

AULAS PRÁTICAS DA DISCIPLINA ELETROQUÍMICA INDUSTRIAL DIRECIONADAS AO MEIO AMBIENTE

Fernando B. Mainier – mainier@nitnet.com.br, Escola de Engenharia, Dept. Engenharia Química, Centro Tecnológico, Universidade Federal Fluminense.

Resumo. *A disciplina Eletroquímica Industrial, pertencente aos Cursos de Engenharia Química e Química Industrial, contempla um programa baseado nos conhecimentos básicos da eletroquímica. Este programa é direcionado aos processos industriais na obtenção de metais, produtos inorgânicos e orgânicos. Além disso, no campo da proteção anticorrosiva, também se destaca o ensino dos princípios da proteção catódica e dos revestimentos metálicos, duas técnicas importantes na proteção e preservação dos equipamentos industriais. O presente trabalho consiste na tentativa de associar e integrar as duas vertentes, a Eletroquímica Industrial e o Meio Ambiente, no sentido de desenvolver uma abordagem técnico-científica que venha contemplar as idéias geradas e as experiências adquiridas no ensino e na pesquisa dos processos industriais eletroquímicos. Neste sentido foram desenvolvidos projetos baseados nos princípios da eletroquímica, que se transformaram em práticas de laboratório objetivando clarificar os seguintes temas: a) recuperação de metais (cobre, cádmio e níquel); b) deterioração de pilhas e baterias no meio ambiente; d) recuperação de efluentes contendo cromatos; e) recuperação de enxofre a partir de efluentes contendo sulfetos; e) proteção catódica de tubulações.*

Palavras-chave: *Eletroquímica, Meio Ambiente, Recuperação, Corrosão, Proteção Catódica*

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, a Eletroquímica Industrial não mais se restringe à obtenção eletrolítica de metais como o alumínio, o cobre ou o zinco, nem à fabricação do cloro e da soda cáustica e nem à produção de hidrogênio e de oxigênio, por meio da eletrólise da água. Ela tem se projetado e destacado em diversos segmentos industriais como: na fabricação de pilhas e baterias, em sensores eletroquímicos nos mais diversos campos da atividade humana, no refino eletrolítico de vários metais, nas aplicações de revestimentos metálicos, na proteção catódica de tanques, oleodutos, gasodutos, etc. Por outro lado, pode-se assegurar que a tecnologia eletrolítica é imbatível na produção industrial de certos como alumínio, magnésio, sódio, potássio, lítio e outros produtos como soda cáustica (NaOH) e flúor (F₂). Sem utilização da tecnologia eletrolítica seria impossível produzi-los.

Outro fato que também merece destaque é o segmento das tecnologias limpas (*clean technology*) onde a Eletroquímica tem se destacado atuando na síntese de novos produtos orgânicos, na reciclagem e no tratamento de efluentes industriais (Scott, 1995).

Daí pode-se afirmar que o uso das tecnologias eletroquímicas acaba gerando, só nos Estados Unidos, uma grande fatia do mercado americano com mais de 35 bilhões de dólares.

A Eletroquímica, como ciência, cria o conhecimento e a tecnologia aplicada, desenvolve e gera um produto que, na maioria das vezes, traz benefícios à sociedade, mas, por outro lado, estes meios de produção e o produto final descartado acabam criando impactos ambientais como é o caso da soda caustica produzida pelas células de mercúrio (Cross, 1991;

Poulin, 1994). A produção de cádmio ou o processo de eletrodeposição de peças metálicas também deixaram tristes marcas na sociedade industrial. É provável que o futuro do cádmio esteja nas mãos dos órgãos ambientais, uma vez que, segundo os vários trabalhos apresentados na literatura, o manuseio do cádmio e de seus compostos 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 (Tavares, 1990; Mainier, 1999). Talvez, o uso indiscriminado das baterias utilizadas nos aparelhos telefônicos portáteis e, conseqüentemente, seus descartes no resíduo urbanos venham agravar este problema.

Mas a Eletroquímica também, como ciência, tem o poder de criar o conhecimento na área da despoluição, da reutilização industrial por meio do desenvolvimento de processos eficientes de remoção de contaminantes em efluentes industriais.

