

# Os revestimentos de cádmio e as contaminações ambientais

Fernando B. Mainier<sup>1</sup>

mainier@nitnet.com.br

Flavio Bilha dos Santos<sup>1</sup>

flavio.bilha@daimlerchrysler.com

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense, Faculdade de Engenharia, Niterói, RJ, Brasil

## RESUMO

*Os revestimentos de cádmio sobre aço-carbono possuem boa resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito, além de possibilitar um bom contato elétrico. São utilizados nos mais diversos segmentos industriais, por exemplo, os parafusos cadmiados são usados nos automóveis, nas fechaduras e até em plataformas de petróleo. Entretanto, seu uso diversificado, diante de sua toxicidade não propagada e o baixo ponto de fusão pode implicar em restrições em algumas indústrias como a de alimentos e fármacos. Por outro lado, nestes últimos 20 anos têm-se acompanhado a utilização do cádmio em outros segmentos, sejam do cotidiano ou do indústria, como é o caso das baterias de celulares e dos pigmentos para tintas e plásticos. O descarte aleatório e indiscriminado destes materiais no meio ambiente, provavelmente, provoca contaminações difíceis de serem removidas. Objetiva-se mostrar as vantagens anticorrosivas deste revestimento e ao mesmo tempo enfatizar as desvantagens deste processo de deposição quando não são realizados tratamentos específicos dos efluentes resultando na contaminação do meio ambiente.*

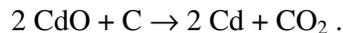
Palavras-Chave: Cádmio, Revestimento, Meio Ambiente, Contaminações.

## 1. INTRODUÇÃO

Desde a Idade Média já eram observados depósitos amarelados (óxido de cádmio – CdO) depositados nas chaminés das fundições de zinco. Entretanto, o cádmio só veio a ser identificado em 1817, por Friedrich Stromeyer, professor de Química e Farmácia da Universidade de Gottinger, na Alemanha (WEEKS & LEICESTER, 1968).

O cádmio é um metal cinza claro, com brilho metálico, mole, dúctil e maleável, cuja superfície escurece em contato com ar devido à formação de uma camada de óxido. A condutividade térmica a 18°C é de apenas 22% em relação à da prata, ao passo que a condutividade elétrica é de 21,5%.

O cádmio com certas impurezas é obtido, industrialmente, pelo processo carbotérmico, onde o óxido de cádmio é reduzido por carvão com base na seguinte reação:



Já o cádmio de alta pureza é obtido através da eletrólise de soluções de íons  $\text{Cd}^{2+}$ , principalmente, de soluções de sulfato de cádmio.

Com base nas suas propriedades, é usado, na fabricação de baterias níquel-cádmio, em pigmentos para tintas e plásticos, em vários tipos de ligas e em revestimentos anticorrosivos. As baterias recarregáveis de níquel-cádmio são produzidas em dois tipos: as hermeticamente fechadas e as com *vent* e utilizadas nos mais diversos segmentos da sociedade, como suporte no armazenamento de energia elétrica, por exemplo, nas sinalizações de vias férreas, de trânsito e de muitas utilidades industriais de monitoração e controle de processo (KLEIN, 2001).

Atualmente, as células herméticas portáteis têm sido utilizadas, principalmente, em aparelhos telefônicos e de radiotransmissão representando cerca de 80% da produção.

Os revestimentos de cádmio são utilizados nos mais diversos fins, visto que possuem boa resistência à agressividade aos ambientes salinos, baixo coeficiente de atrito e bom contato elétrico. Atendendo, preferencialmente, aos componentes para as indústrias eletro-eletrônicas, de comunicações, automobilística, aeronáutica e de fechaduras.

## 2. O CADMIO E O MEIO AMBIENTE

O uso do cádmio seja em baterias ou em revestimentos anticorrosivos tem sido bastante questionado, pois, segundo KRAFT (1990), tais revestimentos, no passado, chegaram a representar cerca de 65% da produção total. Atualmente, é da ordem de 15%, enquanto as baterias utilizadas nos aparelhos telefônicos portáteis são estimadas em 80 %.

