupação com minha evolução tanto pessoal como profissional e suas dicas valiosas ao longo desses meses de acompanhamento;

Aos meus amigos, que sempre estiveram comigo ao passar destes anos, sempre me apoiando, me lembrando de meus princípios, me compreendendo nos dias difíceis e me ajudando a celebrar as conquistas. Gostaria de agradecer especialmente ao Leonardo, Gabriel, Bernardo, Carlos e Maximiliano, que sempre se fizeram presentes quando precisei;

Agradecer à minha namorada, Amanda, por acreditar em mim, me incentivar todos os dias, e me fazer uma pessoa melhor sempre;

Por fim, gostaria de agradecer a todos que de alguma forma passaram por mim, acredito que estamos sempre em constante mudança e somos o resultado do impacto de cada um sobre nossas vidas.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1. <i>OBJETIVO GERAL .....</i>	13
2.2. <i>OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....</i>	13
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1. <i>ARAMES TREFILADOS.....</i>	14
3.1.1. <i>Descrição Geral do Processo de Trefilação .....</i>	14
3.1.2. <i>Tratamentos Térmicos em Arames Trefilados.....</i>	17
3.2. <i>GALVANIZAÇÃO E A CORROSÃO.....</i>	20
3.2.1. <i>Galvanização a quente.....</i>	21
3.2.2. <i>Etapas de uma linha contínua de galvanização de arames .....</i>	25
3.3. <i>RESÍDUOS E EFLUENTES .....</i>	28
3.3.1. <i>Resíduos Perigosos .....</i>	28
3.3.2. <i>O Chumbo .....</i>	29
3.3.3. <i>Os perigos do Chumbo.....</i>	33
3.4. <i>PROCESSAMENTO/RECUPERAÇÃO DE METAL EM SOLUÇÕES. 35</i>	
3.4.1. <i>Carvão Ativado.....</i>	36
3.4.2. <i>Precipitação de Chumbo .....</i>	38
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>40</b>
4.1. <i>COLETA DE AMOSTRAS.....</i>	40
4.2. <i>CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E SOLUÇÕES.....</i>	43
4.2.1. <i>Resíduos Sólidos - Lodo .....</i>	43
4.2.2. <i>Soluções Exauridas.....</i>	44
4.3. <i>TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO DE SOLUÇÕES EXAURIDAS .....</i>	45
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1. <i>CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E SOLUÇÃO.....</i>	48
5.1.1. <i>Lodo do Tanque de Resfriamento .....</i>	48
5.1.2. <i>Solução Exaurida do Tanque de Decapagem Química.....</i>	50
5.2. <i>RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DAS AMOSTRAS DA SOLUÇÃO EXAURIDA DO TANQUE DE DECAPAGEM.....</i>	53
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>59</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>60</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>61</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Consumo de produtos de aço no Brasil entre 2016-2020 .....	15
Figura 2 - Representação esquemática do processo de trefilação.....	16
Figura 3 - Proteção anódica do ferro .....	22
Figura 4 - Proteção catódica do ferro .....	23
Figura 5 - Etapas de uma linha de galvanização.....	28
Figura 6 - Rota Primária de Produção de Chumbo Metálico. ....	30
Figura 7 - Utilização de chumbo primário refinado. ....	32
Figura 8 - Diagrama de Pourbaix Chumbo-Água. ....	39
Figura 9 - Fluxograma do trabalho desenvolvido. ....	40
Figura 10 - Planta da Fábrica. ....	42
Figura 11 - Fluxograma testes realizados no projeto. ....	46
Figura 12 - Resultados da caracterização por difração de Raios-X. ....	49
Figura 13 - Resultado DRX do Precipitado da Solução Exaurida do Tanque de Decapagem Química.....	53
Figura 14 - Concentração de Pb em Solução nas Diversas Etapas do Trabalho. ....	55
Figura 15 - Fluxograma de Massas dos Processos de Filtragem.....	58

## LISTA DE IMAGENS

Imagem 1 - Microestruturas de uma liga metálica a) recozida e b) encruada. .	19
Imagem 2 - Cuba de Recozimento de Arames.....	26
Imagem 3 - Processo de Enchimento do Tanque de Decapagem Ácida. ....	27
Imagem 4 - Amostra do tanque de resfriamento. ....	41
Imagem 5 - Amostra da solução exaurida do tanque de decapagem. ....	43
Imagem 6 -FRX.....	44
Imagem 7 - ICP - OES. ....	45
Imagem 8 - Amostra de lodo retirada do tanque de resfriamento após seca em estufa. ....	49
Imagem 9 – Solução Retirada do Tanque de Decapagem.....	51
Imagem 10 - Soluções com seus Precipitados no Fundo. ....	56

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Capacidade de Adsorção de Íons Metálicos. ....	38
Tabela 2 - Resultados da Caracterização por Fluorescência de Raios-X. ....	48
Tabela 3 - Caracterização da Solução Exaurida do Tanque Decapagem Química. ....	51
Tabela 4 – Resultado de FRX para o Material Particulado Após Filtração da Solução .....	52
Tabela 5 - Resultados Obtidos Após Precipitação em pH 4,0.....	54
Tabela 6 - Resultados dos Testes da Etapa 3 (Adsorção em Carvão Ativado ou Precipitação em pH6).....	54
Tabela 7 - Produção de Arames na Linha de Galvanização entre janeiro e agosto de 2022.....	57
Tabela 8 - Projeção de Chumbo Recuperado com cada Etapa. ....	57

## RESUMO

A trefilação de arames de aço está presente entre os seres humanos há muitos anos, e seu processo possui etapas cruciais para o sucesso de seu produto. Dentre elas podemos citar o recozimento do aço, processo esse que consiste no aquecimento do material após a etapa de conformação, muitas vezes realizado com a imersão em cubas de chumbo em elevadas temperaturas, o que implica em uma série de desvantagens para a produção – impactos sobre a saúde do trabalhador, econômicos e ambientais. O presente estudo avalia métodos para recuperação do Chumbo proveniente desse processo de recozimento de arames em uma linha de galvanização. Foram analisados dois locais onde mais se encontrariam esse chumbo como resíduo da indústria, o tanque de resfriamento e o tanque de decapagem química. Os lodos e soluções exauridas de cada tanque foram coletados e caracterizados a fim de entender quais os compostos presentes em cada um deles e quais as viabilidades de recuperação do metal. Como resultado para o tanque de resfriamento, tem-se que o chumbo presente no lodo (PbO e Pb metálico) já estaria em sua composição ideal para inserção no mercado, tanto para indústrias que utilizam o óxido de chumbo como um produto intermediário em suas fabricações, como na própria indústria de produção primária de chumbo metálico. Porém, para a solução do tanque de decapagem química, observou-se que o chumbo presente estaria presente em formato de cloreto, o que originou duas rotas de estudo para recuperação do metal: adsorção utilizando carvão ativado e a precipitação elevando-se o pH para 6,0. Como resultado desta etapa, tivemos que a precipitação se mostrou mais eficiente (com recuperação de 63% em comparação com a concentração inicial), visto que o carvão ativado pode ter sido influenciado pela elevada concentração de ferro na solução. Portanto, viu-se que o lodo do tanque de resfriamento possui uma elevada viabilidade técnica para aplicação em outros processos, já a solução exaurida do tanque de decapagem química ainda possui oportunidades tanto para aumento da recuperação de chumbo como para diminuição de concentração para adequação as exigências ambientais do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

**Palavras-chave:** trefilação de arames, recozimento de arames, chumbo, recuperação de metais, precipitação, carvão ativado.



## ABSTRACT

### **Study of the recovery of lead residue from a wire annealing process.**

The drawing of steel wires has been present in humanity for many years, and for the drawing process to be successful, a series of steps must be carried out. Among them, we can mention steel annealing, a process that consists of heating the material after the forming step, often carried out by immersion in lead vats at elevated temperatures, which implies a series of disadvantages for production - impacts on workers' health, economics, and the environment. The present study evaluates methods for recovering lead from this process of annealing wires in a galvanizing line. Two places were analyzed where lead would be found as industrial waste, the cooling tank, and the chemical pickling tank. The sludge and depleted solutions from each tank were collected and characterized to understand which compounds are present in each of them and what are the viability of metal recovery. As a result, for the cooling tank, the lead present in the sludge (PbO and metallic Pb) would already be in its ideal composition for insertion in the market, both for industries that use lead oxide as an intermediate product in their manufacturing, as in the metallic lead primary production industry itself. However, for the chemical pickling tank solution, it was observed that the lead was in a solution with chloride ions, which gave rise to two study routes for metal recovery: adsorption using activated carbon and precipitation by raising the pH to 6.0. As a result of this step, the precipitation proved to be more efficient (with recovery of 63% compared to the initial concentration), since the results using activated carbon may have been influenced by the high concentration of iron in the solution. Therefore, it was seen that the sludge from the cooling tank has a high technical feasibility for application in other processes, since the depleted solution from the chemical pickling tank still has opportunities both to increase lead recovery and to decrease concentration to adapt to the environmental requirements of the National Environment Council.

**Keywords:** wire drawing, wire annealing, lead, metal recovery, precipitation, activated charcoal.

## 1. INTRODUÇÃO

No Brasil, a exploração do ferro/aço sempre foi propícia devido aos minérios presentes, principalmente no estado de Minas Gerais, e esse fator foi fundamental para o elevado desenvolvimento da indústria do aço no Brasil. Hoje, torna-se impossível imaginar um mundo sem aço, este material está presente em diversos tipos de produtos cotidianos do ser humano, passando por objetos simples como garfos e facas, até produtos mais robustos como carros e aviões (INSTITUTO AÇO BRASIL, [s.d.]).

Todavia, fabricar produtos de aço exige técnicas apuradas que devem acompanhar o desenvolvimento da sociedade e as exigências do desenvolvimento humano. Dentre as principais etapas do processo siderúrgico, nome dado ao processo de fabricação de aço, podemos citar a laminação e a trefilação (INSTITUTO AÇO BRASIL, [s.d.]).

A trefilação de arames está presente entre os seres humanos há muitos séculos. Apesar do grande leque de produtos provenientes desse processo, seja de maneira primária (como na utilização para fabricação de colares, ou demais adornos) ou secundária (servindo como matéria prima para pregos e parafusos), este ainda é um processo com baixo conhecimento popular. Existem relatos de que há pelo menos 3000 anos, no antigo Egito, já se faziam uso das técnicas de trefilação para produção de artefatos de ouro (DOVE, 1979)

O processo de trefilação, mesmo com suas melhorias ao longo dos anos, segue com o mesmo princípio: a conformação mecânica de um material forçando sua passagem através de um orifício com diâmetro menor que o produto original. Esta passagem pode ser realizada à temperatura ambiente, o que denominamos de um processo a frio e por esse motivo, durante diminuição de seção do material, ocorre o encruamento do metal, aumentando seu limite de resistência (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

O processo de trefilação de aço possui etapas bem definidas e cruciais para o sucesso do produto. As matérias-primas utilizadas para trefilar são geralmente fios (ou arames) e tubos obtidos pelo processo de laminação ou extrusão (para

metais não-ferrosos). Este material necessita de um tratamento superficial preparatório, chamado de decapagem, para que o trefilado não possua defeitos superficiais. Logo em sequência temos a passagem desse material pela ferramenta que irá fazer a redução, a fieira. Essa ferramenta e a ciência que a envolve será a peça-chave para um produto trefilado com as características necessárias e a aparência solicitada pelo cliente (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Ainda dentre as etapas de trefilação é comum se encontrar a etapa de tratamento térmico, pois durante a deformação do metal, em temperaturas inferiores àquela que corresponde a sua recristalização, existe um aumento da resistência mecânica e a diminuição de sua ductilidade – caracterizando o efeito de encruamento. Acima de certos níveis de encruamento fica impossibilitado o trabalho à frio, o que apresenta a necessidade de um tratamento térmico de recozimento para que se possa seguir trabalhando a frio com o material ou para se recuperar características metalúrgicas com a ductilidade de um produto (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

O tratamento térmico se define como o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os metais, sob condições de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades (CHIAVERINI, 1990). Quando se tem a intenção de alterar as características de um aço, geralmente, necessita-se observar qual a estrutura que se tem ao final de um processo, são exemplos de estruturas que podemos encontrar em aços: Cementita, Perlita, Ferrita e Austenita, e em cada uma das estruturas o aço terá presente propriedades variadas.

Dentre os objetivos de um tratamento térmico de aços, podemos ressaltar os principais como sendo: a remoção de tensões (oriundas de trabalhos mecânicos como o exemplo da trefilação), o aumento ou diminuição da dureza, o aumento da resistência mecânica e a melhora da ductibilidade, e em geral a melhora de uma propriedade está relacionada com o prejuízo de outra (CHIAVERINI, 1990). No caso da trefilação de arames temos o exemplo em que se busca uma melhora da ductibilidade em depreciação da resistência mecânica.

A busca por essas propriedades após a trefilação de arames está muito relacionada com o tratamento térmico chamado de Recozimento, que pode ser

subdividido em 5 tipos: pleno, isotérmico, sub-crítico, esferoidização e em caixa. Generalizando, o recozimento consiste na elevação da temperatura da peça, seguido por um resfriamento (lento ou rápido) para obtenção das características desejadas. Para isso, existem diversas técnicas, bem como a colocação dos produtos em um forno, ou a submersão deste em banhos de sais ou chumbo fundido.

Quando temos peças relativamente pequenas, a utilização de cubas de chumbo fundido se torna muito usual, como exemplo temos o recozimento de arames trefilados para galvanização, sendo um processo introduzido na Europa já há muitas décadas. A utilização do chumbo para esse tratamento térmico apresenta como principal vantagem a eficiente troca de calor com o material nas faixas entre 500 °C e 750 °C.

Dentre algumas desvantagens deste tipo de tratamento térmico, pode-se destacar o arraste do chumbo sobre a superfície do material, que por sua vez trará impactos econômicos pela diminuição de chumbo na cuba de aquecimento (forçando um consumo superior dessa matéria prima), impactos ambientais e impactos na qualidade do recobrimento de zinco sobre a superfície do aço (STAHLSCHMIDT, 2010).

Geralmente o chumbo não é associado diretamente a problemas ambientais, porém a grande preocupação está no retorno desse material para o contato com os seres humanos, devido a sua alta toxicidade. Uma vez que o chumbo penetre o organismo humano, existem evidências de deficiências causadas pelo metal - visto que o chumbo inorgânico ( $Pb^{2+}$ ) é um veneno metabólico conhecido já pelos antigos gregos (BAIRD, 2018).

Pensando nisso, temos a classificação do Chumbo como um metal perigoso, classificado como uma substância tóxica, que pode causar danos à saúde das pessoas e/ou outros organismos vivos.

Apesar do processo muito consolidado, ainda apresenta desafios no âmbito financeiro e ambiental. Oportunidades surgem no sentido de recuperação do resíduo de chumbo gerado por indústrias de galvanização de arames que usam este método de recozimento.