Objetiva-se neste trabalho apresentar a ementa da disciplina de Eletroquímica Industrial bem como alguns experimentos que visam criar nos alunos do Curso de Engenharia Química e Química Industrial a consciência técnica-crítica-ambiental.

2. A DISCIPLINA ELETROQUÍMICA INDUSTRIAL

A ementa e os objetivos da disciplina bem como os experimentos direcionados a preservação ambiental são apresentados a seguir:

2.1 Ementa

A história da Eletroquímica. Revisão dos conceitos de: reações de oxirredução, potencial eletrodo, pilhas eletroquímicas, eletrólise. Corrosão eletroquímica e eletrolítica. Proteção catódica. Revestimentos eletroquímicos e eletrolíticos. Anodização. Eletroanálise. Eletrossíntese de metais, compostos inorgânicos e orgânicos. Processos eletrolíticos nos tratamentos de despejos industriais.

2.2 Objetivos

A disciplina deve alcançar os seguintes objetivos:

- demonstrar a importância do conhecimento da eletroquímica desde o século XVIII;
- identificar, interpretar, caracterizar e analisar os princípios, as leis e os mecanismos envolvidos nos processos eletroquímicos industriais;
- avaliar criticamente as vantagens e as desvantagens dos processos eletroquímicos e seus produtos gerados;
- analisar a problemática ambiental, com base nos processos eletroquímicos;
- ampliar a capacidade do aluno de observar, refletir, analisar e de desenvolver o sentido de pesquisa e questionamento, com base nos experimentos eletroquímicos.

2.3 Experimentos eletroquímicos direcionados a preservação ambiental

A seguir, são apresentados alguns experimentos selecionados para focar o problema ambiental:

- contaminação de pilhas em soluções salinas;
- recuperação de íons Cu^{2+} , Cd^{2+} e Ni^{2+} em efluentes líquidos;
- remoção de cromato (CrO_4^{2-}) em efluentes líquidos;
- remoção e recuperação de enxofre em soluções contendo sulfetos;
- proteção catódica de tubulações de aço-carbono.

3. DESCRIÇÃO DOS EXPERIMENTOS ELETROQUÍMICOS

3.1 Contaminação de pilhas

O lixo domiciliar das grandes cidades tem sido alterado significativamente diante do padrão de consumo da sociedade moderna ao considerar o aumento gradativo dos produtos descartáveis. Tais produtos podem ser aqui representados pelas pilhas comuns e as pilhas e baterias específicas de relógios, câmaras, calculadoras, telefones celulares, enfim, uma série de equipamentos eletroeletrônicos que atualmente realizam o sonho de consumo do homem deste fim de século.

Existem ainda controvérsias sobre a reciclagem e a destinação destes descartáveis envolvendo os fabricantes, a mídia e as agências ambientais, entretanto é consenso que o descarte destes produtos contendo metais pesados criam um dano irreversível ao meio ambiente. Segundo Junqueira (1998), nos Estados Unidos e na Europa já vigora o conceito de Extensão de Responsabilidade do Produtor (ERP). No Brasil já existem recomendações na ISO 14.000 e coletas isoladas em alguns municípios e estados, embora não haja uma conscientização global da importância deste descarte.

Desta forma as pilhas foram escolhidas para fazer parte desta matriz de contaminação ambiental tendo em vista os problemas de contaminação gerados a partir do descarte inconsciente no meio ambiente. Com base nos experimentos, na consulta bibliográfica, nas entrevistas com fabricantes, distribuidores de pilhas e até mesmo com ambulantes que trocam as pilhas gastas dos relógios de pulso, os alunos devem ser capazes de identificar e entender o conhecimento contido nos seguintes questionamentos:

- Como ocorrem os processos de deterioração das pilhas?
- É possível estabelecer os problemas destas contaminações no meio ambiente?
- Existe alguma orientação dos fabricantes destas pilhas quanto ao descarte?
- Sabe de algum sistema de recolhimento sistemático destas pilhas e baterias?
- Como são descartadas no lixo urbano?
- Você acredita que alguma destas pilhas pode conter mercúrio?
- Como você descarta essas pilhas que você tira dos relógios?

