

PROPOSTA DE IMPLANTAÇÃO PARA O CONTROLE DE METAIS PESADOS EM INDÚSTRIAS DE COMPONENTES AUTOMOTIVOS

Bruno Mello de Freitas, bfreitas@uea.edu.br¹
Solenise Pinto Kimura, skimura@uea.edu.br¹
Raimundo Nonato Alves da Silva, raimundo.nonato.silva@gmail.com¹
Lilian Sandy Vasconcelos Azevedo, liliaze9@gmail.com¹
Willian Silva Cardoso, will.scardoso@outlook.com¹
Guilherme dos Santos Moreira, gsm.mec@uea.edu.br¹
Lucas Carvalho Cruz, lucascruz99@gmail.com¹

¹Universidade do Estado do Amazonas – UEA/EST, Av. Darcy Vargas 1200, Parque Dez, Manaus-AM / Brasil
CEP 69050-020.

RESUMO: Com a globalização e as indústrias em ritmos acelerados, a sociedade está mais empenhada na preservação do meio-ambiente e o controle dos metais pesados em componentes automotivos é uma parte desta batalha. Metais pesados são grandes poluidores do meio ambiente, pois devido à sua decomposição, solo e água são contaminados, que por sua vez podem biocumular nos seres humanos. Nos seres vivos são permitidas pequenas quantidades de metais, no entanto, se estes limites forem ultrapassados, inúmeras doenças irreversíveis como o câncer podem se manifestar. Embasado nesse conceito e nas regulações de outros continentes, como Europa e Ásia, onde as restrições de metais pesados são bem rigorosas, o presente artigo engloba as normas ELV e Directiva RoHS para regulamentação quanto ao controle de substâncias químicas; descrevendo equipamentos como Raio X, ICP-OES, UV-Mini, GC-MS e métodos de análise que podem ser utilizados na identificação dos metais pesados. Por fim é realizado a implantação e aprovação nos fornecedores através de auditorias internas e externas, homologação, rastreabilidade e fornecimento do produto ao cliente, garantindo assim, a redução da contaminação do mesmo.

Palavras-chave: Metais pesados, componentes automotivos, controle ambiental.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Metais Pesados

Os metais são considerados por muitos como agentes tóxicos mais conhecidos pelo homem. Eles diferem de outros agentes tóxicos por não serem sintetizados nem destruídos pelo homem. A atividade industrial diminui significativamente a permanência desses metais nos minérios, bem como a produção de novos compostos, além de alterar a distribuição desses elementos no planeta. A presença de metais muitas vezes está associada à localização geográfica, seja na água ou no solo, e pode ser controlada, limitando o uso de produtos agrícolas e proibindo a produção de alimentos em solos contaminados com metais pesados (Mundo do Químico, 2008).

Os metais são classificados em: elementos essenciais (Sódio, Potássio, Cálcio, Ferro, Zinco, Cobre, Níquel e Magnésio), micro contaminantes ambientais (Arsênio, Chumbo, Cádmio, Mercúrio, Alumínio, Titânio, Estanho e Tungstênio) e elementos essenciais e simultaneamente micro contaminantes (Cromo, Zinco, Ferro, Cobalto, Manganês e Níquel). As principais fontes de exposição aos metais tóxicos são os alimentos, observando-se um elevado índice de absorção gastrointestinal (Mundo do Químico, 2008). Recentemente, tem sido noticiado na mídia escrita e falada a contaminação de adultos, crianças, lotes e vivendas residenciais, com metais pesados, principalmente por chumbo e mercúrio. Contudo, a maioria da população não tem informações precisas sobre os riscos e as consequências da contaminação por esses metais para a saúde humana.

Os principais usos do chumbo (Pb) estão relacionados às indústrias extrativa, petrolífera, de baterias, tintas e corantes, cerâmica, cabos, tubulações e munições. Ele também pode ser incorporado aos alimentos durante o processo de industrialização ou no preparo doméstico. Segundo Sadao (2002), o chumbo é um mineral não essencial, tóxico que se acumula no organismo de forma lenta na maioria dos casos. Os efeitos resultantes disso são inicialmente devido a sua interferência com o funcionamento adequado das membranas celulares e das enzimas, causadas pela formação de complexos de chumbo e ligações contendo enxofre, fósforo, nitrogênio e oxigênio.

O Cádmiu (Cd) quando queimado ou aquecido, produz o óxido de cádmio, pó branco e amorfo ou na forma de cristais de cor vermelha ou marrom. Rejeitos não-ferrosos e artigos que contêm cádmio contribuem significativamente para a poluição ambiental (Trevors, 1986).

O mercúrio (Hg) e seus derivados são considerados poluentes ambientais originados de várias fontes. A preocupação maior a respeito da poluição mercurial é decorrente dos efeitos à saúde relacionados à exposição ao mercúrio. Segundo Cardoso (2002), a queima de combustíveis fósseis é considerada uma fonte de mercúrio, além do mais, as indústrias de cloro-soda, equipamentos eletrônicos, fabricação de tintas, etc. são consideradas as maiores consumidoras de mercúrio, perfazendo 55% do total consumido. Embora o uso industrial do mercúrio tenha sofrido reduções, devido a um controle mais efetivo, altas concentrações ainda estão presentes nos sedimentos associados a aplicações industriais deste metal.