Assim, esse trabalho está focado na caracterização de resíduos e soluções que possam conter chumbo e na avaliação de métodos para sua recuperação de uma linha de galvanização de arames trefilados previamente recozidos com chumbo.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral do trabalho é estudar métodos para recuperação do Chumbo proveniente do processo de recozimento de arames em uma linha de galvanização.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar as soluções e resíduos que podem conter chumbo;
- Analisar qual etapa descarta maior quantidade de chumbo;
- Avaliar e comparar métodos de recuperação de chumbo das soluções;
- Avaliar o uso de carvão ativado para adsorção de chumbo.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **3.1. ARAMES TREFILADOS**

##### **3.1.1. Descrição Geral do Processo de Trefilação**

Antes de descrever sobre o processo de trefilação devemos refletir sobre o pouco conhecimento acerca da importância de arames trefilados para o mercado global. De fato, esse conhecimento se mantém concentrado com as pessoas que trabalham diretamente com esse material, ou se aproximam dele de alguma forma.

Apesar de pouco se falar da trefilação de arames em universidades e escolas, temos esse processo de conformação como um dos primeiros a serem conhecidos pelo homem. Existem evidências desse processo há mais de 3 mil anos, sendo encontrados fios de ouro trefilados no antigo Egito. Ao longo da história esse processo foi sendo melhorado e desenvolvido, podendo ser citado um marco durante a Idade Média, quando a trefilação de produtos de ferro teve um aumento devido às guerras (quando se utilizava muito para produção de mantas como roupas de proteção de guerreiros). Depois disso, um outro marco importante se dá durante a revolução industrial, quando o tracionamento dos metais passou de manual para um tracionamento por máquinas movidas a vapor. E os últimos grandes marcos se dão no século XX, com os motores elétricos e com a inteligência eletrônica distribuindo melhor a variação de diâmetro entre os passes da máquina de trefila (DOVE, 1979).

Um exemplo importante de utilização de arames trefilados é como matéria prima para produção de pregos e parafusos, ou seja, todos equipamentos que utilizam essa forma de fixação necessitam da produção de arames, sejam carros, computadores ou qualquer outro objeto que utilize parafusos/pregos para fixação de suas partes. Além disso, outro uso importante de arames trefilados são os fios de cobre, muito utilizados para levar energia elétrica às residências ao redor

do globo. Logo, arames trefilados possuem uma grande relevância para o mercado de construção civil, elétrica e automobilística.(AZEVEDO, 2016)

De acordo com os estudos do Instituto Aço Brasil, quando comparamos o consumo de produtos trefilados em relação aos outros produtos longos de aço temos uma relação estável entre 15 e 20%, taxa que se manteve relativamente estável desde 2015, como podemos ver na figura 1 a seguir, em que temos a relação de consumo em mil toneladas ( $10^3$  t.) (INSTITUTO AÇO BRASIL, 2021).

Figura 1 - Consumo de produtos de aço no Brasil entre 2016-2020

PRODUTO/PRODUCT	2016	2017	2018	2019	2020
<b>PRODUTOS PLANOS - AÇOS CARBONO/</b>					
<b>CARBON STEEL FLAT PRODUCTS</b>	<b>9.845</b>	<b>10.989</b>	<b>12.017</b>	<b>11.666</b>	<b>11.604</b>
Placas/Slabs	168	140	127	142	140
<b>Não Revestidos/Uncoated Products</b>	<b>6.390</b>	<b>7.287</b>	<b>8.006</b>	<b>7.672</b>	<b>7.633</b>
Chapas Grossas/ Heavy Plates	627	861	984	874	878
Bobinas Grossas/ Coiled Plates	1.087	1.281	1.388	1.404	1.494
Chapas Finas a Quente/ Hot Rolled Sheets	29	18	26	23	22
Bobinas a Quente/ Hot Rolled Coils	2.654	2.921	3.233	3.194	3.141
Chapas Finas a Frio/ Cold Rolled Sheets	26	21	16	17	16
Bobinas a Frio/ Cold Rolled Coils	1.967	2.185	2.359	2.160	2.082
<b>Revestidos/Coated Products</b>	<b>3.287</b>	<b>3.562</b>	<b>3.884</b>	<b>3.852</b>	<b>3.831</b>
Folhas para Embalagens/ Canning Plates	483	441	405	409	468
Chapas Zincadas a Quente/ Hot Dip Galvanized Sheets	1.974	2.186	2.408	2.245	2.083
Chapas Eletro-Galvanizadas/ Electrolytic Galvanized Sheets	103	153	233	245	229
Outras Zincadas/ Other Galvanized	727	782	838	953	1.051
<b>PRODUTOS PLANOS - AÇOS ESPECIAIS-LIGADOS/</b>					
<b>SPECIAL-ALLOY FLAT PRODUCTS</b>	<b>706</b>	<b>698</b>	<b>712</b>	<b>703</b>	<b>689</b>
Placas/Slabs	12	3	-	-	1
Chapas e Bobinas Inoxidáveis/ Stainless Steel Sheets and Coils	299	328	357	352	357
Chapas e Bobinas Siliciosas/ Silicon Steel Sheets and Coils	202	219	216	201	208
Chapas e Bobinas de Outros Aços Ligados/ Other Alloy Steel Sheets and Coils	193	148	139	150	123
<b>PRODUTOS LONGOS/LONG PRODUCTS</b>	<b>7.969</b>	<b>7.836</b>	<b>8.478</b>	<b>8.608</b>	<b>9.156</b>
Lingotes, Blocos e Tarugos/ Ingots, Blooms and Billets	296	269	381	245	214
Barras/ Bars	1.081	1.164	1.363	1.266	1.177
Vergalhões/ Concrete Reinforcing Bars	2.806	2.629	2.742	2.980	3.292
Fio-Máquina/ Wire Rod	1.231	1.267	1.347	1.402	1.505
Perfis/ Shapes	728	676	757	841	1.089
Leves/ Light Shapes	266	252	256	277	380
Médios e Pesados/ Medium Heavy Shapes	462	424	501	564	709
Trilhos e Acessórios/ Rails and Track Accessories	146	170	135	110	136
Tubos sem Costura/ Seamless Tubes and Pipes	164	173	203	205	229
<b>Trefilados/Drawn Products</b>	<b>1.517</b>	<b>1.488</b>	<b>1.550</b>	<b>1.579</b>	<b>1.514</b>
<b>TOTAL</b>	<b>18.520</b>	<b>19.523</b>	<b>21.207</b>	<b>20.977</b>	<b>21.449</b>

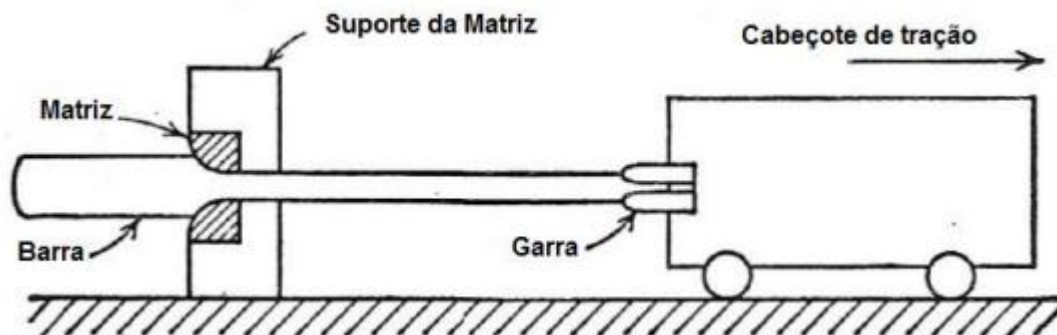
(INSTITUTO AÇO BRASIL, 2021)

O processo de trefilar de um modo geral, consiste basicamente na deformação plástica de uma peça que é tracionada por uma cavidade com diâmetro inferior ao seu, ocasionando a redução da área transversal e o aumento da longitudinal. A cavidade inferior chamamos de fieira, e é a principal ferramenta do processo (DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003) e (NEVES, 2003). Na figura 2,



a seguir, se ilustra o processo de trefilação, em que a fieira está representada como a “matriz”.

*Figura 2 - Representação esquemática do processo de trefilação*



(DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003)

Os principais fatores que influenciam em uma boa trefilação, tanto de arames como de outras peças, são: o esforço necessário, a lubrificação da interface metal/fieira, acabamento e propriedades mecânicas finais do produto (METZ, 2007).

Para controlar esses parâmetros, tem-se diversas bibliografias que norteiam o processo de trefilação. Os principais pontos para controle dessas variáveis de processo são:

- Preparação da matéria-prima: o aquecimento do metal a trefilar provoca a formação de óxidos nas superfícies dos arames, esses produtos devem ser retirados antes de entrar em contato com a fieira, pois esse contato reduz a vida útil da ferramenta e podem acabar permanecendo no produto trefilado como uma impureza. Esse processo de retirada dos óxidos é feito por meio de decapagens, podendo ser classificadas entre decapagem química ou mecânica;

- Controle do ângulo de redução da fieira: o ângulo calculado será ideal quando o comprimento de contato arame/fieira for metade do diâmetro de entrada do arame, pois dessa forma evitamos que a região de contato seja pequena demais o que aumentaria as tensões de tração e causaria um rompimento do arame, ou, que o comprimento seja muito grande, o que acabaria afetando a lubrificação, que evaporaria, então o contato metal-metal do arame e da fieira ocorreria e prejudicaria a superfície do produto;

- A redução da área transversal do arame, ou tubo, que pode ser calculada pela seguinte equação:

$$RA = (A_0 - A_f) / A_0$$

Onde:

$$A_0 = \pi (R_0^2 - R_i^2) \text{ e } A_f = \pi (R_{0f}^2 - R_{if}^2)$$

O limite máximo de redução é atingido quando a tensão máxima de trefilação é igual à tensão de escoamento do material no tubo quando este deixa a matriz;

- Lubrificação do arame: a lubrificação é geralmente realizada com sabão de trefila, e essa lubrificação se faz importante para que a pasta do sabão se localize entre o metal da fieira e o metal do arame, pois esses dois metais, caso entrem em contato, irão danificar o produto;

- Controle das propriedades finais do produto: por ocorrer em altas velocidades e ser um trabalho a frio, diversas quebras podem ocorrer com o arame, como rachaduras e marcas superficiais indesejadas, para isso o tratamento antes do processo também se faz muito importante, para que sejam extraídos os óxidos, chamados de carepa, uma etapa de decapagem se faz importante para que o produto seja bem-sucedido. Além disso, o controle de velocidade também se faz importante, e a vazão da entrada do fio-máquina, deve ser igual à vazão de saída do arame.

Além disso, para garantia de um bom arame, é comum que ocorra um tratamento térmico posterior ao processo de trefilação e até o revestimento da superfície do arame.

### 3.1.2. Tratamentos Térmicos em Arames Trefilados

Por se tratar de um processo de conformação plástica que ocorre em temperatura ambiente – abaixo da temperatura de recristalização, o fenômeno mecânico-metalúrgico denominado encruamento ocorre no material. Este

fenômeno consiste em uma distorção interna do material metálico que resulta no afinamento e alongamento dos grãos cristalinos do metal (GIORGINI, 2013).

A deformação plástica, pela qual o metal é submetido no processo de trefilação, é causadora de diversas tensões internas na microestrutura do material devido aos diferentes níveis de deformação que ocorrem ao longo da peça. Essas tensões tendem a permanecer na peça após o fim do processo de trefilação em forma de tensões residuais (WANG; GONG, 2002).

As tensões surgem na peça durante o processo, sem a intenção do fabricante, e elas modificam o comportamento mecânico do produto influenciando na resistência mecânica, resistência à fadiga e resistência à corrosão (WANG; GONG, 2002).

Porém, apesar desses malefícios, o aumento do encruamento do material pode ser associado a um aumento da resistência mecânica do metal, o que pode ser um benefício, dependendo da finalidade do produto (GIORGINI, 2013).

Para o atendimento de normas, especificações de clientes, ou até para determinadas aplicações de produtos do arame trefilado, as tensões residuais muitas vezes tornam-se indesejadas. Para isso, alguns processos podem ser introduzidos após a trefilação para amenização ou até o alívio total dessas tensões. Os dois principais métodos são: aperfeiçoar a geometria da ferramenta (fieira) utilizada para trefilar ou o tratamento térmico de recozimento (WANG; GONG, 2002).

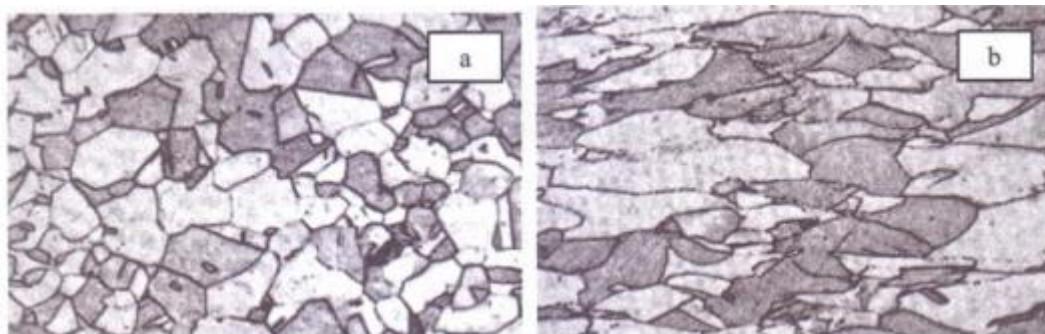
Tratamentos térmicos são processos metalúrgicos que consistem no aquecimento e resfriamento de metais, controlando-se temperatura, velocidade, tempo e atmosfera. Esses procedimentos permitem a alteração de propriedades como: dureza, resistência à corrosão, remoção de tensões internas e algumas propriedades de cortes. Pode-se citar como os tratamentos mais comuns para o aço, por exemplo, os seguintes: recozimento, normalização, envelhecimento, revenimento e solubilização (CHIAVERINI, 1990)

O tratamento térmico conhecido como recozimento é uma etapa adicional do processo de trefilação que pode ser fundamental para as características esperadas pelo arame. Por características do processo, é comum que se tenha

tratamentos térmicos entre os passes, ou sessões, de redução do material, a fim de eliminar ou minimizar os possíveis efeitos do encruamento da peça, ou que seja feito apenas um processo de recozimento no final de todo processo (GIORGINI, 2013) e (SCHAEFFER, 2009).

De maneira geral, o recozimento pode ser ocasionado pelo aquecimento do material e um posterior resfriamento de forma lenta. Existem três subclassificações para diferenciar a forma como se prossegue o recozimento, são: 1) recozimento para alívio de tensões, em que não há mudanças significativas na microestrutura do arame; 2) recozimento de recristalização, em que há uma significativa mudança na microestrutura, removendo as deformações na rede cristalina do arame e 3) recozimento pleno, onde também há mudanças na microestrutura, porém com a adição da mudança de fase (HWANG et al., 2015) e (CHIAVERINI, 1990). Na imagem 1, a seguir, se ilustra a diferença de microestruturas entre uma liga metálica recozida e uma encruada.