Descrição do experimento: Contaminação de pilhas em soluções salinas (gelatinosas)

O experimento consta da colocação de pilhas em uma caixa de acrílico contendo uma solução salina gelatinosa (preparada a partir da adição de 7,5 g de ágar, em 600 mL de água em ebulição seguida da adição de 9 g de cloreto de sódio, 0,2 g de ferricianeto de sódio e 2 mL de solução 1% de fenolftaleína). Essa mistura, ainda quente, é colocada em três pequenas caixas de acrílico (10 cm x 10 cm x 3 cm) e a seguir com a solução ainda morna são colocadas às pilhas tipo AA no centro de cada caixa conforme apresentado na fig. 1.

A deterioração das pilhas na solução salina gelificada é evidenciada pelas reações químicas que ocorrem em torno das pilhas.

Descrição do experimento: Contaminação de pilhas em soluções salinas aeradas

Visando criar condições mais reais e agressivas da água do mar frente ao descarte de pilhas foi construído o equipamento apresentado na fig. 2. Consta, essencialmente, de uma caixa de acrílico com 25 cm de comprimento, 15 cm de largura e 20 cm de altura. Uma outra caixa de acrílico menor é acoplada para servir de filtro contínuo.

Um tubo de plástico transparente sai do filtro até a conexão “T” que está ligado a outros dois tubos. Um tubo está diretamente ligado à bomba de ar comprimido (bomba tipo aquário) enquanto o outro retorna a câmara principal. Um sifão liga a câmara principal ao filtro. Estes dois compartimentos são cheios com solução a 3,5 % de cloreto de sódio até uma altura de altura de 15 cm. A injeção de ar através de uma bomba de ar comprimido faz com que o bombeamento da água salgada seja contínuo e ao mesmo tempo se torne bastante aerado. As pilhas ficam presas a um suporte e completamente imersas na solução salina aerada. Os produtos e/ou depósitos gerados da deterioração destas pilhas são recuperados pelo sifão e depositados no filtro contendo algodão.

A idéia deste experimento é mostrar visualmente a deterioração acelerada das pilhas na solução salina através de reações químicas coloridas identificando os íons Zn^{2+} e alcalinidade da própria pilha.



Fig.1 – Avaliação de pilhas em solução salina gelatinosa

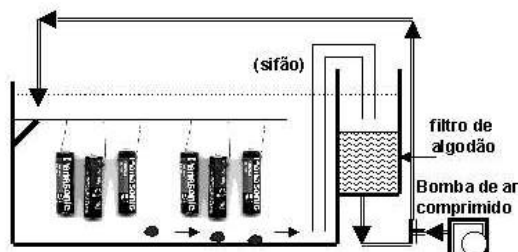


Fig.2 – Avaliação de pilhas em solução salina aerada

3.2 Recuperação de metais em efluentes líquidos

Não restam dúvidas de que a tecnologia eletroquímica, geradora de revestimentos e de materiais confeccionados como cádmio, cromo, níquel, etc. criou e ainda continua criando problemas ambientais. Mas, ao olhar por uma outra ótica, esta mesma tecnologia eletroquímica também pode ser utilizada com sucesso na remoção destes contaminantes danosos ao ambiente. Se ela contamina, ela pode descontaminar.

Com base nesta visão, uma unidade de eletrodeposição industrial, de pequeno ou de grande porte, pode utilizar a tecnologia eletroquímica no tratamento do efluente contendo seus respectivos íons metálicos.

Objetiva-se, através destes experimentos, que os alunos sejam capazes de identificar e de entender o conhecimento contido nas seguintes questões:

- avaliação do poder de redução dos metais usados;
- valor agregado do custo no processo;
- os interferentes que podem reduzir a eficiência do processo;
- a visão da tecnologia limpa.

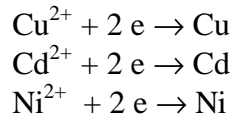
Descrição do experimento: Recuperação de cobre com raspas de alumínio e ferro

São colocadas raspas de ferro e de alumínio, respectivamente, em dois tubos de vidro ou de plástico transparente, conforme mostra o esquema da fig. 3. Em seguida, procede-se ao gotejamento da solução 1 mol/L de íons Cu^{2+} . A solução incolor, que passa para o recipiente inferior, é a indicação de que os íons Cu^{2+} estão sendo removidos do efluente.