As principais fontes industriais de cromo (Cr) são galvanoplastias, decapagem de metais, curtumes, tintas, entre outros. Nesses casos, o cromo encontra-se, sobretudo no estado hexavalente e para a indústria automotiva são utilizados alguns desses processos. Ao analisar a toxicidade do cromo, deve-se lembrar que seus efeitos estão relacionados ao estado em que está presente. O cromo hexavalente, por exemplo, é cerca de cem vezes mais tóxico que o cromo trivalente (Pimentel et al, 2003). Para Pimentel (2003), o Cromo trivalente não é considerado cancerígeno devido à falta de indícios verificados em estudos epidemiológicos com indústrias que trabalham exclusivamente com cromo trivalente. Por isso há uma grande necessidade da substituição do cromo hexavalente pelo trivalente. Em função dessas constatações, os parâmetros estabelecidos pelas legislações para cromo hexavalente tendem a ser mais rigorosos.

Os Difenil éteres polibromados (PBDEs) são uma classe de compostos químicos orgânicos sintéticos usados como retardantes de chama em equipamentos eletrônicos, plásticos, têxteis, materiais de construção, veículos e aviões. Os PBDEs contaminam o ar, a água e o solo durante sua produção e também quando são liberados dos produtos em que são usados como aditivos. Essa poluição atinge áreas remotas e chega a atingir também a cadeia alimentar e o ser humano (Moreira, 2006).

1.2. Aplicação e Eliminação

A presença de resíduos sólidos de origem industrial é indesejável junto à população urbana, rural e aos trabalhadores em seus ambientes de trabalho, vez que tais resíduos apresentam em sua composição uma série de agentes e compostos químicos de importância toxicológica reconhecida. O contato entre a população e o resíduo leva à contaminação da pessoa e consequente intoxicação, que tanto pode ser aguda como crônica (Guimarães, 2005).

Como podemos observar na Tab. (1), está relacionada com a maioria das doenças ocupacionais.

Tabela 1. Metais pesados x Saúde, Meio-ambiente e suas Aplicações

Substância	Risco a saúde	Meio ambiente	Exemplos de utilização
Chumbo	Danos ao sistema nervoso central e periférico, ao sistema circulatório e aos rins.	Tem efeito acumulativo e efeitos altamente tóxicos em animais, plantas e micro-organismos.	Equipamentos e componentes eletrônicos, soldas, conexões das placas de circuito impresso. Matérias plásticas: estabilizador de PVC (por exemplo, em cabos).
Mercúrio	Provoca lesões ao cérebro.	É acumulado por organismos vivos.	Lâmpadas: fluorescentes e descarga.
Cádmio	Exposição prolongada pode causar câncer.	Bioacumulativo, tóxico e resistente a decomposição.	Matérias plásticas: estabilizantes, pigmento vermelho. Células solares e outros aparelhos fotossensíveis.
Cromo Hexavalente	Fatores reações alérgicas, bronquite asmática e danos ao DNA.	Facilmente absorvido pelas células e tem efeito alérgico e tóxico.	Matérias plásticas: estabilizantes, pigmento vermelho Células solares e outros aparelhos fotossensíveis.
PBB e P BDE	Prejudica as glândulas.	Solúvel, bioacumulativo e resistem à decomposição.	Matérias plásticas: retardante de chama;

2. REGULAMENTAÇÕES QUANTO AO CONTROLE DE SUBSTÂNCIAS QUÍMICAS

2.1. ELV (End-Of-Life Vehicles)

A diretiva para veículos em final de vida estabelece medidas que visam, prioritariamente, a prevenção de emissões de resíduos proveniente dos veículos quando da reutilização e reaproveitamento de suas peças e componentes, e de reciclagem, como forma de reduzir os impactos relacionados a sua disposição final, bem como a melhoria do desempenho ambiental de todas as operações envolvidas no ciclo de vida do veículo. É importante que medidas preventivas sejam aplicadas durante a fase de concepção do veículo, principalmente relacionadas à redução e controle

de substâncias perigosas e a facilitação do processo de reciclagem. Em particular, o uso de metais pesados é controlado (Ciuccio, 2004).

Os metais e componentes dos veículos colocados no mercado Europeu a partir de 1º de Julho de 2003 não devem conter os “metais pesados”, Chumbo (Pb), Cádmio (Cd) e Cromo Hexavalente (Cr^{+6}), exceto aplicações específicas mencionadas no anexo II da Diretiva (COMMISSION DECISION, 2002). Essas substâncias, consideradas tóxicas ao meio ambiente e a saúde humana, podem ser encontradas em produtos como bateria, amortecedores, peso balanceador das rodas, etc. Desse modo, a indústria automobilística, seus fornecedores e subfornecedores deverão encarar grandes desafios para a eliminação de metais pesados em seus materiais, peças e componentes, para o atendimento das diretrizes no decorrer dos anos (Ciuccio, 2004).

De acordo com o Parlamento Europeu e o Conselho Diretivo da Europa de fim-de-vida para Veículos (ELV - End-of-Life Vehicles), a concentração de tais substâncias perigosas devem seguir algumas normas (Shimadzu, 2008).

2.2. Rohs (Restriction Of Hazardous Substances In Electrical And Electronic Equipment)

A Directiva 2002/95/CE relativa à restrição do uso de determinadas substâncias perigosas em equipamentos elétricos e eletrônicos estipula que, a partir de 1 de julho de 2006, os novos equipamentos elétricos e eletrônicos colocados no mercado não devem conter Chumbo, Mercúrio, Cádmio, Cromo hexavalente, Bifenílicos Polibromados (PBB) nem Éteres Difenílicos Polibromados (PBDE). A mesma estabelece valores máximos de concentração até aos quais deverá tolerar-se a presença das substâncias referidas no nº 1 do artigo 4º em materiais e componentes específicos de equipamentos elétricos e eletrônicos.