*Imagem 1 - Microestruturas de uma liga metálica a) recozida e b) encruada.*



(GIORGINI, 2013)

Para se evitar que a superfície do metal seja atacada, durante o tratamento térmico, deve-se realizar o processo de recozimento em fornos de atmosfera protetora isenta da presença de oxigênio ou de outros gases contaminantes, podendo, a atmosfera ser caracterizada como neutra ou redutora, em alguns casos possíveis de se realizar no vácuo (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Dentre as atmosferas protetoras, ideais para recozimento de aços, pode-se citar a de nitrogênio, desde que isenta da contaminação por ar, vapor d'água ou dióxido de carbono, uma vez que os principais agentes oxidantes são o oxigênio e o anidrido carbônico (CHIAVERINI, 1990).

Para se realizar um processo de recozimento eficaz, precisa-se estar atento a duas variáveis: tempo e temperatura, de modo que um compense o outro. Para bons recozimentos, pode-se trabalhar com temperaturas maiores e tempos menores, ou temperaturas menores por tempos mais longos. A escolha desse modo depende do grau de encruamento inicial do metal, das propriedades mecânicas e dos tamanhos de grãos finais desejados (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Para os fornos de recozimento, existem algumas variações possíveis, como fornos de poço, verticais ou de campânula, com ou sem atmosfera protetora e com aquecimento por energia elétrica ou com combustíveis fluidos. Cada variação possui suas vantagens e desvantagens técnicas (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Ainda existem os fornos do tipo contínuo, onde o tratamento do arame ocorre a medida em que ele passa pelo caminho predeterminado. Para este caso, a principal variável de controle é a velocidade pela qual o fio fica submetido ao processo, pois a tensão e a corrente elétrica que dá temperatura ao forno são mantidas constantes (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Ao final, o processo de recozimento resulta em uma peça com um limite de escoamento (LE) inferior e uma ductilidade maior em relação à mesma peça que estava encruada (CHIAVERINI, 1990).

### 3.2. GALVANIZAÇÃO E A CORROSÃO

Segundo Pannoni (2008), podemos definir galvanização como o processo de aplicação de revestimentos de zinco a componentes de aço ou ferro fundido. A intenção desse revestimento se dá para proteção contra a corrosão do aço, ou ferro fundido, preservando o produto.

Segundo Vicente Gentil, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão um processo

espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.(GENTIL, 1996)

De acordo com um estudo realizado pelo Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), cerca de 30% da produção mundial de aço é perdida para corrosão e os custos envolvendo a manutenção desses materiais fica entre 1 e 5% do PIB dos países. Em 2019, o Brasil gastou 4% do PIB do ano (gastos aproximados a R\$290 bilhões) com este problema.(IBRAM, 2020)

Entretanto, estima-se que com a utilização de produtos protegidos contra a corrosão, peças galvanizadas, seria possível economizar cerca de R\$75 bilhões por ano. De acordo com o estudo realizado, cerca de 60% do Zinco consumido no mundo é destinado à proteção de peças por meio da galvanização.(IBRAM, 2020)

Para realização de revestimentos metálicos, existem duas rotas principais, a primeira é a “imersão” da peça base em um banho líquido do metal de revestimento – chamada de imersão a quente. Outra rota muito comum é a eletrodeposição utilizando um eletrólito aquosos. Já em uma menor expressão, existe a possibilidade de revestir a peça utilizando outros métodos, como a metalização (PANNONI, 2008).

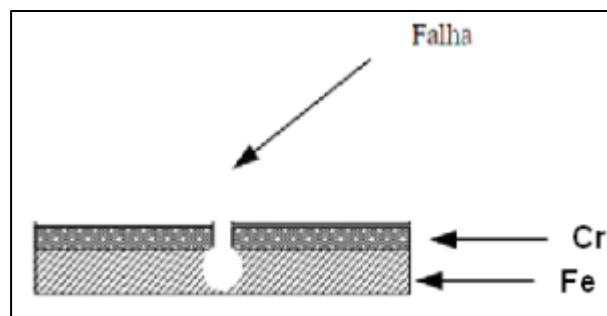
### 3.2.1. Galvanização a quente

Tem-se os primeiros registros de galvanização a fogo (ou galvanização a quente) no ano de 1741, quando o químico francês *Melouin* apresentou sua descoberta durante um encontro na Academia Real Francesa. O pesquisador mostrou que quando se revestia o aço com uma camada de zinco, o material final apresentava uma maior resistência à corrosão. Porém, esse procedimento viria a ser introduzido na sociedade com maior força em 1837, quando outro químico francês – *Sorel*, adicionaria duas etapas anteriores (decapagem e fluxagem), aumentando a eficiência do processo.(PANNONI, 2008)

Há mais de 140 anos os produtos galvanizados são utilizados ao redor do mundo com grande eficácia contra a corrosão de aços. Este processo é utilizado nas principais indústrias automotivas, de utilidades domésticas, de transporte, construção civil, e outras.(PANNONI, 2008)

Do ponto de vista da proteção do metal base, existem dois tipos de protetores de corrosão, são eles: revestimentos nobres e revestimentos de sacrifício. O primeiro funciona como uma proteção por barreira do metal base, e o metal de revestimento deve apresentar uma proteção própria, normalmente passivação. Essa passivação da superfície permite a oxidação do revestimento, impedindo a progressão da corrosão. Esse tipo de proteção requer muito cuidado, pois uma vez que exista uma falha no metal mais nobre, que está na superfície, o metal base irá corroer preferencialmente como mostrado na figura 3 a seguir (VAN OIJ, 2005) e (PANNONI, 2008).

*Figura 3 - Proteção anódica do ferro*



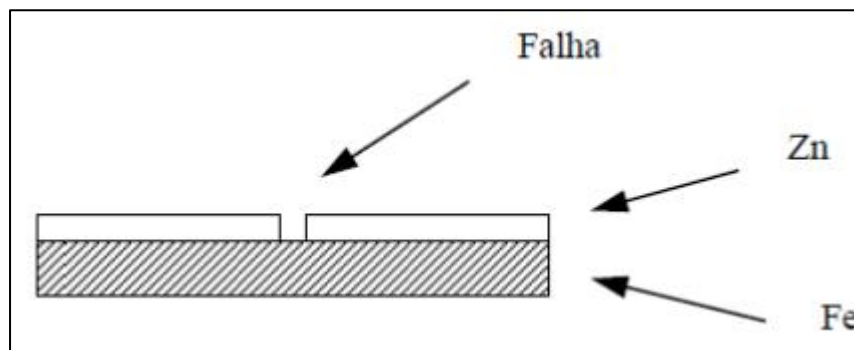
(CAPIOTTO, 2006)

Já os revestimentos de sacrifício atuam na chamada proteção catódica, ou seja, a corrosão irá ocorrer preferencialmente no metal protetor, conforme o próprio nome já informa e o metal de proteção irá se sacrificar pelo metal base. Para isso, temos como exemplo a proteção do zinco sobre o aço, quando, em certos ambientes, se o zinco estiver em contato com o aço, a proteção por sacrifício irá ocorrer e o metal base estará protegido, tornando assim o grau de porosidade de menor importância para o processo (PANNONI, 2008).

A proteção usando um metal menos nobre como revestimento também oferece a proteção por barreira. Por exemplo, o zinco poderá sofrer sua corrosão superficial, formando uma camada externa oxidada que irá impedir que a progressão da corrosão se perpetue até chegar no metal base (PANNONI,

2008). Na figura 4, a seguir, se ilustra como é realizada a proteção usando um metal menos nobre como revestimento:

*Figura 4 - Proteção catódica do ferro*



(CAPIOTTO, 2006)

O processo de galvanização a quente, que tem por objetivo aderir o zinco como revestimento metálico no aço, consiste na imersão da peça de aço, ou ferro fundido, em um banho de zinco líquido (entre 445°C e 465°C). Contudo, para o sucesso desse processo existem 3 parâmetros que são fundamentais para a boa adesão do zinco e o sucesso da galvanização, são eles: a quantidade de impurezas na superfície do aço, o tempo e a velocidade de imersão.(CRISTINA; FALDINI, 2003).

O processo de galvanização pode ser resumido em 3 etapas principais: Preparação da Superfície, Formação do Revestimento e a Passivação.(PANNONI, 2008)

Tendo como base que a limpeza da superfície que será revestida é um dos principais fatores para o sucesso da galvanização, a primeira etapa do processo consiste na preparação da superfície da peça metálica para receber o zinco. Para isso, é essencial que a superfície esteja livre de óleos, graxas, sujeiras, carepa e ferrugem.(ROSA, 2009)

Para que a etapa de limpeza seja concluída com sucesso existe uma variedade de processos que podem ser utilizados. O processo mais usual é a utilização de uma etapa de desengraxe para remoção de óleos e graxas, seguido por uma decapagem ácida (geralmente utilizado ácido clorídrico) para remoção dos óxidos superficiais. Em seguida o aço é submetido a um meio aquoso denominado de fluxagem que tem o papel de remover os últimos óxidos e de



formar uma película fina que dissolve os traços de sais que possam estar na superfície do aço (PANNONI, 2008).

O banho de fluxagem normalmente é formado por sais duplos de cloreto de zinco ( $ZnCl_2$ ) e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ). Ao entrar no banho de zinco líquido esse composto se sublima levando consigo as impurezas da superfície (SCATOLIN, 2005) e (CABRAL; MANNHEIMER, 1979).

Depois de preparada a superfície para o recebimento do zinco, inicia a etapa de mergulho da peça no banho de zinco. Durante a imersão da peça ferrosa no zinco ocorre um processo de difusão atômica, de modo a formar uma camada de FeZn que permite a boa adesão do metal de sacrifício sobre o aço (BIEHL; HACKENHAARL; SOUSA JUNIOR, 2014). Ao contrário de diversos tipos de revestimentos, a galvanização por imersão produz um revestimento que adere metalurgicamente ao aço, ou seja, o ferro e o zinco formam uma série de ligas que fazem o revestimento de zinco ter uma coesão excelente (ICZ, 2012)

Um processo de agitação no banho de zinco pode ser iniciado, devido à velocidade de crescimento do intermetálico (PANNONI, 2008). Esse período irá direcionar a espessura da camada de revestimento que será formada. Após esse início abrupto a espessura aumenta conforme o tempo de permanência na cuba. Quanto maior o tempo de imersão, maior a camada, até um determinado limite, quando passa a ocorrer uma estabilidade (ICZ, 2012).

Na extração da peça da cuba, é usual uma camada de zinco puro sair por arraste junto à peça. Por isso, é usual que logo após a imersão exista um mecanismo físico para retirar esse excesso. A espessura de revestimento é determinada pela ABNT NBR 6323 (ICZ, 2012).

No fim do processo, tem-se o aço galvanizado e protegido. Porém, ainda existe uma etapa de passivação da peça, e isso se dá devido à oxidação do próprio revestimento de sacrifício – chamada de oxidação branca. Esse simples fato não é prejudicial para a proteção do aço contra a corrosão, pois existe uma série de reações químicas que transformam o óxido de zinco em carbonato de zinco, e este produto é responsável pela proteção do galvanizado no meio ambiente (GALVINFOCENTER; GALVINDONOTE, 2011).

Porém, durante o processo de estoque, armazenagem e/ou transporte destes produtos, se houver a formação desses óxidos ou hidróxidos de zinco, a proteção não será eficaz, visto que o filme de passivação não irá se formar devido à baixa probabilidade de dióxido de carbono livre para reagir com as peças (GALVINFOCENTER; GALVINDONOTE, 2011).

Para aumentar a resistência à corrosão de aços galvanizados, tendo em vista esses processos, é comum a utilização de soluções cromatizantes. Essas soluções formam filmes de cromatos sobre o zinco e esses filmes são hidrofóbicos, duros e resistentes à abrasão (REIS, 2007). Desse modo, o filme inorgânico oferece uma excelente resistência à corrosão devido à barreira física imposta sobre o zinco (EPPENSTEINER; JENKINS, 1999).

### 3.2.2. Etapas de uma linha contínua de galvanização de arames

O processo de galvanização de arames trefilados começa com o recebimento do material trefilado, este necessita ser desbobinado para que ao entrar na linha de galvanização esteja tensionado e passe por todas as etapas de maneira uniforme.

Depois de desbobinado, o material pode ou não ser submetido ao processo de recozimento, isso irá variar de acordo com as propriedades requeridas para o produto. Os principais propósitos do processo de recozimento em uma linha galvanização são:

- Evaporação de óleos superficiais;
- Redução de eventuais filmes de oxidação presentes na superfície da peça, por meio de uma atmosfera redutora;
- Tratamento térmico do arame, ajustando sua ductilidade e limite de escoamento – buscando as propriedades mecânicas requeridas;

A imagem 2, ilustra uma cuba de recozimento de arames em uma linha de galvanização:

*Imagem 2 - Cuba de Recozimento de Arames.*



Independente da passagem na cuba de recozimento, o produto é submetido a uma cuba de lavagem com água, seguido por uma decapagem química, estes processos possuem a intenção de retirar o máximo de impurezas que possam estar presentes na superfície do arame, como por exemplo um resquício de sabão utilizado pela máquina de trefila. A imagem 3, a seguir, simboliza um exemplo de um tanque de decapagem ácida em seu processo de enchimento:

*Imagem 3 - Processo de Enchimento do Tanque de Decapagem Ácida.*

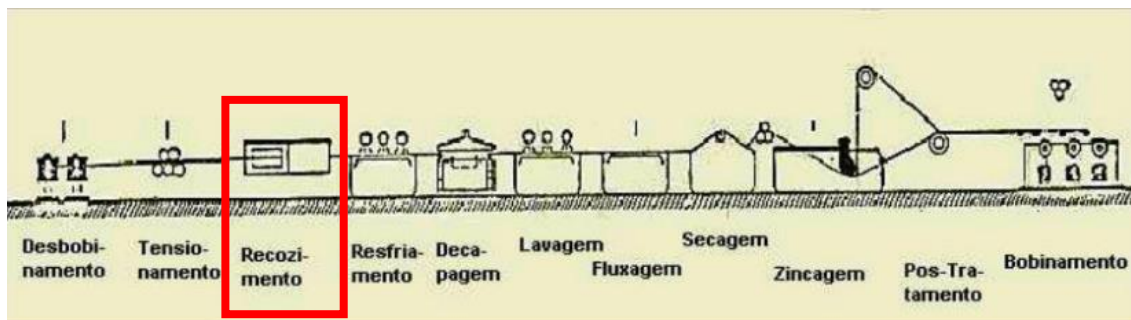


Após essa limpeza, tem-se uma etapa de secagem previa à submersão do arame na cuba de zinco líquido, a etapa de secagem é muito importante para segurança dos operadores da linha e para a eficiência do tempo de imersão do material no zinco.

Com os parâmetros controlados de tempo e velocidade dentro da cuba de zinco, o arame passa por uma prensa na saída da cuba que tem o intuito de retirar qualquer excesso do metal protetor, tornando a camada o mais homogênea possível.

O próximo passo da linha é a finalização do processo, tendo um revestimento no zinco para uma proteção superficial a este material, e após isso a realização do bobinamento desses arames para encaminhamento do material aos clientes. Na figura 5 se ilustra todas as etapas do processo, com destaque para a etapa de recozimento, onde se localiza a cuba de chumbo no processo:

Figura 5 - Etapas de uma linha de galvanização.



(AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION, 2000)

### 3.3. RESÍDUOS E EFLUENTES

#### 3.3.1. Resíduos Perigosos

Uma substância é chamada de perigosa quando constitui um risco para o ambiente, especialmente para os seres vivos. Dessa forma, os resíduos perigosos são substâncias descartadas ou fora de uso que, em sua essência, apresentam um risco ao ambiente. Dentre esses materiais, existe uma classificação inicial quanto ao tipo de risco oferecido pela substância, são elas: inflamáveis; corrosivas; reativas; radioativas; patogênicas.

As substâncias Inflamáveis podemos destacar que são materiais que possuem uma fácil e rápida queima, elas acabam reagindo com o oxigênio atmosférico iniciando a queima que é autossustentada pelo calor da própria oxidação do material (BAIRD, 2018).

As substâncias Corrosivas são aquelas que deterioram os materiais próximos, ou que entram em contato. Muitas vezes, estamos falando de ácidos ou bases fortes (pH inferior a 2,0 ou maior que 12,0 – em mistura com água na proporção 1:1 em massa) (ABNT, 2004).

As substâncias reativas são aquelas que experimentam reações violentas, caracterizando um material instável. Essa reatividade pode se dar

tanto quando em contato com a água, quanto pela provocação de explosões a temperatura ambiente e sem condicionamento de pressões. Alguns exemplos são explosivos comuns como o trinitrotolueno (TNT) e a nitroglicerina (BAIRD, 2018). Já as substâncias radioativas ou tóxicas são exemplificadas como os resíduos de reatores nucleares como o principal exemplo (BAIRD, 2018).

Por fim, as substâncias patogênicas, que serão um dos focos de estudo deste trabalho são caracterizadas por uma amostra representativa de resíduo, obtida segundo a ABNT NBR 10007, em que a presença ou a suspeita de conter, micro-organismos patogênicos, proteínas virais, ácido desoxirribonucleico (ADN) ou ácido ribonucleico (ARN) recombinantes, organismos geneticamente modificados, plasmídeos, cloroplastos, mitocôndrias ou toxinas capazes de produzir doenças em homens, animais ou vegetais (ABNT, 2004).

### 3.3.2. O Chumbo

Os alquimistas acreditavam que o chumbo era o mais antigo dos metais, e o associavam ao planeta Saturno. Devido a esse fato, até hoje é comum que o termo saturnismo seja associado ao envenenamento por inalação ou ingestão de chumbo (SILVA; CARNEIRO; FERNANDES, 2012).

O Chumbo foi muito utilizado antigamente como metal para estruturas e na construção de edifícios à prova de intempéries. Já os romanos antigos utilizavam esse metal em dutos de água e recipientes para cozinhar, o que acabou por aumentar muito a presença deste metal nas estruturas ósseas desse povo. Nessa época, em que os romanos passaram a usufruir desse material, tem-se indicativos que foi o período em que a concentração atmosférica desse material atingiu seu ápice pré-modernidade (BAIRD, 2018).

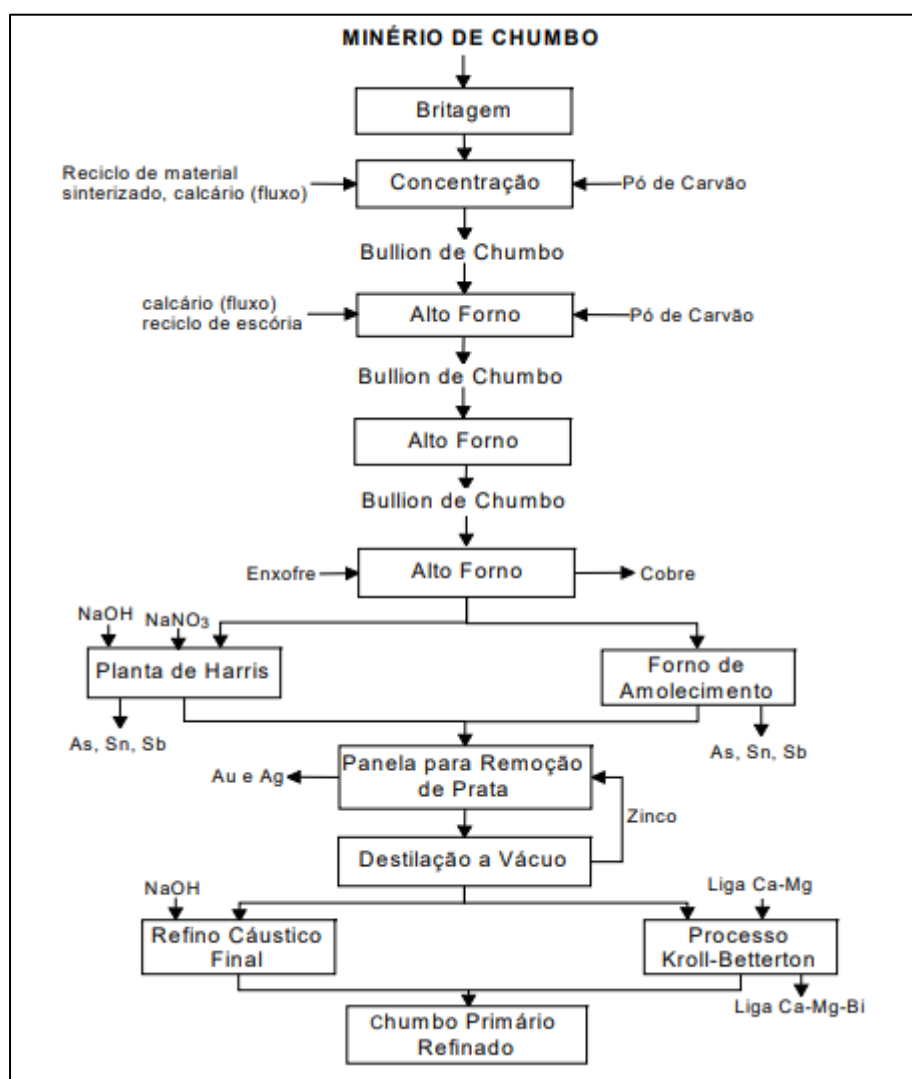
O chumbo raramente é encontrado em seu estado natural, ou puro, mas sim, comumente existem reservas dos seus minérios em algumas combinações com outros elementos, como: a galena (PbS), cerusita (PbCO<sub>3</sub>) e a anglesita



( $\text{PbSO}_4$ ) (SILVA; CARNEIRO; FERNANDES, 2012). No Brasil, o estado de Minas Gerais é detentor de uma reserva de aproximadamente 8,9 milhões de toneladas deste metal com teor médio de 1,21%. E o estado do Rio Grande do Sul possui uma reserva comprovada de 22,2 milhões de toneladas com um teor próximo a 2% (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]).

A rota primária de produção de chumbo metálico, a partir da Galena ( $\text{PbS}$ ), segue a seguinte sequência, conforme ilustrado na figura 6:

Figura 6 - Rota Primária de Produção de Chumbo Metálico.



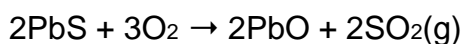
(SOBRAL et al., 2012)

Para aumentar a eficiência da produção primária de chumbo, o minério deve ser processado para que se eleve o teor de chumbo presente, pois muitos minérios possuem um teor muito baixo do metal presente. Então uma sequência

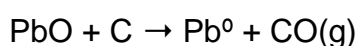
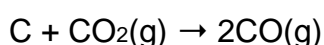
inicial de processos é realizada para que se tenha um elevado teor de chumbo como matéria prima de entrada no alto forno (SOBRAL et al., 2012).

Dentre esses processos iniciais, é válido se destacar a britagem e moagem realizados para diminuir a granulometria do material. Após, acontece a concentração, ou o beneficiamento do minério que é comumente realizado pelo processo de flotação (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]) e esse processo eleva o teor de chumbo para a faixa de 65 a 80% (SOBRAL et al., 2012).

Antes da formação do chumbo metálico puro, o concentrado extraído da flotação deve passar pela ustulação do sulfeto de chumbo (PbS) – que consiste no aquecimento do sulfeto com gás oxigênio, com a formação do óxido de chumbo correspondente (PbO)(SOBRAL et al., 2012). Esse processo é representado pela equação:



Após esse processo de sinterização da galena, o óxido é introduzido no alto forno junto a produtos reciclados (i.e.: sinterizado reciclado), coque e fundentes como o calcário. Para que ocorra a redução do óxido a chumbo metálico usando a reação pirometalúrgica (SOBRAL et al., 2012). As reações que mostram o processo de redução estão a seguir:



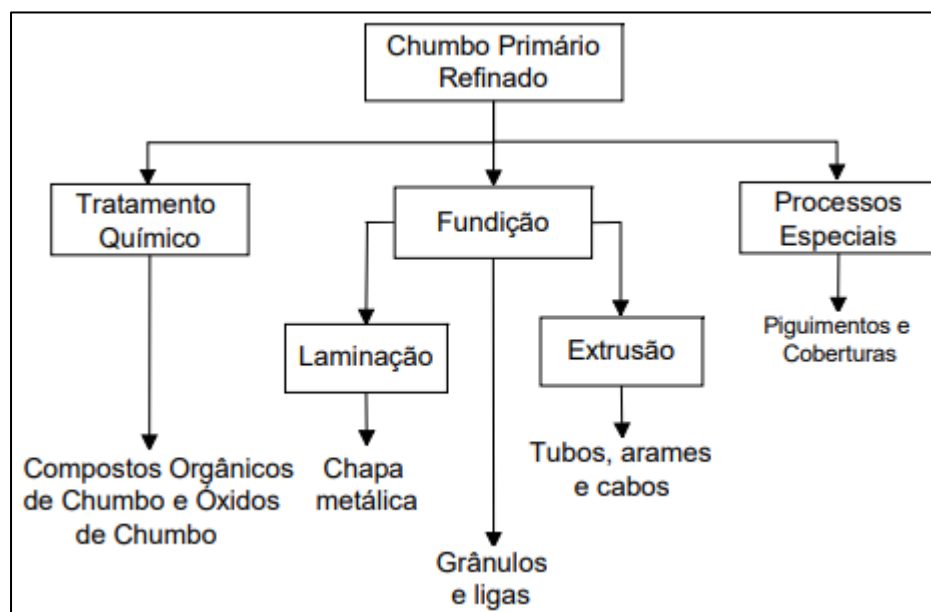
A versatilidade de aplicações deste elemento faz com que ele seja um dos metais mais utilizados no mundo (SILVA; CARNEIRO; FERNANDES, 2012). Hoje, estima-se que o chumbo seja utilizado em mais de 200 processos industriais diferentes, com destaque para a produção de acumuladores elétricos e baterias de automóveis. Em 2008, os fabricantes de baterias ácidas automotivas e industriais foram responsáveis por 95% do consumo de chumbo no Brasil (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]). Os outros dois setores que mais utilizam o



material são os setores de pigmentos e eletroeletrônicos (CAPITANI; PAOLIELLO; ALMEIDA, 2009).

As características desse metal, e sua facilidade de se combinar com outros metais, fazem do chumbo o sexto metal mais utilizado nas indústrias (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]). Na figura 7 se ilustra algumas possibilidades utilizando chumbo primário:

*Figura 7 - Utilização de chumbo primário refinado.*



(SOBRAL et al., 2012)

A produção de chumbo de sua extração por minérios contém muitos riscos ambientais devido aos riscos de contaminação das águas e solos ao redor. Por isso, a produção por rotas secundárias vem crescendo ano a ano (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]).

O processamento do chumbo pela rota secundária consiste basicamente nas mesmas etapas utilizadas pela produção primária de chumbo. Algumas adaptações se alteram de acordo com o tipo de sucata que a empresa irá processar, por exemplo, a sucata de chapas de chumbo necessita apenas de um refino inicial, enquanto as escórias contendo chumbo necessitam um processo de fusão como etapa que antecede o refino (SOBRAL et al., 2012).

Devido aos elevados volumes de produção e consumo anuais, a ABINEE (Associação Brasileira da Indústria Elétrica e Eletrônica) vem incentivando os produtores de baterias para recuperarem os acumuladores usados no momento

da troca. Esta simples ação está com uma eficácia de 93% de recuperação para um volume de 14 milhões de baterias de automóveis (TEIXEIRA; SILVA, [s.d.]).

### 3.3.3. Os perigos do Chumbo

Nem todos os metais são considerados tóxicos, existem aqueles que são considerados essenciais à vida, então sua presença, em quantidades adequadas, em bacias hidrográficas, rios e lagos se tornam importantes (como o ferro, manganês, zinco e molibdênio). E temos também aqueles que não são essenciais, porém em algumas faixas de concentração podem ser benéficos, como por exemplo os metais: níquel, vanádio e cobalto (ORTIZ, 2000).

Contudo, sabe-se que o chumbo é um metal perigoso, e seu contato com seres vivos é maléfico. Existem inúmeras fontes potenciais de exposição humana ao chumbo, variando de fontes industriais conhecidas, sendo classificadas como fontes ocupacionais – que diz respeito à exposição do trabalhador ao metal, e fontes não ocupacionais, como o consumo de alimentos contaminados (CAPITANI; PAOLIELLO; ALMEIDA, 2009).

A simples presença de chumbo em um processo industrial já é um indicativo para uma atenção em relação à ocorrência de casos de intoxicações ocupacionais. Em países desenvolvidos esses problemas vêm diminuindo devido ao grande investimento na identificação de efeitos à saúde decorrentes da exposição a baixas concentrações nos ambientes de trabalho e no meio ambiente (BAIRD, 2018).

A maior parte de chumbo que percorre o organismo humano está presente na corrente sanguínea, pois o principal meio de absorção desse metal está por vias aéreas, ainda sendo possível de ser absorvido pela sua ingestão. Quando inalado, tem-se que de 35 a 50% do chumbo é absorvido e passado para as correntes sanguíneas (BAIRD, 2018).

A toxicidade do Chumbo no organismo humano, gera desde efeitos claros (ou clínicos) até efeitos mais sutis (ou bioquímicos). Em crianças a preocupação

principal são as patologias no sistema nervoso, enquanto em adultos, e a principal causa é a exposição ocupacional, as patologias estão associadas à neuropatia periférica e à nefropatia crônica (RAMOS MOREIRA; MOREIRA, 2004). Além disso, sabe-se que o chumbo é um forte agente cancerígeno, e que ele acumula-se principalmente nos rins, fígado e ossos, provocando alterações gastrintestinais, neuromusculares e anemia (LIMA et al., 2015).

A toxicidade do Chumbo, em nosso corpo, provém de sua interferência no funcionamento das membranas celulares e enzimas, acarretando em distúrbios principalmente no sistema nervoso, na medula óssea e nos rins, sendo a encefalopatia (ou doenças cerebrais, como a encefalopatia hepática que faz com que o cérebro deixe de funcionar corretamente) um dos principais riscos do chumbo presente no organismo (RAMOS MOREIRA; MOREIRA, 2004).