Talvez o futuro desse metal esteja nas mãos dos órgãos ambientais, uma vez que, segundo os vários trabalhos apresentados na literatura, o manuseio e o descarte indiscriminado do cádmio e de seus compostos no meio ambiente coloca em risco toda uma sociedade e deve ser banido, considerando-se que, mesmo com o uso em pequenas quantidades e pouco tempo de exposição, seu efeito pode ser mortal. Tais fatos podem ser alicerçados pelos exemplos, a seguir, descritos.

Um exemplo clássico de contaminações por cádmio: foi bastante divulgado, no período pós-guerra, o acidente ocorrido nas margens do rio Jintsu, na região de Funchu-Machi, no Japão, quando plantadores de arroz e pescadores se viram acometidos de dores reumáticas e mialgias. Foram vítimas dos despejos industriais de jazida de zinco e chumbo denominada de Kamioka e da respectiva usina de processamento de chumbo e zinco, localizadas a 50 km das margens do rio. A doença, causada pelo cádmio, elemento contaminante natural deste processamento, ficou conhecida na ciência médica como Itai-Itai. Adquiriu este nome porque as vítimas gemiam muito e itai-itai significa o gemido da dor "ai-ai". É caracterizada por dores súbitas na área lombar, nas costas e nas articulações. Os ossos ficam tão frágeis que podem fraturar com muita facilidade.

Em 1910, alguns fazendeiros protestaram contra os despejos originários da mina, que contaminavam os arrozais ao longo do rio, mas não estavam esclarecidos quanto à gravidade deste despejo. A companhia de mineração, entre 1932 e 1940, tentou algumas medidas preventivas, entretanto, com o agravamento da Segunda Guerra Mundial e da guerra com a Coréia, houve um aumento vertiginoso da produção de chumbo e zinco, para atender às imposições da guerra. No entanto, as medidas preventivas foram, praticamente, postas de lado. Desta forma, o aumento da produção ocasionou o aumento da concentração de cádmio nos efluentes e, conseqüentemente, resultou no agravamento da doença (FRIBERG et al., 1971).

A doença só foi reconhecida oficialmente a partir de 1968, sendo 181 pessoas consideradas como clinicamente infectadas com a doença itai-itai, enquanto outras 330 pessoas ficaram sob controle ativo. Para avaliar o aspecto desolador desta doença são transcritos alguns relatos de pacientes em entrevistas registradas nos hospitais de atendimento da região (FRIBERG et al., 1971):

“Quando meu pai (médico) segurou o pulso de uma paciente para sentir a pulsação dela, o osso do pulso quebrou...”

“Minha mãe era uma mulher forte que poderia levar com facilidade um cesto de palha de arroz com cerca de 60 kg. Mas nos anos quarenta, ela começou a tropeçar e não era mais capaz de fazer nenhum trabalho agrícola. Hoje, ela nem pode cozinhar ou fazer outras tarefas”.

Em março de 1968, as vítimas processaram a mineradora Mitsui Mining & Melting e, em 1971, a referida empresa foi declarada culpada, sendo obrigada a pagar um total de 57 milhões de ienes, a título de indenização para as vítimas. O governo local recuperou parte da área e continua a monitorar cerca de 1.500 hectares de áreas contaminadas por cádmio. A despeito do alerta, transcorridos 40 anos, ainda que tenha havido ligeira redução do quadro poluidor, as emissões mundiais de cádmio na atmosfera ainda são grandes, a ponto de alcançar a estimativa de 7.570 toneladas anuais, provenientes de diversas fontes, tanto quanto a poluição hídrica atingir 9.400 t/ano (NRIAGU & SIMMONS, 1990).

No Brasil, TAVARES (1990) aponta elevadas taxas de cádmio no sangue em crianças da região de Santo Amaro (Bahia), provavelmente provocadas por contaminações de escórias de cádmio (21%) provenientes da metalúrgica de chumbo, localizada na região.