De acordo com as diretivas da União Européia (EU - Europe Union) e Restrição de Substâncias Perigosas em Equipamentos Elétricos e Eletrônicos (RoHS), desde julho de 2006, produtos elétricos e eletrônicos exportados para a Europa não devem conter as substâncias perigosas, ou metais pesados como: cádmio, chumbo, mercúrio, cromo hexavalente, PBB, PBDE (Shimadzu, 2008).

O nobre propósito da regulamentação é reduzir eventualmente e eliminar o uso de substâncias que podem prejudicar as pessoas e o meio ambiente.

3. GARANTIA DA QUALIDADE EM ANÁLISES E ENSAIOS

A seguir a descrição de alguns dos equipamentos e métodos de análise que podem ser utilizados na identificação de metais pesados (Cd, Pb, Hg e Cr^{+6}) e polibromados como: polibromobifenil (PBB) e polibromodifenileter (PBDE) em diferentes tipos de materiais.

É relativamente fácil analisar os componentes antes dos conjuntos serem montados, entretanto quando é necessário realizar o teste no produto final (conjuntos) a análise é mais demorada já que o mesmo precisa ser desmontado para que o teste seja realizado em cada componente do conjunto.

Na Figura 1, observa-se um fluxograma para orientação em relação à ordem que podemos utilizar os equipamentos para determinação da presença e quantidade dos metais pesados. As empresas vêm adotando fluxos como este pensando em custo e facilidade do monitoramento das peças de suas empresas. Neste caso podemos observar que devemos iniciar a análise de uma determinada peça usando o R-X e caso seja detectado presença de metais pesados acima dos limites permitidos pelos limites das normas deve ser realizada outra análise mais precisa para que seja confirmado o teor em ppm na peça. O limite utilizado para leitura do Br total neste caso é de 300ppm, este valor é calculado de acordo com a massa molecular do Monobromobifenil, com base neste cálculo podemos identificar se há presença de maior quantidade de Br em determinado material. Neste fluxograma o R-X funciona como um filtro.

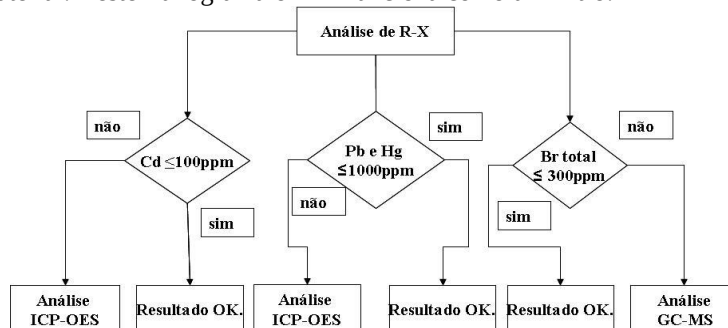


Figura 1. Fluxograma para detecção de metais pesados.

Na Tabela 2 fotos dos equipamentos, elementos restritos a serem detectados e limites em ppm permitidos para cada elemento de acordo com as normas e diretrizes.

Tabela 2. Equipamentos utilizados na detecção de elementos restritos

Equip.	Elementos restritos	Limite ELV	Limite RoHS
 R-X Portátil	Cd, Pb e Hg	Uso Restrito; permitido apenas para algumas aplicações	100 ppm 1000 ppm
 ICP-OES	Cd, Pb e Hg		100 ppm 1000 ppm
 UV-MINI	Cr ⁺⁶		1000 ppm
 GC-MS	Br (PBDE e PBB)		1000 ppm

3.1. Raios – X Portátil

O Raio-X portátil pode ser utilizado para identificar os seguintes metais pesados: Cd, Pb, Mg e também Br total em peças plásticas, tintas e outros. Fluorescência de raios X é baseada na análise do fenômeno da emissão de raios-X pelos átomos constituintes de uma amostra quando excitado por uma fonte externa de radiação. Quando gama ou a energia suficientemente dos raios-X, a partir de um isótopo ou tubo de raios-X, afeta em um átomo de amostra do material, pode ejetar o interior de um reservatório de elétrons do átomo. A vacância é criada instantaneamente e preenchida por um dos elétrons de energia mais elevados. A diferença entre as duas energias envolvidas no processo é liberada na forma de radiação de raios-X. Chamamos isso de uma característica de radiação de raios-X porque a sua energia é específica e exclusiva para o emissor do elemento (átomo). Ao ser capaz de medir a energia e a intensidade dos raios X característicos produzidos por elementos individuais, nos damos conta tanto os aspectos qualitativos e quantitativos de análise XRF, respectivamente (Piorek, 2004).

O analisador portátil é considerado ergonômico, de mão, leve (1,5 kg), ambientalmente selado e utiliza bateria para ser operado. Ele possui uma miniatura, de baixa potência de tubos de raios-X como a fonte de excitação da amostra. O fim-janela de transmissão ânodo tubo nominalmente opera a 40 kV de alta tensão e 20 uA da atual. Uma alta resolução, o silício pino diodo detector (energia melhor do que a resolução 220 eV) é usado para detectar e registrar a característica de raios-X a partir de elementos constitutivos de uma amostra. Uma bateria íons de Lítio recarregável pode sustentar o funcionamento de pelo menos oito horas. O desempenho analítico é avaliado por parâmetros tais como exatidão, precisão da medição, e o limite de detecção (LD). Esses parâmetros são fortemente dependentes do tipo de meio de comunicação analisados, a complexidade da sua composição química e medição tempo. Portanto, os dados referidos devem ser tratados como normal e não absolutas (Piorek, 2004).