O cobre depositado na palha de aço pode ser removido, através da dissolução do ferro com uma solução diluída de ácido clorídrico (10 %). O cobre, depositado sobre o alumínio, pode ser removido, através da dissolução do alumínio com uma solução de hidróxido de sódio (10 %) ou de ácido clorídrico (10 %).

Descrição do experimento: Recuperação eletrolítica de metais (cobre, cádmio, níquel) de efluente líquido

A remoção de íons metálicos, presentes em um efluente industrial, está baseada na deposição eletrolítica destes íons em catodos, sob condições determinadas de tensão e amperagem, de tal forma que os íons sejam removidos pelas equações eletroquímicas:



O esquema, apresentado na fig.4, consta de três recipientes de acrílico, interligados entre si, dotados de eletrodos de grafite que estão conectados ao retificador de corrente contínua. Este sistema foi idealizado para representar um sistema contínuo de remoção de metais pela eletrodeposição.

Primeiramente, completa-se o nível do primeiro recipiente, e, controladamente, a seguir, é adicionada a solução contendo os íons a serem removidos. A solução utilizada no ensaio é 0,5 mol/L para cada íon (Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}).

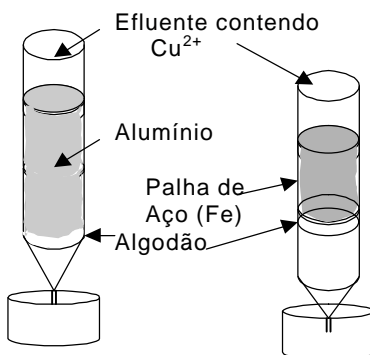


Fig.3 – Recuperação de cobre com raspas de ferro e alumínio

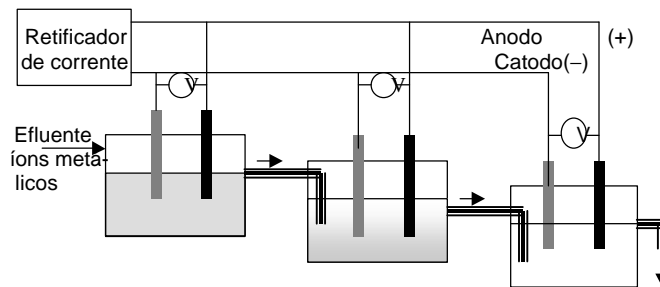


Fig.4 – Recuperação eletrolítica de metais em efluentes

3.3 Recuperação de cromato (CrO_4^{2-}) metais em efluentes líquidos

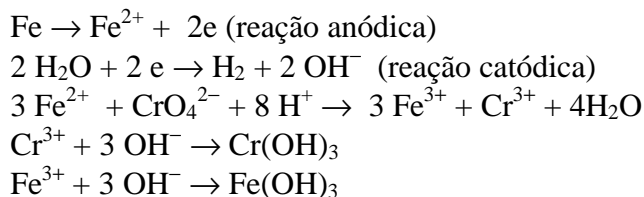
Os compostos químicos a base de cromatos e dicromatos devido às suas propriedades oxidantes têm sido utilizados, principalmente, no tratamento de couros, na proteção superficial de peças cadmiadas e zincadas no processo denominado de cromatização e na formulação de inibidores de corrosão. Como inibidor de corrosão, geralmente é utilizado na proteção de materiais metálicos sujeitos à ação corrosiva de águas de refrigeração e em fluidos salinos usados nas operações da produção de petróleo. Desde a década 30, é recomendado pela *American Society of Refrigeration of Engineers* a utilização de dicromato de sódio juntamente com hidróxido de sódio visando à proteção de aço carbono imersos em salmouras de cloreto de sódio ou de cloreto de cálcio (Speller, 1930). A partir da década de 40, o cromato se destaca e se consagra na proteção anticorrosiva dos sistemas de água de refrigeração, principalmente, nas águas com alta salinidade(Darrin, 1946). Entretanto, naquela

época não havia a consciência que os despejos destes produtos poderiam acarretar danos ao sistema ambiental, principalmente, os volumes gerados pelos curtumes. Na década de 50 há indicações que o cromato possuía características tóxicas, mas somente a partir da década de 70, é que o uso indevido e indiscriminado destes produtos foi desaconselhado por causar danos sérios à saúde humana e ao ambiente. O *American Petroleum Institute* cita alguns efeitos causados por cromatos (cromo hexavalente Cr^{+6}), sendo que a maioria destes incidentes envolve exposições maciças ou ingestões. Doses elevadas de Cr^{+6} resultam em lesões particulares, principalmente na região renal e a exposição da pele às excessivas concentrações pode causar dermatites, enquanto arranhões e cortes podem transformá-los em úlceras (Felcan, 1988).