A mídia (GONÇALVES *et al.*, 1996) denunciou, em fevereiro de 1996, um desastre ecológico ocorrido na Baía de Sepetiba (Rio de Janeiro), onde uma fábrica de zinco eletrolítico, localizada em Itaguaí, distante 70 km do Rio de Janeiro, despejou mais de 50 milhões de litros de água e lama, contendo metais pesados, principalmente zinco e cádmio. Este vazamento atingiu os manguezais, onde habitam mexilhões, caranguejos, siris e ostras, produtos estes que são consumidos pelas populações da região e da cidade do Rio de Janeiro (O GLOBO, 1996).

Várias entidades ambientalistas entraram na Justiça contra a indústria, pedindo indenização por danos ambientais provocados pelo vazamento (DUARTE, 1996). É bastante difícil fazer uma avaliação ou uma previsão da amplitude da contaminação por cádmio e por zinco na região. Só o tempo poderá determinar tal fato.

Ainda, segundo GREENPEACE (2002) um estudo realizado no Brasil mostrou que uma região de plantações de hortaliças que utilizou adubo proveniente de compostagem de lixo orgânico, os valores determinados de cádmio (10 mg/kg) foram elevados, tendo em vista que a Organização Mundial de Saúde recomenda que o máximo permitido, diariamente, para ingestão é 1µg/kg, ou seja, 10.000 vezes superior aos valores permitidos para a qualidade de vida..

Com base em BRIDGEN *et. al.* (2000), o íon cádmio ( $Cd^{2+}$ ) é bioacumulativo e bastante persistente no ambiente, principalmente, no solo e em águas subterrâneas e segundo estes autores há acúmulo de cádmio em animais, em gramíneas e na vida selvagem onde o contato desse contaminante como o meio ambiente ocorreu.

Na clínica médica, segundo GOODMAN & GILMAN (1987), as contaminações provocadas por poeiras, vapor ou sais solúveis de cádmio, quando em valores superiores a 200 µg/g, causam manifestações graves nos rins. Além disso, também casos de câncer em próstata estão associados às contaminações com cádmio.

Ainda, segundo BRIDGEN *et. al.* (2000), a exposição via oral dos compostos de cádmio pode provocar sérias irritações no epitélio gastrointestinal, provocando náuseas, vômitos, salivação e dores abdominais.

### 3. O REVESTIMENTO DE CÁDMIO EM PEÇAS DE AÇO-CARBONO

Para o bom desempenho do revestimento de cádmio sobre o aço-carbono é necessário que seja estabelecido o preparo conveniente da superfície da peça a ser revestida, constando, essencialmente, da limpeza mecânica, remoção de óleos e graxas, além da decapagem ácida para remoção dos óxidos conforme mostra o esquema da figura 1.

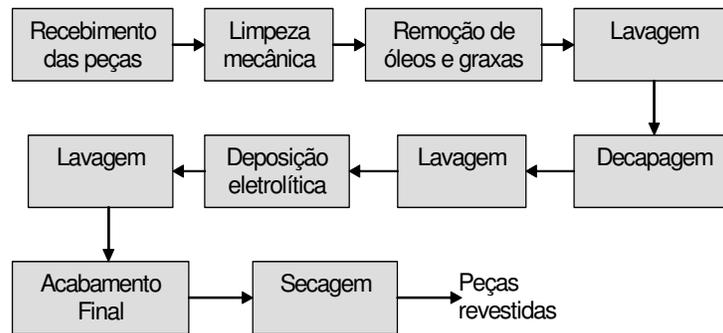


Fig 1 – Esquema do processo de deposição de cádmio em peças de aço-carbono

O processo de eletrodeposição de cádmio em peças confeccionadas em aço-carbono numa célula eletrolítica, conforme mostra, a seguir, a figura 2, onde os íons cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) presentes no banho são reduzidos por meio de uma corrente elétrica a cádmio metálico e depositados na superfície metálica de uma peça ligada ao pólo negativo (catodo), ao passo que o pólo positivo (anodo) é geralmente de cádmio metálico sob a forma de bastões.