Outro fato a ter em atenção é que XRF fornece resultados para o montante total de um dado analítico, ou seja, ele não é específico do estado do elemento químico. Por exemplo, não pode distinguir XRF Cr ⁺⁶ de Cr ⁺³, e, portanto, não será conclusivo se mede a concentração de cromo está acima do nível permitido de 1000ppm. Nesse caso, serão obrigatórios mais testes com um método específico (mais preciso) para Cr ⁺⁶. No entanto, se o valor encontrado na análise do Cromo total for inferior a 1000 ppm, novo testes não são necessários, pois seja qual for a concentração de Cr +6, ele certamente é inferior a 1000 ppm. Uma situação semelhante será vivida com bromo, que é um componente de retardadores de chama. Uma vez que FRX constatando bromo total, o nível admissível de bromo, analisado devem ser inferiores a 1000ppm, que é um limite regulamentar de bromo adicionado como um retardador de chama composto (Piorek, 2004).

A vantagem deste método é poder analisar amostras de formato e tamanhos diferentes. Ao contrário das ligas, encontramos as composições de plásticos não-padronizados sendo muito diferentes, mesmo quando fabricadas por várias vezes. A vantagem de menor robustez pode chegar ao preço de ligeiramente menor precisão da análise empírica, quando comparado a outros equipamentos. Além disso, esta vantagem vem sem a necessidade de realizar a análise em laboratórios (muitas vezes demoradas e destrutivas) como a preparação das amostras em outros métodos instrumentais (Piorek, 2004).

3.2. Icp-Oes (Espectrômetro De Emissão Ótica Com Acompanhamento De Plasma Induzido)

O ICP-OES pode ser utilizado para identificar metais pesados como: Cd, Pb e Mg. Este tipo de equipamento é geralmente utilizado quando se tem dúvida em relação à medição realizada anteriormente com R-X. Apesar de ser uma análise mais precisa, ela é destrutiva. O equipamento consiste das seguintes partes: sistema de introdução de amostras, tocha de fluxo de gases, gerador de rádio frequência (RF), Espectrômetro ótico, detector de sistemas eletrônicos e sistema de aquisição de dados e análise.

A espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, ICP OES, é uma técnica analítica que pode ser utilizada para determinação de elementos maiores, menores e em níveis de traço baseada nos espectros de emissão ótica dos elementos. Resultados analíticos são obtidos, na prática, para aproximadamente 70 elementos, com limites de detecção (LOD) geralmente alcançando níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo a maioria das amostras introduzidas na forma líquida, como soluções aquosas. O sucesso da técnica é devido principalmente à capacidade da realização de uma análise multi elementar e à determinação em uma faixa ampla de concentrações dos elementos em uma mesma amostra. O fluxo de argônio que flui tangencialmente entre o tubo exterior e o intermediário é o gás refrigerante ou “gás do plasma” que atua para formar o plasma e prevenir o aquecimento excessivo da tocha. No tubo intermediário ocorre o fluxo de “gás auxiliar”, e juntamente com o “gás do plasma”, são semeados com elétrons por meio de uma bobina tesla. O tubo central é o que conduz a amostra em forma de aerossol para dentro do plasma, impulsionado por um terceiro fluxo de argônio, denominado gás de arraste (Santos, 2007).

A energia para formação e manutenção do plasma é proporcionada pela fonte externa geradora de rádio frequência (RF), a qual induz um campo magnético oscilante com linhas de força (H) orientadas axialmente à tocha (Santos, 2007).

A amostra, em solução, é introduzida no plasma em forma de aerossol por meio de um sistema nebulizador. A primeira função da alta temperatura do plasma é a remoção do solvente através da evaporação, deixando partículas microscópicas sólidas (sais dos elementos constituintes da amostra). A etapa seguinte envolve a volatilização-dissociação, com a produção de vapores atômicos-vapores iônicos, os quais são excitados na forma de átomos-íons. O mecanismo de excitação é por colisão, no qual a energia cinética das espécies que colidem (íons-átomos da amostra com elétrons-íons do argônio) se transforma em todo ou em parte em energia de excitação e haverá passagem de elétrons dos íons-átomos da amostra, do nível fundamental ou de menor energia, para um nível de maior energia, formando assim as espécies excitadas. A tendência dos elétrons é de retornarem ao estado fundamental e ao fazerem-no, devolvem a energia na forma de emissão de radiação eletromagnética, na qual os comprimentos de onda são característicos de cada elemento e a intensidade da linha do espectro de emissão é proporcional à concentração do elemento sob análise. O espectro de emissão contém todas as linhas emitidas pela amostra. A radiação passa através de uma fenda e incide em um sistema ótico (monocromador ou policromador), que dispersa a radiação em linhas, e as de interesse, são enviadas para a foto multiplicadora (ou para um detector do estado sólido CCD) (Santos, 2007).

A técnica ICP OES, inicialmente descrita por Greenfield, Jones e Berry e concomitantemente por WENDT e FASSEL, apresentava o equipamento com a observação radial, ou seja, o espectro de emissão da amostra sendo direcionado ao espectrômetro com um ângulo de 90° a partir do canal central do plasma. A partir da década de 90, após propostas inicialmente relatadas por ABDALLAH et al., e mais tarde por LICHTHE e KOIRTYOHANN, DEMERS, KORNBLUM e DANIELSSON e FAIRES et al., foram introduzidos comercialmente equipamentos com a observação axial os quais permitem uma melhora de até cem vezes nos limites de detecção, refletindo no crescimento de aplicações, principalmente na área de controle de poluição ambiental. A forma mais comum da amostra a ser introduzida no plasma é a líquida, quando é utilizado um sistema constituído por uma câmara de nebulização e um nebulizador (Santos, 2007).