As principais medidas de prevenção a esses problemas devem ser planos de prevenção primária, buscando medidas que buscam eliminar ou reduzir a exposição excessiva ao metal, e evitar o contato com fontes ocupacionais. Dentre essas medidas as principais devem ser a utilização de EPIs (máscaras, luvas e óculos), além de medidas de engenharia, como a substituição do elemento no processo ou isolamento do elemento.

Devido à sua grande presença em diversos tipos de indústrias e processos distintos, a presença de chumbo nos resíduos é considerada um perigo para a sociedade. Por sua elevada toxicidade, sua aparição nos recursos hidrológicos é considerada prejudicial e poluente ao meio. O limite máximo de descarga dos íons de chumbo é de 0,5 mg/L (CONAMA, 1986).

A água, fonte essencial para sobrevivência humana, também pode ser responsável por transmitir terríveis doenças para a sociedade, sendo um risco até hoje (BARSANO; BARBOSA; VIANA, 2014). A presença de chumbo em águas e solos pode resultar em uma série de problemas relacionados aos organismos dependentes desses ambientes, podendo ocasionar desde a redução do crescimento até a extinção da vegetação local (CHUMBO; ALTERNATIVAS, 2016).

O lançamento de resíduos perigosos, tal qual chumbo, apresenta riscos à sociedade, à economia e à natureza. Alguns exemplos destes riscos são:

mortandade de peixes, aumento de doenças causadas por produtos tóxicos, desvalorização imobiliária devido ao forte odor, perda econômica em setores de pesca e turismo, redução da água potável disponível, entre outras (BARSANO; BARBOSA; VIANA, 2014).

Visto todos os riscos discutidos anteriormente do contato dos seres vivos com o chumbo, cada vez mais pesquisas e investimentos são realizados para minimizar os impactos negativos desse metal (BAIRD, 2018). Hoje em dia, a maior presença de chumbo na atmosfera se dá devido à presença desse elemento no combustível veicular, segundo Baird (2018) e MACHADO et al. (2008). Entretanto, a presença de chumbo na gasolina ainda se faz importante, pois esse metal promove o aumento de octanas no combustível, o que previne detonações internas (autodetonação) e faz com que a gasolina queime de forma mais regular (ORTIZ, 2000). No Brasil, não se utiliza chumbo na gasolina, que é substituído pelo etanol, que produz o mesmo efeito.

#### 3.4. PROCESSAMENTO/RECUPERAÇÃO DE METAL EM SOLUÇÕES

Atualmente, o mercado econômico tem se mostrado cada vez mais competitivo, além de um aumento de normas e leis ambientais que levam as indústrias a adotarem diversas tecnologias para o tratamento dos resíduos gerados. Esses investimentos, além do aspecto ambiental, também possibilitam ganhos financeiros, uma vez que resíduos de indústrias podem conter matérias primas para outros setores (LIU; TIAN, 2012).

Devido à elevada quantidade de certos metais sendo liberados no ambiente, muitas dessas tecnologias se tornam inviáveis financeiramente, restringindo o acesso a alguns métodos por países mais desenvolvidos e com maior capacidade financeira (PILON-SMITS, 2005).

Para o caso do chumbo, umas das alternativas para se suavizar impactos ambientais são as chamadas fitorremediações, que consistem na utilização de plantas para remoção ou estabilização de contaminantes por meio de processos

físicos e químicos de ocorrência natural nas próprias plantas (GRATÃO et al., 2005).

Outro meio muito comum de ser visto em tratamentos de efluentes são as adsorções, que consistem na retenção ou captura de moléculas por forças químicas e/ou físicas do material inserido no meio. Dentre os métodos convencionais utilizados, para captura de compostos orgânicos e inorgânicos, a adsorção possui elevada viabilidade econômica e técnica, devido ao seu elevado custo-benefício (SCHWANTES et al., 2013).

Por último, ainda é válido de se destacar o processo físico-químico de precipitação. Este processo, também muito utilizado por diversas indústrias ao redor do globo, consiste na alteração da solução para que, por meio de reações químicas, seja possível precipitar o material de interesse como sólido (ESCUADERO-GARCÍA; ESPINOZA-ESTRADA, 2016).

Apesar de todos esses modelos, é muito comum a utilização simultânea, ou sequencial, de mais de uma técnica de tratamento para um mesmo poluente, visto que a escolha da técnica deve considerar características físico-químicas do poluente e das condições nas quais o tratamento ocorrerá (ALVES, 2007).

#### 3.4.1. Carvão Ativado

O carvão é um biomaterial muito utilizado nas indústrias como um bom adsorvedor de metais. Este material adsorvedor pode ser obtido em 3 formas principais, que são: fuligem, negro de fumo e ativado. A forma ativada é obtida por pirólise de madeiras em atmosfera controlada, seguida por ativação com sais e aquecimento em elevadas temperaturas. Tratamentos químicos e térmicos podem resultar em carvão ativado composto por fragmentos de dimensões extremamente reduzidas e de elevada área superficial (LEE, 1980); (IDAHO NATIONAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL LABORATORY NAVRATIL, 1997); (PAPACHRISTOU et al., 1993).

O estudo do processo de adsorção e utilização industrial desses materiais não é recente, estudos apontam que o uso pioneiro da adsorção em processos de purificação foi registrado no século XIX. Desde então pesquisadores vem buscando estudar e explorar da melhor forma o uso desses materiais adsorvedores (RODRIGUES, 2002).

A adsorção pode ser definida como sendo um processo de transferência de massa no qual uma ou mais substâncias (adsorvato) presentes em uma corrente gasosa ou líquida é transferida de forma seletiva para a superfície de um sólido poroso (adsorvente) (HEUMANN, 1997).

A principal diferença entre o processo de adsorção e de absorção se encontra no local onde o adsorvato (substância a ser “capturada”) será armazenada. No processo de absorção o adsorvato acumula-se nos poros internos, enquanto na adsorção ele fica acumulado nos poros superficiais do adsorvente.

A adsorção pode ser subdividida em dois métodos, a adsorção química, que ocorre por meio de ligações químicas, e a adsorção física que ocorre por meio de ligações intermoleculares – por exemplo ligações de Van der Waals (BRETSCHNEIDER; KURFURST, 1987).

O processo de adsorção é muito complexo e depende da natureza química e física do adsorvato e do adsorvente, sendo assim, projetos que envolvem adsorção são feitos baseados em experiências com casos similares ou de experimentos (RODRIGUES, 2002).

A eficiência da adsorção irá depender, principalmente, de fatores como:

- Superfície específica;
- Tamanho e estrutura dos poros;
- Reatividade dos diferentes componentes do material;
- Características do adsorvato (tamanho, massa molar e grupos funcionais das moléculas);
- Características da solução (pH, condutividade, temperatura, carbono orgânico dissolvido, turbidez, metais dissolvidos, etc.).

A escolha dos sólidos adsorventes é um ponto determinante para se alcançar o sucesso nos projetos. Materiais utilizados como trocadores de íons ou como materiais adsorvedores podem ser instáveis em meios agressivos. Essas instabilidades podem ser observadas pelos processos de inchamento, de hidratação e até de solubilização (GREEGG, 1951).

Na tabela 1 se mostra a capacidade de adsorção de íons metálicos (em mg/g) por alguns materiais adsorvedores utilizados industrialmente:

*Tabela 1 - Capacidade de Adsorção de Íons Metálicos.*

Material	Capacidade de adsorção (mg/g)
Carvão ativado	500-950
Sílica gel	300
Alumina ativada	235
Argilas	130-250
Zeólitas	300-500

(VALERY; EVELIN; OLIVEIRA, 1990).

Dentre vários tipos de materiais adsorventes, o carvão ativado é um dos mais populares, e é muito comum de ser utilizado para remover odores, gostos e colorações em misturas gasosas e/ou líquidas. Devido a essa alta eficiência de adsorção, seu uso vem se expandindo para o tratamento de efluentes de um modo geral (NOLL; GOUNARIS; HOU, 1992).

#### 3.4.2. Precipitação de Chumbo

Os metais tóxicos, como o chumbo, podem estar presentes em ambientes aquáticos de algumas formas, sendo as mais comuns a forma iônica e na forma de complexos solúveis. Esses metais podem acabar formando ou ficando retidos em partículas coloidais minerais ou orgânicas, ou ainda podem ficar retidos no sedimento (FEEMA, 1992).

A mudança entre essas diferentes formas é dependente das condições de pH, forças iônicas, temperaturas, da presença de ligantes disponíveis, da velocidade na vazão do efluente e da atividade biológica. Portanto, vazões de efluentes



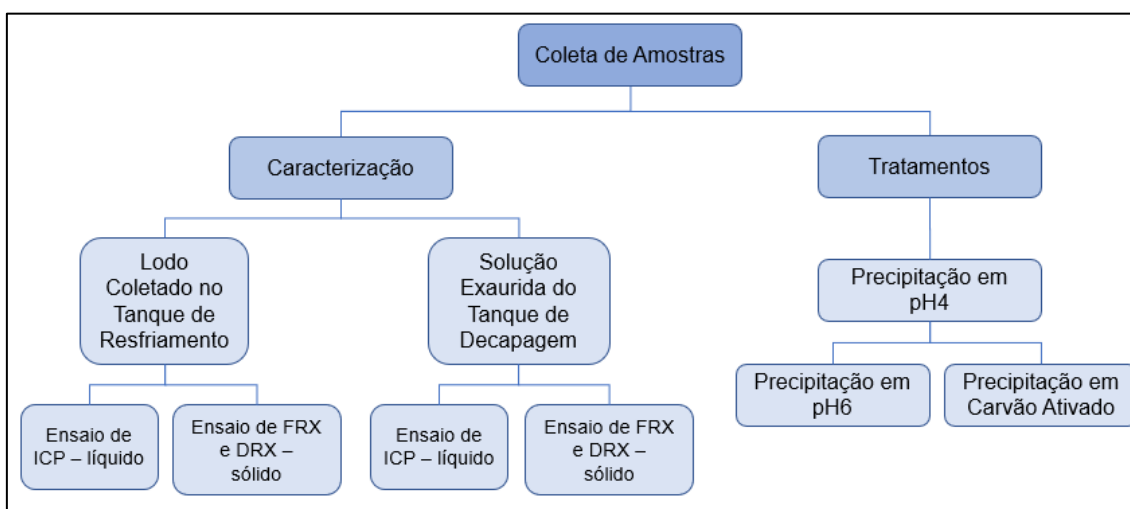


## 4. METODOLOGIA

Neste capítulo são abordados os materiais utilizados e a metodologia adotada no desenvolvimento do trabalho. As etapas de obtenção das amostras foram realizadas em uma usina siderúrgica semi-integrada, e os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Toda etapa experimental do trabalho é representada no fluxograma da figura 9. O estudo foi subdividido em duas etapas principais: caracterização e tratamento.

*Figura 9 - Fluxograma do trabalho desenvolvido.*



### 4.1. COLETA DE AMOSTRAS

Para realização da coleta das amostras, foram avaliados quais os descartes ocorriam após o material ser submetido pelo processo de recozimento. Com isso foram selecionados os tanques de resfriamento e tanque de decapagem como os locais a serem explorados. Estes dois tanques são etapas subsequentes ao processo de recozimento, e, portanto, foram explorados a fim de se encontrar os teores de chumbo residual da linha de galvanização.

A coleta de amostra do tanque de resfriamento, ocorreu no dia 22/03/2022, durante a parada da produção para manutenção preventiva das máquinas. Desta forma, na data em questão, a amostra foi coletada diretamente do tanque de resfriamento, sendo retirada com um copo Becker o lodo residual no fundo do tanque. Este processo de limpeza dos tanques acontece a cada 40 dias aproximadamente, variando conforme demandas de mercado e de manutenção das máquinas.

Entre a limpeza anterior e a coleta de amostras do dia 22 de março, foram produzidas cerca de 3.006 toneladas de arame galvanizado. Foram retiradas duas amostras representativas do tanque, um exemplo da amostra é representado pela imagem 4, a seguir:

*Imagem 4 - Amostra do tanque de resfriamento.*



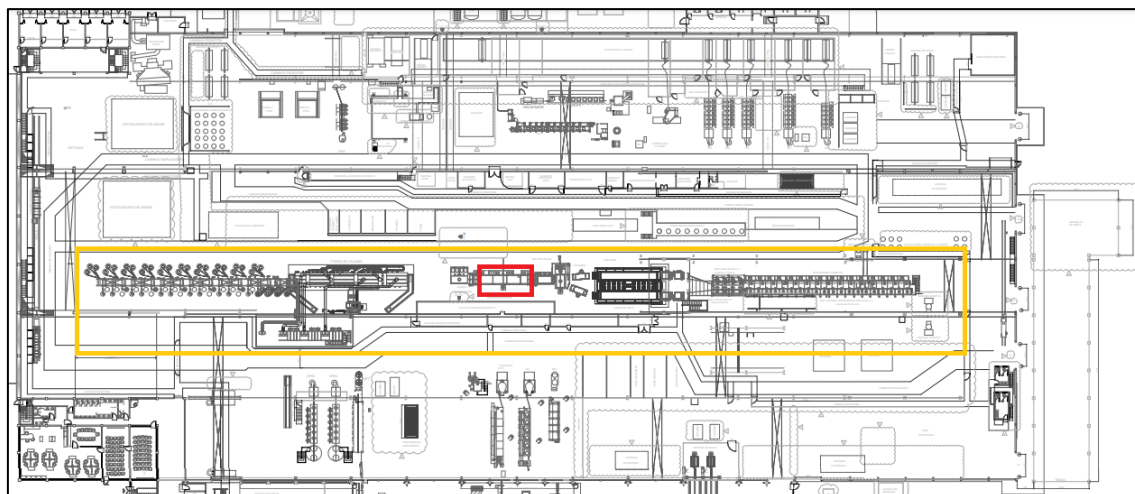
Já a coleta de amostras do tanque da decapagem foi realizada com a produção de arames funcionando, sem a necessidade de estar com a linha parada. Isso se dá devido aos descartes, para esse tanque, serem realizados ao longo das semanas, sem estar vinculado às manutenções preventivas.

Contudo, durante as manutenções preventivas, as quantidades de descartes são muito maiores, visto que há a necessidade de se esvaziar o tanque de decapagem para sua manutenção e limpeza. A quantidade interna do tanque pode variar entre 6.853 e 4.965 litros (quantidade máxima e mínima de capacidade do tanque).

A solução exaurida do tanque de decapagem foi coletada no final da tubulação da linha, uma vez que essa tubulação possui este único líquido passando. Visto que a amostra coletada é bifásica, e a parte sólida possui a tendência de ficar submersa, o descarte da solução foi liberado 10 minutos antes da realização da coleta, com o intuito de capturar também essas partículas trazidas por arraste.