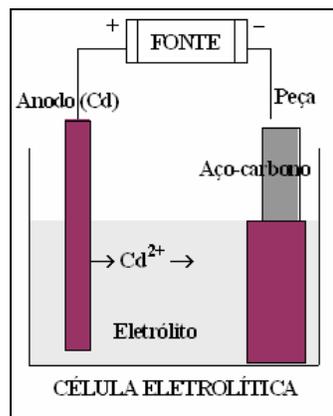


Fig.2 – Esquema da deposição eletrolítica de cádmio em aço-carbono

As reações catódicas e anódicas referentes à deposição de cádmio e à dissolução do anodo são apresentadas a seguir:



Os banhos de cádmio podem ser do tipo alcalino ou ácido, sendo o primeiro mais usual e constituído de cianeto duplo de cádmio e sódio, cianeto de sódio e hidróxido de sódio, enquanto o pH varia de 9 a 10. Os banhos ácidos são formulados à base de sulfato, sulfamato e fluorborato de cádmio com pH variando de 3 a 3,5.

A espessura da película de cádmio depositada sobre o aço-carbono (fig.3) e suas propriedades dependem dos seguintes fatores: densidade de corrente, concentração de sais, temperatura do banho, distância entre os eletrodos, agitação, pH, natureza do metal-base (catodo) e dos aditivos usados como abrillantadores, controladores de pH, etc.

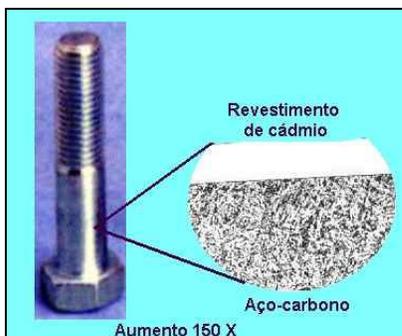


Fig 3 – Micrografia do revestimento de cádmio em parafuso de aço-carbono

Após o processo de deposição, o revestimento de cádmio deve sofrer uma passivação, com soluções cromatizantes ou formulações passivadoras, sejam para aumentar a proteção anticorrosiva da camada depositada, ou sejam, para formar camadas brilhantes com outros fins.

Para garantir a qualidade do revestimento de cádmio, é necessária a inspeção, podendo ser feita de duas formas:

- durante o processamento eletrolítico de deposição;
- no produto acabado.

Geralmente, o controle de todas as etapas do processo de deposição é feito pelo fabricante, embora, dependendo do volume de produção e de um acordo entre as partes, o interessado possa participar do acompanhamento das etapas para se certificar da qualidade do produto final.

O acompanhamento deve abranger a avaliação da tecnologia de deposição, das técnicas de controle do banho, dos equipamentos utilizados na avaliação do depósito e, finalmente da técnica de preparação das superfícies das peças a serem revestidas. A avaliação da qualidade de deposição no produto final deve atender aos seguintes itens: espessura, uniformidade da camada, aderência, porosidades e/ou falhas, fragilização pelo hidrogênio e resistência à corrosão.

#### 4. CONSIDERAÇÕES E CONCLUSÕES

O excelente desempenho do revestimento de cádmio aos ambientes salinos possibilita seu uso nos mais diversos segmentos industriais, entretanto, seu uso é questionado quando é utilizado em temperaturas altas, considerando que o ponto de fusão (321°C) é relativamente baixo para condições industriais.

Os ensaios laboratoriais realizados com parafusos cadmiados submetidos em câmara com temperatura variando de 200 a 350°C mostraram que a vaporização do cádmio ocorre à medida que se aproxima do seu ponto de fusão.