O fato mais importante da década de 80 é a Resolução n° 20, do Conselho Nacional de Meio Ambiente e Recursos Renováveis (CONAMA, 1986) que só permite os despejos de cromato em determinado corpo d'água ou em seus diferentes trechos, sejam de águas doces, salobras e salinas, em valores inferiores a 0.05 ppm (mg/L). Tal Resolução é alicerçada que a saúde e o bem-estar humano, vem com o equilíbrio ecológico aquático, e, portanto não devem ser afetados pela deterioração da qualidade das águas.

A partir daí duas alternativas podem ser discutidas e adotadas: a) substituir o cromato por outra substância atóxica; b) tratar o despejo para que o mesmo seja enquadrado nas normas ambientais.

Na ótica da Eletroquímica, o processo de remoção dos íons cromato (CrO_4^{2-}) presentes nos efluentes está baseada na geração dos íons Fe^{2+} no anodo, que, em meio ácido reduz, o CrO_4^{2-} a Cr^{3+} e, em seguida, é precipitado a hidróxido de cromo, conforme mostram as reações a seguir:



Objetiva-se, através deste experimento, que os alunos sejam capazes de identificar e de entender o conhecimento contido nas seguintes questões:

- possibilidade de remover qualitativa e quantitativamente o cromato presente no efluente;
- avaliação de um sistema contínuo de remoção;
- a importância de remoção do cromato do meio ambiente;
- as vantagens e as desvantagens da forma sólida do produto final recuperado.

Descrição do experimento: Recuperação de cromato em efluentes líquidos

O experimento, apresentado na fig.5, consta de três recipientes de acrílico interligados. No primeiro recipiente, é adicionado, controladamente, ácido sulfúrico diluído (20%), de tal forma que o pH fique na faixa de 2,5 a 2,8. O segundo recipiente é constituído pela célula eletrolítica onde são gerados os íons Fe^{2+} e conseqüentemente ocorre a redução do cromato. No terceiro recipiente, os íons Cr^{3+} e Fe^{3+} são, respectivamente, precipitados sob forma de hidróxido de cromo e hidróxido de férrico através da adição de hidróxido de sódio. Na célula eletrolítica os eletrodos são barras de aço-carbono, pois a finalidade é apenas gerar íons Fe^{2+} .

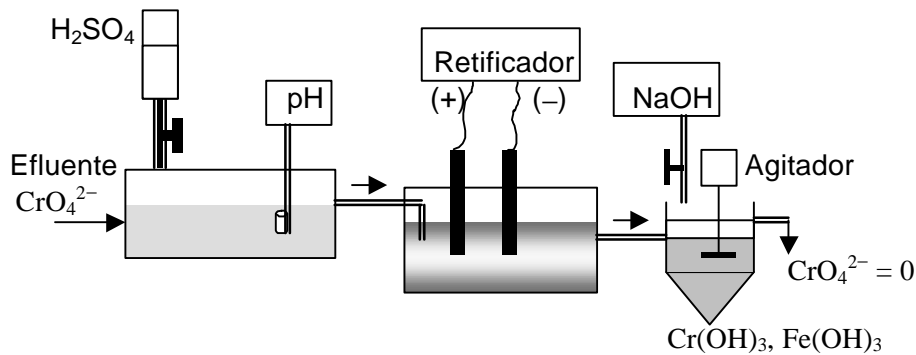


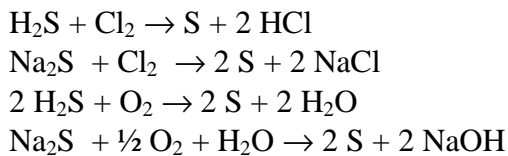
Fig. 5 – Esquema de remoção eletrolítica de cromato