A amostra na forma de aerossol, após passar pelo nebulizador, vai para a câmara de expansão ou nebulização, a qual permite que somente gotículas menores que $10\ \mu\text{m}$ de diâmetro alcancem o plasma (Santos, 2007).

As interferências não espectrais de transporte são as mais importantes. Estas são causadas por mudanças nas propriedades físico-químicas da amostra (viscosidade, densidade e tensão superficial), devidas à presença de sais dissolvidos e/ou solventes e/ou reagentes os quais levam a alteração na taxa de introdução das soluções no plasma (vazão de aspiração e nebulização da amostra). As interferências não espectrais devidas às condições de excitação da amostra no plasma afetam as condições de equilíbrio e são mais pronunciadas em determinadas configurações de alguns equipamentos, sendo minimizadas pela aplicação de adequados valores da potência da RF (Santos, 2007).

A interferência “espectral” ocorre quando outras espécies presentes na amostra apresentam linhas espectrais próximas ou coincidentes a do elemento em determinação. O valor da intensidade medida será maior, resultando em uma concentração aparente maior que a real. Está diretamente relacionada com o poder de resolução do espectrômetro e torna-se tão menos significativa quanto melhor for a resolução. Os principais tipos são: (I) Elevação simples da radiação de fundo (background); (II) Inclinação da radiação de fundo próxima à linha do elemento de interesse; (III) Coincidência total ou parcial de linhas e (IV) Radiação de fundo complexa sob a linha de interesse. Para eliminar ou corrigir estas interferências se faz uma separação química do elemento interferente ou se escolhe um comprimento de onda alternativo. Eventualmente, correções matemáticas também podem ser empregadas, quando é medido o sinal de soluções padrão do elemento interferente no comprimento de onda do analito. Calculam-se os parâmetros da curva que relaciona a intensidade aparente do analito em função do elemento interferente. A razão entre o coeficiente angular desta curva e o coeficiente angular da curva de calibração do analito, sem o interferente, é o fator de correção (Santos, 2007).

3.3. GCMS (Cromatografo de Gás Espectrômetro de Massa)

Este equipamento é utilizado para análise de Polibromados PBB e PBDE (retardantes de chama). Por se tratar de um equipamento muito caro e que necessita de pessoas com experiência na área para operá-lo, as empresas preferem utilizar o R-X como filtro e caso o resultado da análise da peça mostre que a quantidade de Br total está acima do limite especificado é que se envia novas amostras para laboratórios especializados para identificar qual o tipo de Polibromado foi detectado e o teor de cada um.

Os compostos de retardadores de chama bromados (PBB e PBDE) são separados com o cromatógrafo a gás e detectado com o espectrômetro de massa. Isso possibilita analisar retardadores de chama bromados com alto grau de precisão. Para assegurar essa alta exatidão, as amostras devem ser tratadas antes para remover resinas ou outra substância que podem interferir na análise extraída (Shimadzu, 2008).

O GC-MS (Cromatógrafo de gás espectrômetro de massa) é utilizado de maneira geral para identificar e quantificar compostos orgânicos voláteis e semi voláteis em misturas complexas e determinar a massa molecular e por vezes elemental composição de desconhecidos orgânicos (Settle, 1997).

O GC pode separar semi voláteis compostos voláteis com grande resolução, mas não consegue identificá-los, já o MS pode fornecer informações detalhadas sobre a maior parte das estruturas dos compostos de modo que possam ser precisamente identificados, mas não pode separá-los facilmente. Por este motivo, a sugestão da combinação da técnica foi sugerida logo após o desenvolvimento de GC (Settle, 1997).

O GC-MS é o único instrumento para realizar a identificação e quantificação de 615 compostos orgânicos voláteis e semi voláteis em misturas complexas. Como tal, é muito útil para a determinação dos pesos moleculares e utilizados para identificar compostos orgânicos desconhecidos ambos combinados com espectros e por referência a priori interpretação espectral (Settle, 1997).

Para a realização da análise, os compostos orgânicos (amostras) devem estar em solução para injeção no cromatógrafo. O solvente deve ser volátil e orgânico (por exemplo, hexano ou diclorometano). Os limites de detecção dependem do fator de diluição e o método de ionização, um extrato com 0,1 a 100 ng de cada componente pode ser necessário para injetar uma quantidade suficiente para realizar a análise (Settle, 1997).

As limitações gerais quantitativas são as seguintes: a preparação das amostras pode ir desde simples dissolução da amostra em cerca de um solvente adequado a extenso procedimento de limpeza geral utilizando várias formas de cromatografia líquida. O tempo de preparação das amostras e o tempo da análise instrumental geralmente são fixados pela duração da leitura da cromatografia gasosa, tipicamente entre 20 e 100 min. A análise dos dados pode levar de 1 a 20hr (ou mais), dependendo do nível de detalhe necessário (Settle, 1997).

As limitações gerais qualitativas são as seguintes: somente compostos com pressões de vapor superior a cerca de 10-10 torrs podem ser analisados por cromatografia em fase gasosa espectrometria de massa (GC-MS). Muitos compostos com pressões mais baixas podem ser analisados se forem derivados quimicamente (Settle, 1997).