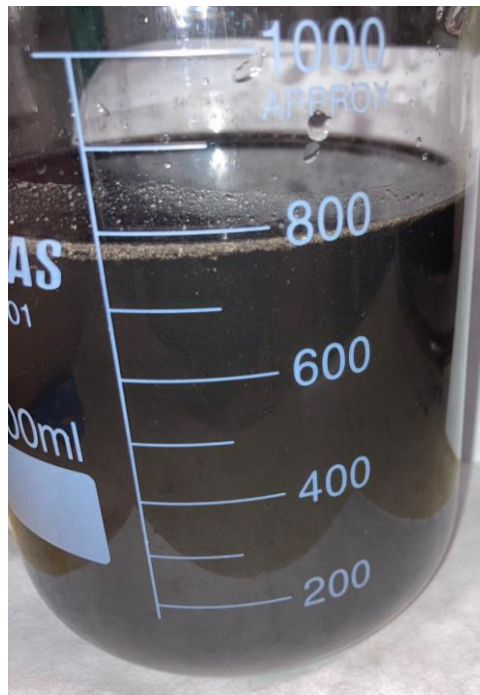
Na figura 10, se ilustra destacado em laranja a linha de produção de arames galvanizados, e, destacado em vermelho, o tanque de decapagem ácida de onde as amostras foram retiradas:

*Figura 10 - Planta da Fábrica.*



A amostra foi coletada no dia 4 de agosto de 2022, quando foram produzidas cerca de 1.353 toneladas de arame desde o último descarte completo do banho. Para essa coleta foram separados dois frascos de 1L, somando aproximadamente 900mL de solução em cada frasco. Na imagem 5 se ilustra a solução coletada:

*Imagem 5 - Amostra da solução exaurida do tanque de decapagem.*



## 4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E SOLUÇÕES

### 4.2.1. Resíduos Sólidos - Lodo

Para a caracterização do resíduo sólido coletado no tanque de resfriamento, primeiramente as amostras foram filtradas e após secadas em estufa, à 50°C, durante 24h.

Utilizou-se a técnica de fluorescência de raio-x para uma análise elementar inicial, com a intenção de observar em quais resíduos estavam presentes as maiores quantidades de chumbo. Após, foram realizados ensaios de difração de raio-x, já para se conhecer em quais fases o chumbo está presente nas amostras dos tanques. A imagem 6 mostra o equipamento utilizado para realização dos ensaios de FRX:

Imagem 6 -FRX



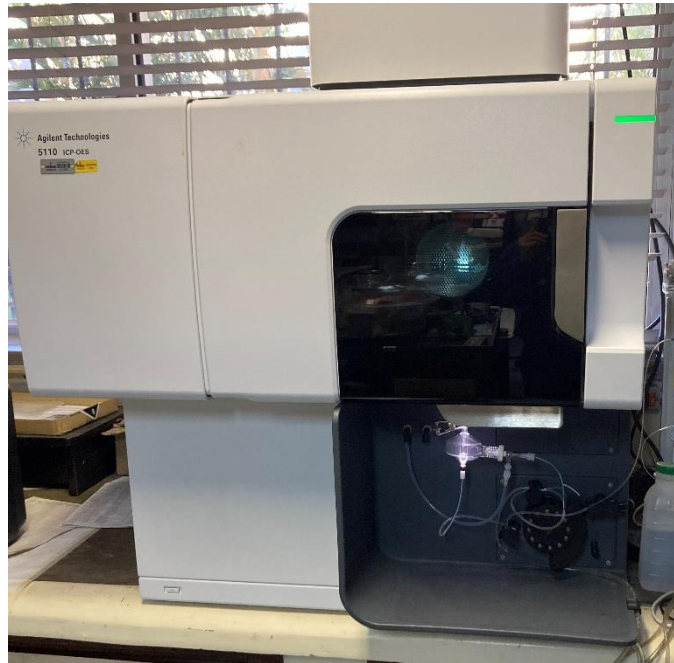
#### 4.2.2. Soluções Exauridas

O método escolhido para caracterizar a solução exaurida do tanque de decapagem química foi o de ICP – Plasma por Acoplamento Indutivo, da sigla em inglês *Inductively Coupled Plasma*. O ensaio consiste em uma análise de química instrumental, permite analisar as soluções que contenham metais, semimetais, enxofre e fósforo, resultando na presença ou não destes elementos em partes por milhão (p.p.m.) ou partes por bilhão (p.p.b.) da amostra.

Na água de resfriamento, filtrada, não é esperada concentração de chumbo, visto a baixa solubilidade do mesmo em água. E por esse motivo, não foram realizados os ensaios de ICP com o líquido.

A imagem 7, mostra o equipamento utilizado para realização dos ensaios de ICP:

*Imagem 7 - ICP - OES.*



Para a preparação das amostras que foram submetidas a este ensaio, as alíquotas foram filtradas para a remoção dos sólidos suspensos e diluídas conforme padrão operacional da máquina.

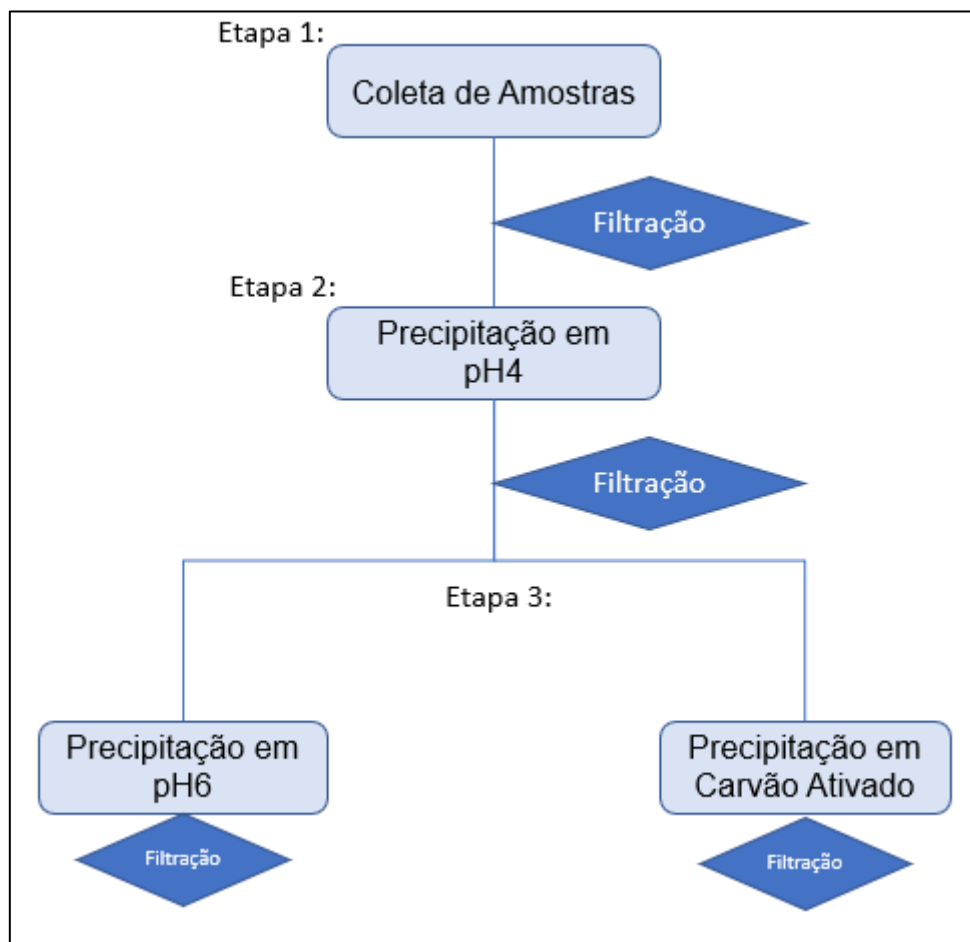
#### 4.3. TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO DE SOLUÇÕES EXAURIDAS

A realização dos testes e tratamentos para remoção de chumbo foram realizadas apenas nas soluções exauridas. As amostras de soluções coletadas na indústria foram separadas de modo aleatório em 2 amostras de aproximadamente 800 ml cada uma.

O tratamento para remoção do chumbo foi realizado na solução, após a filtragem inicial, e consiste em 3 etapas principais conforme a figura 11, que representa o fluxograma dessa etapa.



Figura 11 - Fluxograma testes realizados no projeto.



Etapa 1: Foram filtradas as duas amostras iniciais, realizando-se ensaios de FRX no material retido no filtro e ICP em alíquotas das soluções. As soluções filtradas foram divididas em 4 frascos;

Etapa 2: Elevou-se o pH das quatro amostras para aproximadamente 4,0 com intensão de precipitar o Fe presente na solução. Após, a elevação de pH, aguardou-se cerca de 24 horas para completa precipitação das partículas. Em seguida, foram filtradas as amostras e separadas alíquotas para os testes de FRX (parte sólida) e ICP (solução). Para elevação de pH utilizou-se uma solução de NaOH com a concentração de 1 mol/L.

Etapa 3: Na última etapa, realizou-se dois testes diferentes, cada um em duplicata. Em dois frascos, elevou-se o pH até aproximadamente 6,0 e nos outros dois frascos realizou-se a adição de carvão ativado na concentração de 20g/L.

A escolha dos pH's de trabalho e a concentração de carvão ativado, utilizados na etapa 2 e 3, foram baseadas no trabalho da Allani Alves (ALVES, 2007) que utilizou carvão ativado para obtenção de chumbo de um efluente contendo cloreto de chumbo.

Nos testes com elevação do pH até 6, realizou-se a filtração logo após a adição do NaOH, porém, percebeu-se que a precipitação não era imediata e poderia ocorrer uma precipitação tardia em algumas alíquotas. Sendo necessária a repetição dos testes, e após a adição da solução de NaOH para elevação de pH, aguardou-se 24h para uma possível precipitação tardia de alguns elementos e só então realizou-se a filtração.

Para o experimento com carvão ativado, o adsorvente foi adicionado na solução, e deixado sob agitação por 120min. Realizando-se a filtração logo após esse processo.



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados dos ensaios realizados para as duas etapas do trabalho, a caracterização das soluções e lodos, bem como as análises de recuperação de chumbo, conforme se ilustra na figura 9.

### 5.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO E SOLUÇÃO

#### 5.1.1. Lodo do Tanque de Resfriamento

O resultado da caracterização do lodo retirado do tanque de resfriamento da linha de galvanização nos indica um elevado percentual de chumbo presente no resíduo. Na tabela 2 se ilustra as concentrações dos elementos presente no sólido retirado do tanque:

*Tabela 2 - Resultados da Caracterização por Fluorescência de Raios-X.*

Elemento	%	+/-	Erro
Pb	96.401	+/-	0.325
Si	1.688	+/-	0.087
Fe	0.847*	+/-	0.056
P	0.705	+/-	0.034
Cr	0.105	+/-	0.015
V	0.055	+/-	0.011
Cu	0.043	+/-	0.014

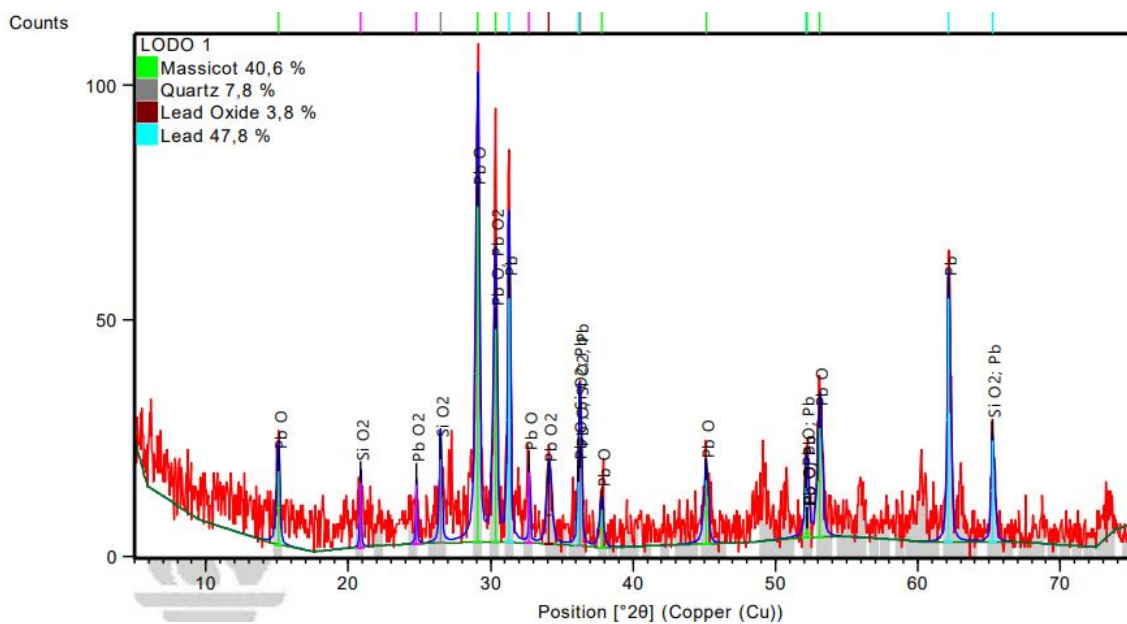
A imagem 8, a seguir, ilustra a amostra de lodo após o processo de secagem por 24 h em estufa:

Imagem 8 - Amostra de lodo retirada do tanque de resfriamento após seca em estufa.



Para melhor identificar quais os compostos presentes no sólido, foi realizado o ensaio de difração de raio-x. Os resultados são ilustrados na figura 12:

Figura 12 - Resultados da caracterização por difração de Raios-X.



Com base nessas duas análises, chegou-se à conclusão de que o resíduo proveniente do tanque de resfriamento da linha de Galvanização, consiste majoritariamente em óxido de chumbo e chumbo puro.

Conforme discutido nas referências bibliográficas, o óxido de chumbo consiste em um produto intermediário para a produção de chumbo metálico.

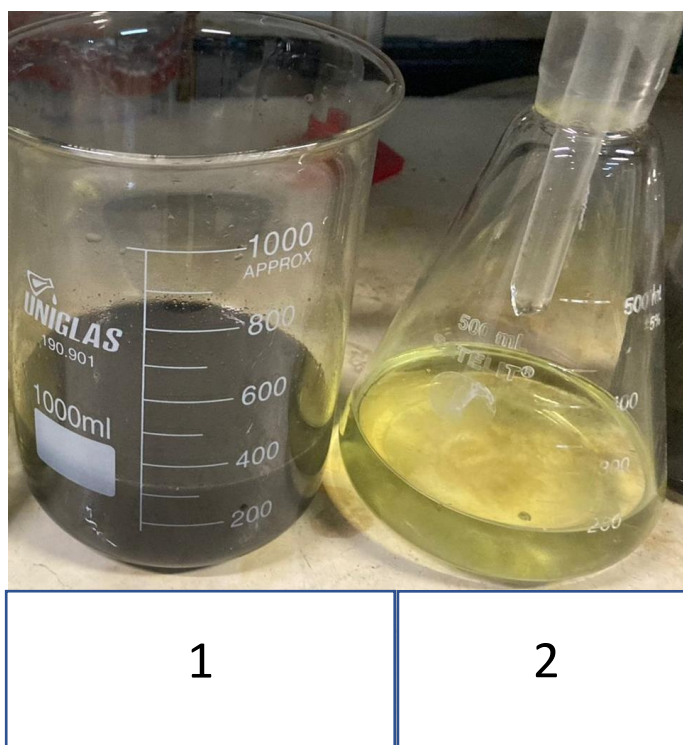
Então esse resíduo poderia ser enviado para produção primária de chumbo, utilizado por empresas que utilizem chumbo em seus produtos, ou empresas que utilizam óxido de chumbo em suas linhas de produção. Alguns exemplos de aplicação são as cerâmicas vitrificadas, muito comum no nordeste brasileiro.