3.4 - Remoção de sulfetos em efluentes

O sulfeto de hidrogênio (H_2S) é um gás incolor, de cheiro desagradável característico, extremamente tóxico e mais denso do que o ar. É parcialmente solúvel em água, formando as espécies químicas HS^- (sulfeto ácido) e S^{2-} (sulfeto). Ocorrências destes compostos podem ser encontradas nos diversos segmentos das indústrias petrolíferas, nas jazidas de carvão, na extração de sal (cloreto de sódio), nas águas subterrâneas, nas fermentações, nas zonas pantanosas e em efluentes industriais. Seu contato com materiais ferrosos e não-ferrosos tem acarretado diversos problemas de corrosão, inclusive com falhas catastróficas, seguidas de acidentes com perdas de vidas humanas. Vazamentos deste gás extremamente tóxico resultam em mortes ou podem ocasionar lesões irreparáveis nos seres humanos e no meio ambiente (Mainier & Rodriguez, 1994; Mainier, 1996).

Desta forma, é importante o desenvolvimento de processos eletroquímicos que visem a remoção dos compostos sulfetados de efluentes industriais, transformando-os em enxofre inerte. Tais processos devem resultar em fonte de receitas e, conseqüentemente, na eliminação de problemas de corrosão e de poluição.

O método de eliminação consiste na geração eletrolítica de cloro ou de oxigênio, conforme as características do efluente e segundo as reações a seguir:



Objetiva-se, através destes experimentos, que os alunos sejam capazes de identificar e de entender o conhecimento contido nas seguintes questões:

- a remoção de sulfeto contido nos efluentes sob forma de enxofre;
- avaliação de um sistema contínuo de remoção;
- a importância de remoção do sulfeto do meio ambiente;
- a vantagem da recuperação de enxofre como fonte de receita e não como problema de poluição.

Descrição dos experimentos: Remoção de sulfetos em efluentes líquidos

Os experimentos, apresentados nas figuras 6 e 7, constam, respectivamente, de duas células eletrolíticas, geradoras de cloro e de oxigênio. Na geração de cloro, é utilizada uma

solução 10 % de cloreto de sódio e, na geração de oxigênio utiliza-se uma solução a 20 % de hidróxido de sódio.

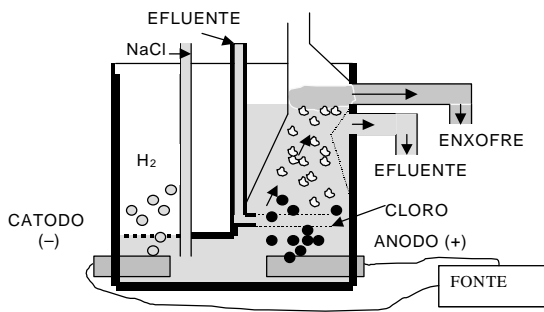


Fig. 6 –Geração de cloro para eliminação de sulfetos

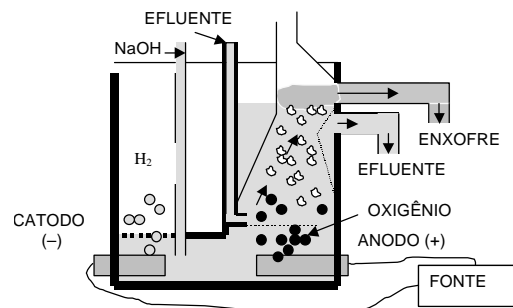


Fig. 7 –Geração de cloro para eliminação de sulfetos

A voltagem aplicada em cada célula varia de 3,5 a 4,5 volts e a amperagem dependerá da evolução destes oxidantes. O efluente contendo sulfeto de sódio (Na_2S) é alimentado continuamente na célula anódica, geradora de cloro ou oxigênio. Tal fato é para direcionar a oxidação do sulfeto a enxofre, que flota e se acumula na parte superior da célula.