3.4. Análise Qualitativa Para Detecção De Cromo Hexavalente

A análise qualitativa que consiste em utilizar uma solução que é bastante usada como filtro para a detecção de Cromo hexavalente em revestimentos metálicos e para eliminar suspeita de contaminação por cromo hexavalente. Para utilizar este método é necessário que seja preparada uma solução da seguinte maneira: adicionar 0,4g de difenilcarbazida em uma solução de 20ml de acetona e 20ml de etanol. Preparar a solução para teste utilizando 75% de ácido ortofosfórico e 20 ml de água deionizada, somente utilizar a solução após 8h da preparação. Após a preparação desta solução aplicar algumas gotas nas peças e se aparecer uma coloração rosa indica presença de Cromo hexavalente (JIS H 8625, 1993).

Alguns fornecedores possuem duas linhas de banhos, uma de Cromo o Hexavalente ou outra de Cromo Trivalente, que são utilizadas de acordo com o pedido do cliente, nestes casos há um risco maior de contaminação das peças.

3.5. UV MINI – Análise De Cromo Hexavalente

Este equipamento é utilizado para extração de Cromo hexavalente de revestimento de peças metálicas como, por exemplo, parafusos, porcas, entre outros.

Após a extração do cromo hexavalente da amostra na etapa de pré-tratamento, utilizando, por exemplo, água quente, o extrato é medido com o UVmini-1240 e Water Quality Measurement Program Pack (cartão com programa de medição) usando método de fotometria por absorção com reagente difenilcarbazida obtendo assim a quantidade de cromo hexavalente extraído. (Shimadzu, 2008).

Por este tipo de método não é possível extrair quantidade total de cromo hexavalente. A concentração obtida dessa forma não reflete necessariamente o cromo hexavalente total obtido da amostra.

4. DIFICULDADES NA IMPLANTAÇÃO NO CONTROLE DE METAIS PESADOS

A comunicação dentro das empresas é hoje considerada um dos piores problemas, por isso a disseminação minuciosa deste projeto era de fundamental importância, principalmente por se tratar de um projeto novo no Brasil, ainda não existem leis ou normas que proíbam os metais pesados em componentes industriais brasileiros automotivos, na indústria de eletroeletrônicos o processo de eliminação dos metais pesados já está bem mais evoluído.

Todas as empresas tiveram que, primeiramente, entender o assunto do projeto e o impacto do mesmo sobre o meio ambiente, sobre a saúde do ser humano e sobre a comercialização de produtos de exportação para Europa, Estados Unidos e Ásia. Todos os envolvidos tiveram que estar bem a par dos assuntos teóricos e técnicos de eliminação dos metais pesados nos produtos produzidos. Foram realizadas inúmeras reuniões para alinhar o conhecimento de todos e várias consultas em biografias sobre o assunto, inclusive com consultas em outras empresas.

Após todos os envolvidos estarem cientes do plano e prazo a ser cumprido, deu início ao planejamento da execução do projeto.

4.1. Planejando a Mudança Do Processo

4.1.1. Escolha Dos Produtos Mais Adequados Para O Processo

A escolha do produto adequado seria um dos itens mais importantes do projeto, pois o produto deveria garantir a qualidade do produto, ter o menor custo e garantir a melhor adaptação na linha de produção com o menor impacto no investimento.

Foram várias as consultas e reuniões com fornecedores, avaliando sempre o custo x benefício do produto apresentado. Muitos foram descartados, devido não cumprirem todos os requisitos: em alguns momentos o investimento em infraestrutura da linha de produção era muito alto, ou seja, teríamos que adaptar a linha de produção ao produto; em outros havia alguma particularidade que impedia a utilização deste produto. Também foi levada em consideração a assistência técnica e atendimento rápido dos fornecedores na região.

Por fim conseguimos definir o produto ideal para o novo processo de eliminação dos metais pesados.

4.1.2. Plano de Estruturação da Linha de Produção Para o Novo Processo

Muitas empresas fizeram grandes investimentos nas linhas de produção, para conseguir atender as especificações do projeto, com a mesma qualidade que produziam anteriormente, pois como o projeto de controle dos metais pesados no Brasil é novo para componentes automobilísticos, algumas empresas não tiveram muitas opções de produtos, para a escolha mais adequada.

4.1.3. Treinamento da Mão de Obra

O plano de treinamento dos colaboradores foi de suma importância, para o bom andamento do projeto. Muitos tiveram que receber treinamentos específicos e técnicos, para estarem aptos e cientes dos procedimentos e especificações do projeto, dessa forma garantindo a qualidade do produto final.

4.1.4. Realização Do Teste

O planejamento das baterias de testes foi em grande escala e em datas programadas, visando obter bons resultados para garantir a qualidade do produto final.

4.1.5. Aprovação Do Processo

O planejamento das aprovações foi realizado com cronogramas e em datas pré-definidas, no entanto ocorreram inúmeros contratemplos em vários eventos, às datas planejadas foram postergadas, atrasando o cronograma.

Houve um desgaste muito grande entre clientes e fornecedor, devido esses atrasos nas etapas de aprovação do processo.

4.2. Execução do Plano e Implantação

4.2.1. A Implantação nos Fornecedores Nacionais e Internacionais

Toda implantação de um novo projeto sempre teremos grandes dificuldades na implementação, principalmente se este projeto é novo no Brasil, por isso não foi diferente nos fornecedores nacionais, grande parte destes fornecedores tiveram que investir em equipamentos novos, contratação de mão-de-obra especializada, produtos novos e adaptações das alterações do processo produtivo.