Este lodo é extraído, em média, 11 vezes por ano – número de vezes aproximado de parada da linha de produção para realização de manutenção preventiva e corretiva, porém a indústria não possui exatidão em valores de produção deste resíduo. Por esse motivo, estimou-se da expertise de alguns funcionários que, em média, a cada parada para limpeza se extraia cerca de 162 kg deste material. Desta forma, poder-se-ia extrair cerca de 1,8 tonelada/ano deste lodo.

#### 5.1.2. Solução Exaurida do Tanque de Decapagem Química

A solução exaurida do tanque de decapagem possui duas fases presentes, uma fase líquida com coloração esverdeada e uma fase sólida preta. Para separação de ambas, a amostra foi filtrada, obtendo-se o resíduo sólido preto separado da solução amarelada. Na imagem 9 se ilustra o resultado desse processo:

*Imagem 9 – Solução Retirada do Tanque de Decapagem.*



Descrição da imagem: 1- Solução coletada com mistura de duas fases presentes; 2 – Solução depois de filtrada.

Para caracterização da solução filtrada foi selecionado o método de ICP, utilizando uma matriz de ácido clorídrico diluído. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3:

*Tabela 3 - Caracterização da Solução Exaurida do Tanque Decapagem Química.*

Elemento	Quantidade (g/l)
Fe	2,79
Pb	1,08
Ca	0,35

A caracterização da solução mostra uma presença muito grande de ferro, devido à exposição do arame (feito de aço) ao ácido clorídrico. Uma presença relativamente menor do chumbo, pois sabe-se que nem todos os arames que passam pelo tanque entram em contato com o metal, e existe uma boa parte do elemento que fica no tanque de resfriamento (etapa anterior à decapagem química).

A concentração de chumbo encontrada na solução não está de acordo com a resolução nº 20 do CONAMA, que indica, conforme discutido na revisão bibliográfica, um limite máximo para íons de chumbo de 0,05 mg/L.

Por último, constatou-se uma pequena presença de cálcio, originado devido ao sabão de trefila que não foi totalmente removido. Isso se dá por dois motivos principais: o primeiro seria o não recozimento de alguns arames por características mecânicas esperadas do arame pelo cliente final, já que a temperatura da cuba de recozimento tem por função secundária a queima deste sabão. Um segundo motivo para aparição deste sabão de trefila é a não remoção completa por falta de pontos de atrito, e isso se dá para a conservação da superfície do metal.

Já as partículas sólidas suspensas junto à solução, foram filtradas, sem nenhum tratamento prévio, e caracterizadas pelo ensaio de difração de raio-x e fluorescência de raio x. O ensaio de FRX foi realizado com o intuito de descobrir a fração de chumbo presente no sólido, e na tabela 4 se ilustra os resultados:

*Tabela 4 – Resultado de FRX para o Material Particulado Após Filtração da Solução*

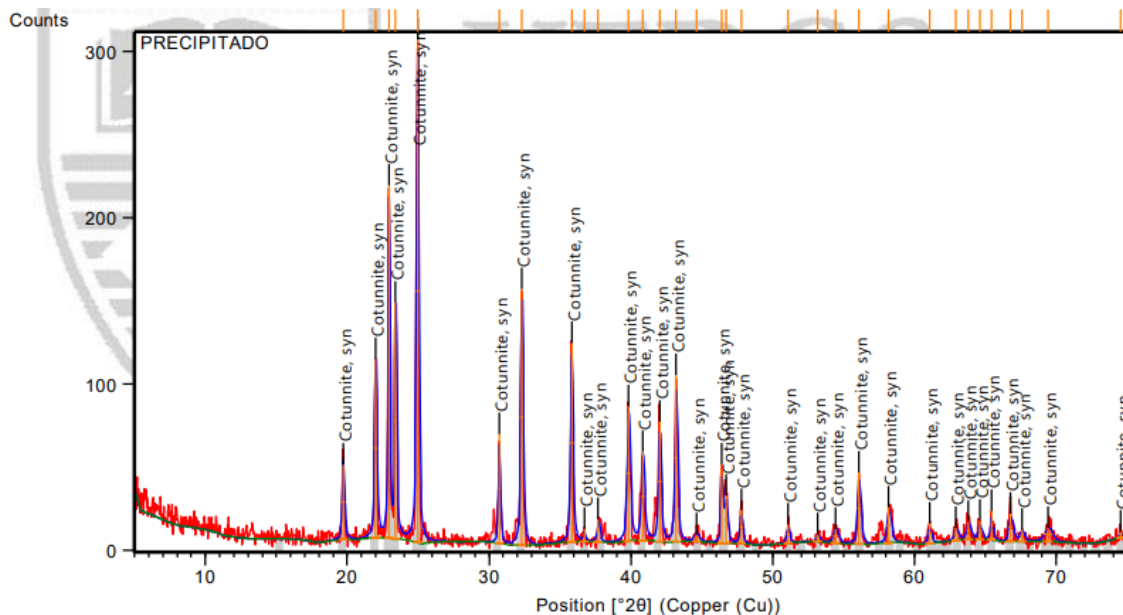
Elemento	ppm	error
Pb	1.721	+/- 31
Zn	40.925	+/- 352
Fe	18.466	+/- 252
Ti	16.158	+/-254
Bal	543.071	+/- 2371
Si	65.480	+/- 1558
Cl	107.185	+/-868
S	200.852	+/- 1513

\*Bal = elementos químicos não identificados pela técnica – com número atômico inferior a 12.

Do ensaio de FRX, foi possível perceber que as partículas suspensas não são em sua maioria o chumbo, como era esperado. Por não haver uma manutenção e limpeza da tubulação, existem diversas fontes de contaminação nesta solução coletada, isso justifica a presença de contaminantes como zinco, enxofre e titânio.

Já a caracterização dos compostos presentes é representada na figura 13, que consiste no resultado do ensaio de DRX:

*Figura 13 - Resultado DRX do Precipitado da Solução Exaurida do Tanque de Decapagem Química.*



Dessa análise é possível afirmar que o chumbo encontrado na solução exaurida está combinado junto ao cloro do ácido clorídrico, utilizado no tanque para realização da decapagem química do arame, formando assim o composto  $PbCl_2$ .

## 5.2. RECUPERAÇÃO DE CHUMBO DAS AMOSTRAS DA SOLUÇÃO EXAURIDA DO TANQUE DE DECAPAGEM

Os resultados que serão apresentados neste subcapítulo, permitem a comparação entre os dois modelos propostos, para melhor avaliar qual o percurso que gerou mais resultado na redução de concentração do chumbo da solução.

Para avaliação das duas rotas de recuperação de chumbo propostas, utilizando adsorção em carvão ativado ou precipitação em pH 6,0, foram levantados dados de ensaios de ICP que avaliaram a diminuição, ou não, da

concentração dos elementos da solução ensaiada. Também, utilizou-se os ensaios de FRX como uma maneira de validação dos resultados obtidos. Para todas as etapas (2 e 3), houve a precipitação de partículas sólidas. Todos os dados experimentais obtidos são mostrados em tabelas para sua melhor visualização.

Conforme discutido anteriormente, a solução exaurida do tanque de decapagem possui uma presença de chumbo que é aproximadamente 21,5 vezes mais concentrada que o limite máximo previsto pelo CONAMA.

Assim, após a filtração inicial (etapa 1), os ensaios continuaram com a segunda etapa que consistia na elevação para pH 4,0 da solução obtida da filtração. A tabela a seguir ilustra os resultados das concentrações dos dois principais elementos obtidas tanto na solução resultante com pH elevado quanto para o precipitado que foi formado durante este processo.

*Tabela 5 - Resultados Obtidos Após Precipitação em pH 4,0*

Elemento	Concentração na solução (p.p.m)	Desvio padrão (%)	Concentração no precipitado (p.p.m)	Desvio padrão (%)
Fe	2.293	8%	372.414	3%
Pb	596	1%	32.782	25%

Para etapa 2, notou-se que a concentração de chumbo obteve uma queda de aproximadamente 45% em relação a etapa 1, enquanto a concentração de ferro caiu apenas cerca de 18%.

A partir disto, conforme ilustrado na figura 11, iniciou-se a etapa 3 do trabalho, quando as amostras (soluções remanescentes) foram divididas para testes com carvão ativado e testes em pH 6,0, com a intenção de se verificar qual o melhor método de se extrair o Pb. Os resultados estão ilustrados na tabela 6:

*Tabela 6 - Resultados dos Testes da Etapa 3 (Adsorção em Carvão Ativado ou Precipitação em pH6).*

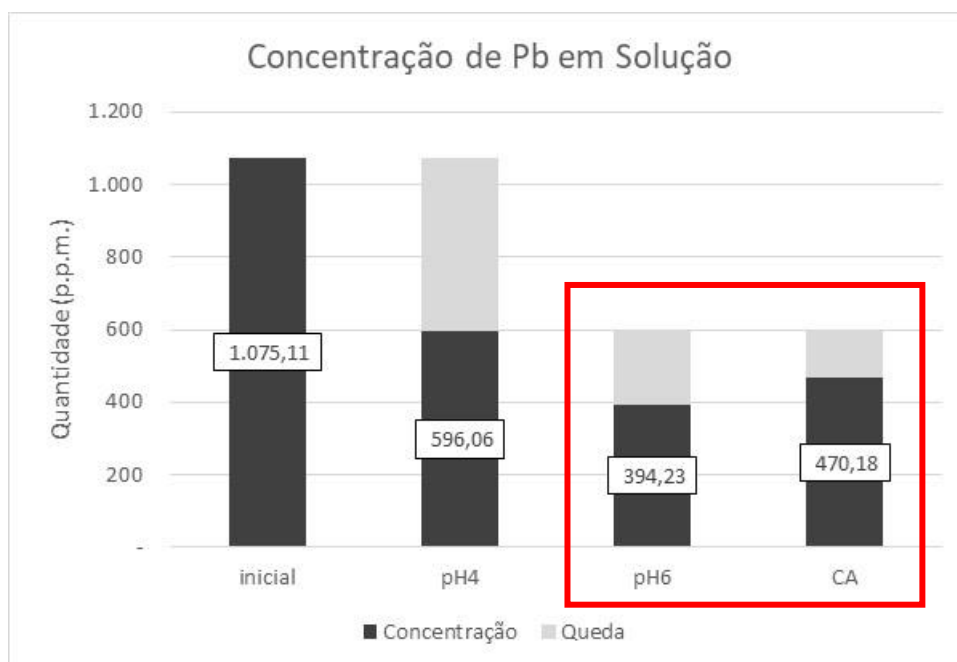
Tipo de teste	Elemento	Concentração na solução (p.p.m)	Desvio padrão (%)	Concentração no precipitado (p.p.m)	Desvio padrão (%)
---------------	----------	---------------------------------	-------------------	-------------------------------------	-------------------

Elevação para pH 6,0	Fe	1.740	1%	295.566	6%
	Pb	394	6%	76.799	7%
Adição de Carvão Ativado	Fe	2.206	2%	45.929	6%
	Pb	470	19%	3.853	5%

Destes resultados foi possível perceber que os métodos não foram eficientes para remoção do chumbo aos níveis de concentração exigidos pelo CONAMA. Nota-se que o ferro acabou sendo um “concorrente” para a adsorção do chumbo pelo carvão ativado, pois apesar de não se mudar o pH da solução, houve uma diminuição na concentração do ferro também.

Para melhor visualização dos resultados envolvendo o chumbo, elemento de estudo do trabalho, na figura 14 se ilustra a queda da concentração em solução da presença de chumbo.

*Figura 14 - Concentração de Pb em Solução nas Diversas Etapas do Trabalho.*



Com base no gráfico da figura 14, nota-se que a queda de concentração tanto para pH 6,0, quanto para os testes com carvão ativado resultaram em valores muito próximos. As quedas em relação à amostra inicial foram significativas, sendo que os testes com pH 6,0 resultaram em uma queda de



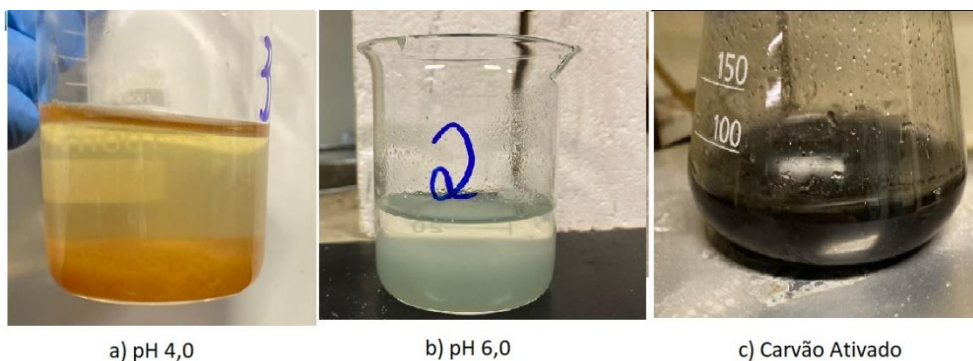
63%, e para os ensaios com carvão ativado a concentração final ficou 56% menor que a inicial.

Este valor, ligeiramente superior para as amostras em pH 6,0 pode ser um indicativo da presença de ferro ter influenciado negativamente o papel de adsorvente do carvão ativado. Os resultados da queda de concentração de ferro, em relação a amostra de pH 4,0, mostram que o ferro caiu 4% em relação à sua concentração na etapa 2.

Uma queda abrupta na concentração de ferro, ao elevar-se o pH da solução para 6,0, já era esperada devido à solubilidade do elemento para pH mais alcalinos/neutros. Essa queda na concentração foi de aproximadamente 24% em relação à concentração da etapa 2.

Na imagem 10 se ilustra os 3 ensaios realizados, e a solução com seu precipitado no fundo.

*Imagem 10 - Soluções com seus Precipitados no Fundo.*



Descrição da imagem: a) solução e precipitado em pH 4,0; b) solução e precipitado em pH 6,0; c) solução e precipitado com adição de carvão ativado.

Projetando-se, com as mesmas condições de amostragem, a quantidade de chumbo retida em um ano para o pH 6 seria de aproximadamente 51 kg, enquanto com a utilização do carvão ativado seria de 45 kg. Supondo, apenas a realização da etapa 2, para recuperação de chumbo, em um ano estimasse que apenas 36 kg sejam recuperados.

Para se analisar o potencial de recuperação de chumbo para estes dois métodos, partiu-se do pressuposto que a indústria em questão esvazia o tanque pelo menos 11 vezes ao ano, e este número é previsto para paradas

preventivas/corretivas de manutenção dos equipamentos, e, que o tanque estivesse cheio nessas paradas – equivalente a 6.853 litros. Foram levantados dados de 1 mês de produção, que variou entre 1.543 e 2.415 toneladas (entre janeiro e agosto de 2022) - ilustrados pela tabela 7.