3.5 - Proteção catódica de tubulações

O processo de conhecimento dos princípios da corrosão e da proteção anticorrosiva, bem como de sua adequação prática no campo da engenharia de equipamentos, tem sido um desafio no nosso país, pois além dos altos custos alocados, em certos casos, implica em contaminações em produtos, poluição ambiental e comprometimento da segurança operacional dos equipamentos, causando acidentes e perdas de vidas humanas.

Os prejuízos causados pelos danos de corrosão podem ser aquilatados do ponto de vista econômico, tendo em vista, que atingem custos extremamente altos, sejam diretos ou indiretos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento

As cifras astronômicas de desperdício levam aos países de primeiro mundo e as grandes indústrias a repensarem em seus projetos e processos e a pesquisarem até certo ponto, dentro de riscos calculados, a melhor solução. Às vezes o custo de um novo material que substituirá o antigo é vinte a cinquenta vezes mais caro e acaba-se optando pelo uso de um aditivo químico que inibe ou retarde o processo corrosivo, pois seu custo é menor. E, muitas vezes, tais produtos pela toxidez acabam acarretando com seu despejo ou vazamento, uma agressão muito maior ao meio ambiente.

Mesmo o avanço tecnológico no desenvolvimento de novos materiais, novos produtos químicos, novos processos ou adequações de processos tradicionais geram, direta ou indiretamente, outros problemas de corrosão a serem estudados, como é o caso de ligas especiais de alta resistência mecânica ou de materiais "composites", de um modo geral, para a indústria de energia nuclear ou aeroespacial. Grande progresso tem sido alcançado neste campo, porém, ainda não estão totalmente elucidados os mecanismos de alguns fenômenos de corrosão. Buracos nas ruas são reflexos de adutoras de água potável corroídas que oneram os cofres públicos além de trazer sérios problemas à população e também grandes vazamentos de oleodutos acabam comprometendo preservação ambiental (Mainier & Nunes, 1995; Mainier et al, 1996).

Diante destes fatos, a Eletroquímica através da proteção catódica é capaz de minimizar esta ação contaminante e o ensino da Eletroquímica objetiva, através dos experimentos

apresentados, a seguir, que os alunos sejam capazes de identificar e de entender o conhecimento contido nas seguintes questões:

- a importância da seleção criteriosa da proteção catódica seja por anodos galvânicos ou por corrente impressa;
- as normas e os procedimentos para determinar os potenciais eletroquímicos;
- a importância da proteção catódica na preservação ambiental.

Descrição do experimento: Proteção catódica por anodos galvânicos

Duas chapas de aço-carbono (20 cm x 20 cm) são fixadas em uma caixa de polipropileno com capacidade de 250 L, contendo água do mar, conforme mostra a fig. 6.22. A cada chapa é conectado um anodo galvânico (zinco e alumínio). As medidas de potencial devem ser feitas duas vezes por dia, para avaliar a proteção catódica. Um agitador e um borbulhador de ar são adicionados ao sistema, visando criar e oxigenação no meio corrosivo.

Descrição do experimento: Proteção catódica por corrente impressa

Três chapas de aço-carbono (20 cm x 20 cm) são fixadas numa caixa de polietileno, com capacidade para 25 L de água do mar. As chapas são conectadas ao pólo negativo do retificador de corrente, enquanto o anodo é fixado ao pólo positivo (fig. 9). Para avaliar a capacidade de proteção das chapas, é feita uma programação de injeção de corrente, verificando-se a liberação de oxigênio ou de cloro nos anodos inertes.