Outros ensaios realizados com aumento da pressão e mantendo temperaturas constantes mostraram que o processo de vaporização ocorre em temperaturas inferiores quando comparados aos ensaios realizados a pressão atmosférica.

Não restam dúvidas de que as tecnologias eletroquímicas, geradoras dos revestimentos e de materiais confeccionados com cádmio, criaram e ainda continuam criando problemas ambientais. Mas, ao olhar por uma outra ótica esta mesma tecnologia eletroquímica também pode ser utilizada com sucesso na remoção deste contaminante danoso ao ambiente. Se ela contamina, ela pode descontaminar.

Com base nesta visão, uma unidade de cadmiação eletrolítica industrial, de pequeno ou de grande porte, pode utilizar a tecnologia eletroquímica no tratamento do efluente proveniente do processo de revestimento contendo íons  $Cd^{2+}$ . O processo consiste na eletrodeposição, de tal forma que o cádmio fica retido nos catodos da célula eletrolítica e pode ser novamente reutilizado.

Diante dos fatos expostos pode-se concluir que:

- para assegurar o desempenho do revestimento de cádmio é necessário conhecer o processo de deposição e fixar filosofias de inspeção durante o processamento e no produto final;
- a qualidade do revestimento de cádmio aplicado sobre aço-carbono deve estar baseada no monitoramento contínuo do processo e na inspeção final do revestimento de cádmio visando ensaios que atestam a uniformidade de camada, porosidade, aderência, resistência à corrosão e fragilização pelo hidrogênio;
- os revestimentos de cádmio não podem ser usados em temperaturas superiores a 200° C (pressão de 1 atmosfera), pois sua vaporização pode causar contaminações e desta forma, por questão de segurança não devem ser utilizados em equipamentos das indústrias alimentícias, farmacêuticas e afins
- é fundamental o tratamento dos despejos de íons cádmio provenientes dos banhos para que não venham criar problemas ambientais;
- tendo em vista o potencial de poluição causado pelo cádmio no ambiente, é importante que seu uso seja desaconselhado e substituído por materiais ou revestimentos que não venham agredir o meio ambiente.

## 5. REFERÊNCIAS

BRIDGEN, K., STRINGER, R. LABUSKA, I Poluição por organoclorados e metais pesados, associada ao fundidor de ferro da Gerdau em Sapucaia do Sul, Brasil, Rio Grande do Sul, Greenpeace, 2000

DUARTE, S. "Prefeitura quer indenização de R\$ 40 milhões da Ingá", O Globo, Rio de Janeiro, 12/03/96, 1996, p.18.

FRIBERG, L., PISCATOR, M., NORDBERG, M. B. - Cadmium in the Environment. Ohio: C.R.C. Press, 1971, 166 p.

GONÇALVES, L.; ALVES, M.E.; INTRATOR, S. "FEEMA apura vazamento na Baía de Sepetiba", O Globo, Rio de Janeiro, 25/02/96, 1996, p.34.

GOODMAN, L.S. e GILMAN, A.G. - As bases farmacológicas da terapêutica. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois, 1987, 1195 p.

KLEIN, S.I. Água: abundância, uso, reutilização e poluição. <http://www.iq.unesp.br> acessado em junho de 2006

KRAFT, G. G. - The future of cadmium electroplating: metal finishing. [S.1]: Hackmack, jul., 1990,p 29-31.

NRIAGU, J. O., SIMMONS, M. S. Food contamination from environmental sources. NewYork: John Wiley & Sons, 1990.

O GLOBO, "Empresa de Itaguaí causa desastre ecológico", O Globo, Rio de Janeiro, 24/12/96, 1996, p.12-13.

TAVARES, T. M. Avaliação de efeitos das emissões de cádmio e chumbo em Santo Amaro, Bahia, Tese de Doutorado, Universidade de S. Paulo, USP, 1990, 273p.

WEEKS, M. E., LEICESTER, H. M. Discovery of elements, 7.ed. Pennsylvania: Journal of Chemical Education, 1968, 896 p.