Como em grande parte dos fornecedores internacionais já haviam implantado o projeto, foi bem mais fácil à implantação, no entanto devido à longa distância, a troca de informações era muito lenta, atrasando em alguns momentos o cronograma de implantação.

4.2.2. Execução Nos Processos Internos

Na implantação dos processos internos, tivemos grandes problemas, como não tínhamos várias opções de produtos a ser utilizado, por particularidades do processo produtivo do produto, havia apenas um produto que poderíamos utilizar, forçando a realizar grandes investimentos na linha de produção, o produto inicialmente não obteve bons resultados, foram inúmeros testes e várias alterações no processo, para tentar garantir a qualidade final do produto.

4.3. Infraestrutura

4.3.1. Equipamentos Específicos Para O Processo

Na implantação tivemos que investir em equipamentos para melhoria do processo, visando garantir a qualidade final do produto. Alguns equipamentos foram comprados especialmente para a linha de produção, como: centrífugas, para a secagem de peças, resistências para aquecimentos dos banhos; bicos de ar, para retirada do excesso dos banhos.

4.3.2. Mão De Obra Especializada

A mão de obra também é muito importante para o bom andamento do novo processo, facilitando a implementação e execução do novo processo.

O treinamento deve ser realizado periodicamente para que não haja dúvidas de execução do processo pelos colaboradores.

4.4. Realização De Testes

Realizamos inúmeros testes, para comprovação da qualidade do produto, os testes sempre envolviam os responsáveis de cada área do projeto, fornecedor do produto, CQ, engenharia e produção. As sequências dos testes eram planejadas anteriormente e estipulávamos a quantidade e em que parâmetros processaríamos as amostras, sempre registrando em um relatório final, onde constava quais o resumo dos testes e a avaliação final.

4.5. Avaliação Na Matriz (Japão)

Para finalizar, as amostras são enviadas para a matriz no Japão e são realizados muitos testes para aprovação, confirmando a qualidade do produto e aprovando o novo processo.

4.6. Aprovação Do Processo No Cliente

Quando o novo processo e produto estavam aprovados em todas as fases do processo interno, passávamos para a próxima etapa. Eram feitas novas amostras no processo novo e as enviávamos ao cliente para aceitação final do produto, após a aprovação do produto pelo cliente, poderíamos dar continuidade as demais etapas.

4.7. Auditorias

4.7.1. Auditorias Internas

Após a aprovação das amostras no cliente, é marcada uma auditoria do processo, realizada por auditores internos, para verificação e garantia do processo novo.

4.7.2. Auditorias Externas

Após as realizações das auditorias internas, foram marcadas as auditorias externas do processo, o cliente realizava as auditorias nos fornecedores, para garantir a continuidade da qualidade do produto final, sendo parte do processo de homologação do controle de metais pesados.

4.8. Homologação

A homologação do processo produtivo era feita pelo cliente, seguindo os itens:

- a) Aprovações das amostras produzidas pelo fornecedor;

- b) Auditorias de processo;
- c) Padrões de produção;
- d) Aprovação na matriz (Japão);

Depois de todos esses requisitos serem aprovados, o processo está homologado pelo cliente.

4.9. Rastreabilidade De Produção

Após todos os fornecedores estarem aptos a fornecer os produtos com o novo processo, a questão maior seria a rastreabilidade dos produtos após a implantação.

Todos os fornecedores teriam que controlar e enviar os primeiros lotes com identificação de controle dos metais pesados, a partir dessas informações o cliente se encarregava de rastrear os lotes produzidos a partir daquela data.

4.10. Fornecimento

A entrega do produto foi à etapa mais tranquila, pois o processo e o produto já estavam garantidos e homologados pelo cliente, facilitando a produção tranquila do novo processo.

5. CONCLUSÕES

Uma das preocupações da legislação mundial referente a metais pesados, é o índice destes em produtos e insumos industrializados. Formas de controle são estudadas e aprimoradas a fim de diminuir e monitorar as quantidades destes metais que são prejudiciais ao homem e ao meio ambiente (fauna e flora), tendo em vista que em contato com a natureza contaminam os recursos naturais prejudicando todo o ecossistema. Sendo, portanto, vital o controle desses metais no desenvolvimento de novas tecnologias.

Hoje no Brasil não se prioriza controles que limitam a utilização dos metais pesados, especialmente em componentes automotivos. No entanto, devido ao mercado internacional exigir por leis e diretivas (diretrizes) a eliminação ou isenção desses metais, as empresas brasileiras para não perder espaço no mercado externo veem-se “obrigadas” a se enquadrar as exigências do mercado internacional.

Os processos industriais das empresas brasileiras exportadoras estão se adequando e adequando o seu produto seguindo normas de continentes específicos substituindo em seus processos, produtos que contenham metais pesados por não atender as especificações legais de países que adotam a isenção/redução de metais pesados em produtos comercializados em seu território. As empresas precisam investir em equipamentos para realizar análises de monitoramento qualitativo e quantitativo quanto à presença de metais pesados em seu produto final.

Em alguns casos, dependendo da filosofia da empresa o Brasil também é beneficiado, a partir da adequação da empresa as normas para exportação de produtos, utiliza-se peças com isenção/ redução de metais pesados para o mercado interno, pois pensando no risco de contaminação de processos uma vez adequada a empresa prefere manter apenas produtos isentos ou com redução de metais pesados.