*Tabela 7 - Produção de Arames na Linha de Galvanização entre janeiro e agosto de 2022*

Mês	Produção (toneladas)
Jan	1.543
Fev	2.017
Mar	2.149
Abr	2.415
Mai	2.307
Jun	1.709
Jul	2.152
Ago	2.177
média	2.059

Sabendo-se que a amostra coletada é referente a uma produção de 1.353 toneladas de arame, projetou-se uma concentração inicial para a produção média do ano, de 2.059 toneladas, chegando-se a uma concentração de aproximadamente 1,64 g/L de chumbo.

Mantendo-se a queda percentual referente à concentração inicial de chumbo, é possível estimar a quantidade do metal que pode ser recuperada em um ano de produção. Na tabela 8, a seguir, se ilustra essas estimativas.

*Tabela 8 - Projeção de Chumbo Recuperado com cada Etapa.*

Etapa	Queda de concentração	Concentração final*	Quantidade Recuperada (g)	Quantidade em 1 ano (kg)*
-------	-----------------------	---------------------	---------------------------	---------------------------

---

pH 4	45% 0,90	5.057,51	55,63
pH 6	63% 0,61	7.080,52	77,89
C.A.	56% 0,72	6.293,80	69,23

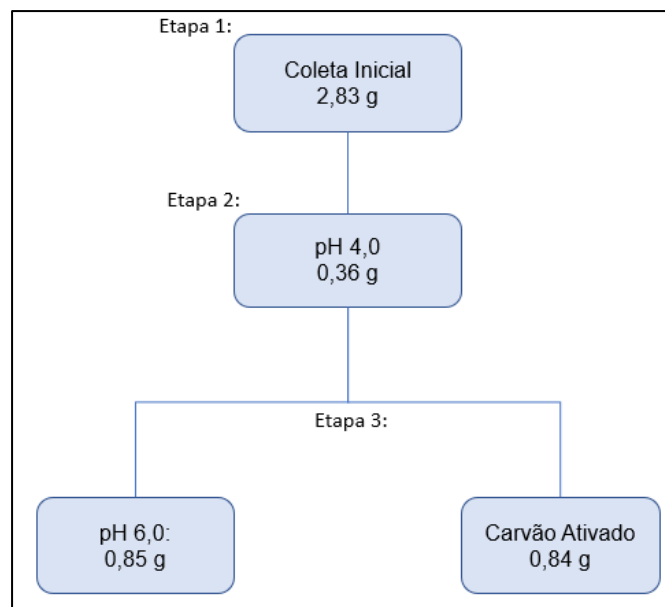
---

\*Dados projetados.

Com essas projeções, uma diferença mais acentuada surge quando comparamos as 2 etapas do estudo, e quando comparamos os dois métodos de recuperação estudadas na terceira etapa (carvão ativado e elevação para pH 6,0). Para fins de comparação, a utilização de carvão ativado reduziu a concentração de chumbo 7% a menos que quando elevamos as amostras para pH 6,0.

Após a finalização de todas as etapas, foi possível avaliar o balanço de massa resultante dos processos de filtração realizados. Para isso, elaborou-se um fluxograma com as massas totais resultantes de cada etapa após a filtração das soluções. O fluxograma com esses resultados é representado na figura 15, a seguir:

*Figura 15 - Fluxograma de Massas dos Processos de Filtragem.*



## 6. CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal estudar métodos de recuperação do chumbo como resíduo de uma linha de galvanização de arames. Baseando-se nos resultados obtidos nos testes laboratoriais, e nas caracterizações iniciais dos resíduos, pode-se concluir os seguintes pontos:

- a) O lodo que permanece no tanque de resfriamento possui um potencial técnico para ser utilizado em indústrias que utilizam óxido de chumbo e chumbo puro em suas produções, sem necessidade de tratamentos prévios, aumento sua viabilidade econômica;
- b) A solução exaurida do tanque de decapagem química de arames possui uma concentração de chumbo de aproximadamente 21 vezes maior que o limite permitido pelo CONAMA, o que impossibilita o seu descarte, em rios, lagos e outras fontes hídricas, sem tratamento prévio;
- c) Os resultados obtidos para precipitação de chumbo em pH 6,0 foram mais satisfatórios que quando utilizado o carvão ativado. Isso é comprovado tanto pela concentração final de ambas as soluções, quanto para as quantidades encontradas em cada um dos precipitados de ambas as etapas;
- d) A eficiência da utilização de carvão ativado pode ter sido influenciada pela presença de ferro em elevadas concentrações no soluto;
- e) A concentração de chumbo remanescente na solução indica a possibilidade de uma recuperação maior desse metal para uma possível continuação do projeto, além de indicar a necessidade de tratamento posteriores na solução para atingir níveis permitidos em legislação;
- f) As possíveis quantidades recuperadas de chumbo, tanto no tanque de resfriamento, quanto no tanque de decapagem química, tendem a ser um empecilho para comercialização desses coprodutos;

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliando o desenvolvimento deste trabalho, esta linha de estudo pode ser aprofundada com as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Variar concentrações de carvão ativado para melhor adsorver chumbo;
- Variar tempo de agitação com carvão ativado;
- Avaliar precipitação do Chumbo e Ferro para pH's maiores de 6,0;
- Verificar qualitativamente, com o ensaio de DRX, quais os compostos precipitados em pH 4,0 e 6,0;
- Variar tempo de precipitação para pH 4,0;
- Estudar outros meios de capturar chumbo de soluções ácidas.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT, N. 10004. Resíduos Sólidos - Classificação. . 2004.

ALVES, A. C. M. **Avaliação do Tratamento de Efluentes Líquidos Contendo Cobre e Chumbo por Adsorção em Carvão Ativado.** [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2007.

AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. **Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products.** [s.l: s.n.].

AZEVEDO, M. L. **Análise da Lubrificação na Superfície e nas Propriedades de Arames de Alto Teor de Carbono Trefilados.** [s.l.] Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2016.

BAIRD, C. Química ambiental. 2018.

BARSANO, P. R.; BARBOSA, R. P.; VIANA, V. J. **Poluição Ambiental e Saúde Pública.** [s.l.] Editora Saraiva, 2014.

BIEHL, L. V.; HACKENHAARL, R. A.; SOUSA JUNIOR, O. B. DE. Princípios do processo de galvanização à quente. **Vetor**, v. 2, n. 2, p. 93–110, 2014.

BRETSCHNEIDER, B.; KURFURST, J. **Air Pollution Control Technology** PragueElsevier, , 1987.

CABRAL, E. R.; MANNHEIMER, W. A. Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico: princípios e processos, normalização e controle de qualidade, aplicação e situação no Brasil. **Centro de Pesquisas de Energia Elétrica - CEPEL**, p. pag. 120 a 121, 1979.

CAPIOTTO, N. **Uso do Silano BTSE como Protetivo Contra a Corrosão de Laminados de Aço Carbono.** [s.l.] Escola Politécnica de São Paulo, 2006.

CAPITANI, E. M. DE; PAOLIELLO, M. M. B.; ALMEIDA, G. R. C. DE. Fontes de exposição humana ao chumbo no Brasil. v. 42, p. 311–318, 2009.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos.** [s.l: s.n.]. v. 6 edição

CHUMBO, C. P. O. R.; ALTERNATIVAS, L. L. E. Contaminação por chumbo, riscos, limites legais e alternativas de remediação. p. 249–276, 2016.

CONAMA, C. N. DE M. A. **Resolução Conama Nº 20**BrasilCONAMA, , 1986.

CRISTINA, F.; FALDINI, B. Galvanização a Quente : Processo por Batelada. p. 1–20, 2003.

DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. Drawing of Wire, Rod and Tube. In: **Handbook of workability and process design.** [s.l: s.n.]. p. 278–290.

DOVE, A. B. **Steel Wire Handbook.** Vol. 2 ed. Stanford: The Wire Association, 1979.

EPPENSTEINER, F. W.; JENKINS, M. R. Chromate Conversion Coatings. In: **Metal Finishing.** [s.l: s.n.]. p. pag. 494-506.

- ESCUADERO-GARCÍA, R.; ESPINOZA-ESTRADA, E. Precipitation of Lead Species in a Pb – H<sub>2</sub>O System. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, n. October, p. 46–50, 2016.
- FEEMA. **Poluição Hídrica da Baía de Guanabara por Metais Pesados Cromo e Zinco**Rio de Janeiro - RJ, Brasil, 1992.
- FILHO, E. B.; BENTO, I.; SILVA, D. A. **Conformação plástica dos metais**. [s.l: s.n.].
- GALVINFOCENTER; GALVINDONOTE. **Protegendo Chapas de Aço Galvanizadas de Manchas de Estocagem**, 2011.
- GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. [s.l.] Editora Guanabara Dois SA, 1996.
- GIORGINI, D. G. **Otimização do Processo de Trefilação Através da Proposição de um Modelo de Previsão da Força de Trefilação Adequado às Condições Reais da V & M do Brasil**. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2013.
- GRATÃO, P. L. et al. Phytoremediation: green technology for the clean up of toxic metals in the environment. **Brazilian Journal Plant Physiology**, v. v.17, p. pag. 53-64, 2005.
- GREEGG, S. J. **The Surface Chemistry of Solids**. 3<sup>a</sup> Ed. ed. [s.l.] Chapman & Hall Ltda, 1951.
- HEUMANN, W. L. **Industrial Air Pollution Control Systems**. [s.l.] McGraw-Hill, 1997.
- HWANG, J. K. et al. Microstructural Evolution and Deformation Behavior of Twinning-induced Plasticity (TWIP) Steel During Wire Drawing. **Materials Science & Engineering**, p. 1–12, 2015.
- IBRAM, I. B. DE M. **Perdas Anuais Devido a Corrosão do Aço**. Disponível em: <<https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/>>. Acesso em: 19 jun. 2022.
- ICZ. **Guia da Galvanização**São PauloICZ, Instituto de metais não ferrosos, , 2012.
- IDAHO NATIONAL ENGINEERING AND ENVIRONMENTAL LABORATORY NAVRATIL, J. D. **Removal of radioactive materials and heavy metals from water using magnetic resin**USAUS Patent, , 1997.
- INSTITUTO AÇO BRASIL. **Historia do Aço**. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/historia-do-aco/>>. Acesso em: 13 set. 2022.
- INSTITUTO AÇO BRASIL. **Anuário Estatístico 2021**. Rio de Janeiro - RJ: [s.n.]. Disponível em: <[https://aco-brasil.homolog.dev.br/wp-content/uploads/2021/07/Anuario\\_Completo\\_2021.pdf](https://aco-brasil.homolog.dev.br/wp-content/uploads/2021/07/Anuario_Completo_2021.pdf)>.
- LEE, J. D. **Química Inorgânica**. 3<sup>a</sup> Ed. ed. [s.l.] Edgard Blucher, 1980.
- LIMA, A. F. DE O. et al. Gestão de Resíduos Eletroeletronicos e seus impactos na poluição ambiental. **Latin American Journal of Business Management**, p.

110–126, 2015.

LIU, Z.; TIAN, W. **Research Status on the REcovery of Heavy Metals from Electroplating Sludge by Wet Method**. [s.l.] Shaanxi University of Technology, 2012.

METZ, M. **Caracterização das Tensões Residuais Originadas no Processo de Trefilação Combinada do Aço Sae 1048**. [s.l.] UFRGS, 2007.

MEYNBURG, G.; HOLTZ, C.; GOETZ, D. **Heavy Metals in the Environment**HamburgInternat. Conf., , 1995.

NEVES, F. O. **Análise das Tensões Residuais em Tubos Trefilados de Aço Inox ABNT 304**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.

NOLL, K. E.; GOUNARIS, V.; HOU, W. **Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control**Chelsea: Lewis Publishers Inc., , 1992.

ORTIZ, N. Estudo da utilização de magnetita como material adsorvedor dos metais  $Cu^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , em solução. p. 176, 2000.

PANNONI, F. D. Princípios da Galvanização a Fogo. **Centro Brasileiro da Construção em aço**, p. 38, 2008.

PAPACHRISTOU, P. et al. Studies on the nickel removal from aqueous solutions. **Environ Sci Health**, p. p.135-138, 1993.

PILON-SMITS, E. **Phytoremediation**Annual Review of Plant Biology, , 2005.

POURBAIX, M. Thermodynamics and Corrosion. In: **Corrosion Science**. v. 30 ed. [s.l: s.n.]. p. 963–988.

RAMOS MOREIRA, F.; MOREIRA, J. C. Os efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Panam Salud Publica**, 2004.

REIS, F. Estudo Comparativo entre Processo de Cromatização Hexavalente e Trivalente. **VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação**, 2007.

RODRIGUES, C. C. **Contribuição ao estudo do tratamento do gás amoníaco por adsorção em leito fixo de carvão ativado**. [s.l.] Universidade Federal de São Carlos - SP, 2002.

ROSA, R. L. DA. **Estudo do Processo de Cromatização de Arames Galvanizados e Propostas de Alternativas para Retardamento da Ocorrência Prematura de Oxidação Branca**. [s.l.] Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2009.

SCATOLIN, F. **Estudo dos Parâmetros Operacionais de Cromatização de Arames Galvanizados**. [s.l.] UFRGS, 2005.

SCHAEFFER, L. **Conformação Mecânica**. Porto Alegre: Imprensa Livre Editora, 2009.

SCHWANTES, D. et al. **Reuse and Recycling Techniques: Equilibrium of the Adsorption Process of Glyphosate Using Wastes from the Cassava Industry**, 2013.



SILVA, L. I. D. DA; CARNEIRO, M. C.; FERNANDES, T. DE L. A. P. Química analítica aplicada ao estudo do chumbo. **Projeto Santo Amaro–BA: aglutinando ideias, construindo soluções.**, 2012.

SOBRAL, L. G. DOS S. et al. **Metalurgia do chumbo: processos de produção e refino.** Disponível em: <[www.cetem.gov.br/santo\\_amaro/pdf/cap12.pdf](http://www.cetem.gov.br/santo_amaro/pdf/cap12.pdf)>. Acesso em: 23 jul. 2022.

STAHLSCHMIDT, M. F. **Estudo do Processo de Recozimento em Linha de Galvanização - Caracterização e Implicações Inerentes ao Arraste de Chumbo.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.

TEIXEIRA, J. A. DE A. B.; SILVA, B. C. E. **Chumbo.** Disponível em: <[https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981](https://sistemas.anm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3981)>. Acesso em: 14 set. 2022.

VALERY, W.; EVELIN, S. S.; OLIVEIRA, R. N. **Comparação de técnicas de análise granulométrica de partículas finas e ultrafinas** *Anais do Congresso de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral* São Paulo Editora da Universidade de São Paulo, , 1990.

VAN OIJ, ET AL. Corrosion protection properties of organofunctional silanes - an overview. **Science and Technology**, p. pág. 639-664, 2005.

WANG, Z.; GONG, B. Residual stress in the forming of materials. In: **Handbook of residual stress and deformation of steel.** [s.l: s.n.]. p. 141–149.