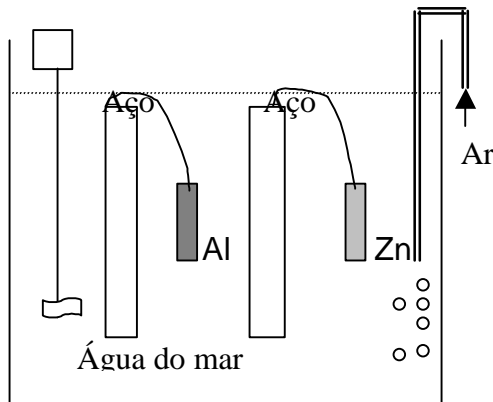


Fig.8 – Experimento de proteção catódica galvânica

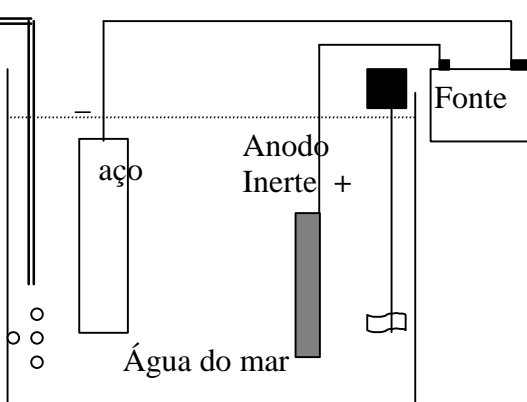


Fig.9 – Experimento de proteção catódica por corrente impressa

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os experimentos, os questionamentos e a pesquisa associada feita pelos alunos visam:

- facilitar e ampliar a compreensão da eletroquímica e do meio ambiente;
- despertar no aluno a necessidade do desenvolvimento e do esclarecimento de mecanismos físico-químicos, envolvidos em cada processo;
- orientar os alunos no sentido da pesquisa e do questionamento, dando-lhes experiência básica no tipo de medições físico-químicas, que conduzem a resultados qualitativos e quantitativos visando as relações com o ambiente;

- estimular a busca incessante da inovação tecnológica, através de projetos especiais, e, se necessário romper os rumos dos experimentos tradicionais;
- formar a consciência técnico-crítica-ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Conselho Nacional de Meio Ambiente e Recursos Renováveis CONAMA, Resolução nº 20, 1986
- CROSS, Michael, “Minamata and the search for justice”, New Scientist, February 16, 1991.
- DARRIN, M. Chromate corrosion inhibitors in chloride systems. Ind. Eng. Chem., v 38, nº 4, April 1946, p.368-373
- FELCAN, J., Elementos químicos importantes para a vida: cromo. Rio de Janeiro: Rebizzi, 1988, p.101.
- JUNQUEIRA, Juliana, Fábrica deve ficar com pilha usada, O Estado de S.Paulo, 12/09/1998.
- MAINIER, F.B., RODRIGUEZ, M.R. H₂S: um problema de corrosão, segurança, meio ambiente ou uma fonte de enxofre de alta pureza. Anais: 5º Congresso Brasileiro de Petróleo, Instituto Brasileiro de Petróleo, 16 a 20 outubro, Rio de Janeiro, 1994, 12p.
- MAINIER, F.B., NUNES, L.P. A proteção catódica como técnica na preservação do meio ambiente. Anais: 3º Seminário Latino-Americano de Inspeção de Equipamentos - 21º Seminário de Inspeção de Equipamentos, Instituto Brasileiro de Petróleo, 21 a 23 setembro, Foz de Iguaçu, 1995, p.224-234.
- MAINIER, F.B. Sulfeto de hidrogênio: rotas de aproveitamento industrial frente aos problemas de corrosão e contaminação industrial. Anais: 11º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 17 a 20 setembro, Rio de Janeiro, vol I, 1996, p.926-931.
- MAINIER, F.B., NUNES, L.P., FERREIRA, P.S. Contaminações ambientais provocadas por vazamentos de tanques de postos de gasolina, Anais: 2º Seminário Fluminense de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Niterói, setembro, vol III, 1996, p186-191.
- MAINIER, F.B. Cromato e o meio ambiente: remoção e aproveitamento em despejos industriais. Anais (CD-ROM): Interfinish Latino-Americano, São Paulo, Hotel Transamérica, 6 a 9 de outubro, 1997, 8p.
- MAINIER, F. B. Os revestimentos de cádmio e as implicações ambientais. Anais (CD-Rom): SEMENGE 99, III Seminário Fluminense de Engenharia, Universidade Federal Fluminense, Centro Tecnológico, Niterói, 8 a 12 de novembro, 1999, 8p.
- POULIN, D. Minamata: seaside town still haunted by disaster. SIRS 1994, vol. 5, 36, 1994.
- SCOTT, Keith, Electrochemical process for clean technology, Cambridge, Inglaterra: The Royal Society of Chemistry, 1995, 307p.
- SPELLER, F.N. Corrosion in refrigeration plant, American Society of Refrigeration of Engineers, Circ. 10, 1930
- 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.