Com a redução ou eliminação dos metais pesados nos produtos industrializados de componentes automotivos haverá uma diminuição nos impactos ambientais que esses produtos causam. Assim a população terá uma expectativa de vida maior, pois a contaminação tende a ser menor.

Algumas indústrias brasileiras do pólo de duas rodas, preocupadas com o meio ambiente e também no atendimento aos requisitos do mercado externo, adotam (sem exigência de normas brasileiras) este conceito de eliminação/ redução de metais pesados para motos comercializadas no mercado Brasileiro.

6. REFERÊNCIAS

- Cardoso, P. C.S., 2002, “Efeitos Biológicos Dos Mercúrios E Seus Derivados Em Seres Humanos – Uma Revisão Bibliográfica”. Belém-Pará.
- Ciuccio, M.T.P. , 2004, “Estudo de tendências e oportunidades no desenvolvimento sustentável para a reciclagem de veículos e seus materiais”. 211 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) – Faculdade de ciências exatas e de tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- European Commission, 2002, "Consultation Document on amendment of Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the Council for the purposes of establishing the maximum concentration values for certain hazardous substances in electrical and electronic equipment".
- European Parliament and Council Directive 2002/95/EC of 27 January 2003 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical and electronic equipment (Rosh). Official Journal L 37, 13/2/2003 P. 0019 – 0023.
- Guimarães, J. R. P. F. , 2005, “Riscos industriais na Baixada Santista: classificação de riscos”. Santos – São Paulo. Disponível em: <<http://www.acpo.org.br>> Acesso: 24 Outubro de 2008.

JAPANESE STANDARDS ASSOCIATION, 2005. JIS H 8625:1993. "Chromate conversion coatings on electroplated Zinc and Cadmium coatings".

Metais Pesados e seus efeitos. Disponível em: http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/metais_pesados_e_seus_efeitos.htm Acesso : 24 Outubro de 2008.

Moreira, I.M.N.S., 2006, "Ocorrência de difeniléteres polibromados em sedimentos, peixes emexilhões da baía de Guanabara". Rio de Janeiro.

Pimentel, M. S., 2003, "Controle de dosagem de metabissufito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente". Rio de Janeiro – RJ.

Piorek, S., 2004, "Feasibility of Analysis and Screening of Plastics for Heavy Metals with Portable X-ray Fluorescence Analyzer with Miniature X-ray Tube". Detroit, Michigan, published in Conference Proceedings.

RECTIVE 200/53/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE CONCIL OF 18 SEPTEMBER 2000 ON END-OF-LIFE VEHICLES. OFFICIAL JOURNAL L269, 21/10/2000.

Restriction of the use of certain hazardous Substances in electrical and electronics equipment (RoHS) Drective 2002/95/EC, 13 Feb 2004.

Sadao, M., 2002, "Intoxicação por chumbo". Revista de oxidologia, jan/fev/Mac.

Santos, E.J., 2007, "Determinação de elementos formadores de hidretos e mercúrio em amostras ambientais e biológicas com amostragem em suspensão por geração química de vapor acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado". 2007.123 f. Dissertação (Doutorado em Química) - Faculdade de ciências físicas e matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

Settle; Frank, A., 2008, "Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry". Prentice Hall, 1997.1024 p.

Shimadzu. "Suporte total para conformidade diretiva em EU WEEE, RoHS, ELV". Disponível em: http://shimadzu.com.br/analitica/extras/eu_rohs_elv.aspx Acesso: 03 Setembro de 2008.

Trevors, J. T.; Stratdon, G. W. & Gadd, G. M. , 1986, "Cadmium transport, resistance, and toxicity in bacteria, algae, and fungi". Can. J. Microbiol., 32: 447-460.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo material impresso contido neste artigo.

PROPOSAL OF DEPLOYMENT FOR THE CONTROL OF HEAVY METALS IN AUTOMOTIVE COMPONENT INDUSTRIES

Bruno Mello de Freitas, bfreitas@uea.edu.br¹

Solenise Pinto Kimura, skimura@uea.edu.br¹

Raimundo Nonato Alves da Silva, raimundo.nonato.silva@gmail.com¹

Lilian Sandy Vasconcelos Azevedo, liliaze9@gmail.com¹

Willian Silva Cardoso, will.scardoso@outlook.com¹

Guilherme dos Santos Moreira, gsm.mec@uea.edu.br¹

Lucas Carvalho Cruz, lucascruz99@gmail.com¹

¹Universidade do Estado do Amazonas – UEA/EST, Av. Darcy Vargas 1200, Parque Dez, Manaus-AM / Brasil CEP 69050-020.

ABSTRACT: With globalization and industries in accelerated rhythms, society is more committed to preserving the environment and the control of heavy metals in automotive components is a part of this battle. Heavy metals are major polluters of the environment because, due to their decomposition, the soil and water are contaminated, which in turn can contaminate humans. In living beings, small amounts of metals are allowed, however, if these limits are exceeded, incurable diseases, such as cancer, can manifest. Based upon this concept and as in other continents, like Europe and Asia, restrictions on heavy metals are very strict, this article covers the ELV and RoHS standards for regulation on the control of chemicals; describing equipment such as X-ray, ICP-OES, UV-mini, GC-MS and analytical methods which can be used in the identification of heavy metals. Finally, it is performed deployment and approval on suppliers through internal and external audits, homologation, traceability and supply the product to the customer, thus ensuring the reduction of contamination of heavy metals.

Keywords: heavy metals, automotive components, environmental control.