

III-139 - AVALIAÇÃO DA CARGA TÓXICA DO LODO GALVÂNICO ORIUNDO DO PROCESSO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES LIVRES DE CIANETO**Ludmila Esteves de Oliveira Costalonga⁽¹⁾**

Graduanda de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Espírito Santo. Pós-graduanda em Gestão e Educação Ambiental pelas Faculdades Integradas Espírito-Santenses - FAESA. Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo (2007). Analista Ambiental da Ciclo Assessoria e Serviços Ambientais Ltda.

Maria de Fátima Fontes Lelis

Graduada em Bacharel e Licenciatura em Química pela Universidade Federal de Viçosa (1987). Mestre em Agroquímica pela Universidade Federal de Viçosa (1991). Doutora em Química pela Universidade Federal de Minas Gerais (2003). Professora Adjunta da Universidade Federal do Espírito Santo.

Monica Pertel

Graduada em Bacharel e Licenciatura em Biologia pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES (2007). Tecnóloga em Saneamento Ambiental pelo Centro Federal de Educação Tecnológica do Espírito Santo - CEFETES (2007). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal do Espírito Santo - UFES (2009). Doutorando em Engenharia Civil pela Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ/COPPE (em curso). Professora do curso de Pós Graduação - Faculdades Integradas Espírito-Santenses - FAESA.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Resplendor, Nº 511 – Apto 806 A – Itapoã – Vila Velha/ES – CEP: 29.101-521 – Brasil – Tel.: 55 (27) 9224-6167 / (27) 3208-6167 – e-mail: ludmilaesteves@yahoo.com.br

RESUMO

A quantidade de resíduos sólidos industriais tem aumentado significativamente em decorrência da industrialização e o seu gerenciamento é um dos principais problemas vivenciados pelas empresas na área ambiental. No caso específico da galvanoplastia, o lodo resultante dos sistemas de tratamento de seus efluentes apresenta altas cargas de poluentes perigosos, implicando em riscos ao meio ambiente e à saúde humana, quando estocados ou descartados inadequadamente. Buscando conhecer a composição química desses resíduos e a melhor forma de tratá-los, o presente trabalho teve como objetivo quantificar os teores de cromo, avaliando o nível de sua carga tóxica presente no lodo galvânico. Os ensaios realizados consistiram em: análise mineralógica do lodo por Difractometria de Raios-X; análise termogravimétrica (TGA) e análise química (determinação do pH, de ferro total e de cromo). Os resultados mostraram que o lodo galvânico analisado foi classificado como resíduo perigoso (Classe I), sendo um material relativamente neutro, úmido e amorfo, com ausência de estruturas cristalinas em sua composição, e a indicação da decomposição de hidróxidos e a formação de óxidos. O comportamento de compostos de cromo identificados, mesmo na forma pouco solúvel, indica a necessidade da disposição adequada do lodo galvânico, uma vez que tal resíduo pode liberar elevadas concentrações de íons de metais pesados para o meio ambiente, excedendo os limites ambientais normativos.

PALAVRAS-CHAVE: Zincagem, Lodo Galvânico, Cromo, Carga Tóxica.

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico dos processos industriais observado nas últimas décadas, em particular, o das indústrias de tratamento de superfícies metálicas, tem proporcionado inúmeros benefícios para a sociedade por apresentar um vasto campo de aplicação, estando presentes desde a indústria automobilística aos mais sofisticados objetos decorativos.

Através de processos químicos específicos, as indústrias de galvanoplastia realizam a proteção superficial de peças metálicas, por meio da deposição de finas camadas de um metal sobre a peça desejada, fazendo com que a mesma tenha maior durabilidade e resistência à corrosão. A crescente busca por novas tecnologias é notável pela capacidade contínua de inovação, que por um lado, origina novos processos e produtos, e por outro, produz em larga escala inúmeros resíduos e subprodutos considerados perigosos.

Dentre os resíduos oriundos de atividades galvânicas, um dos mais problemáticos é o lodo proveniente das estações de tratamento de efluentes, por apresentar, em sua composição, quantidades significativas de metais

pesados, de compostos orgânicos voláteis e tóxicos, e, em alguns casos, de cianetos (BETTIN; SCHNEIDER, 2002).

A diversidade de componentes dos lodos galvânicos, com significativa periculosidade, representa um dos principais aspectos potencialmente impactantes ao meio ambiente, em virtude do alto custo associado ao transporte, tratamento e disposição final desses resíduos, da falta de espaço físico nas instalações industriais para armazenamento, bem como da ausência de informações técnicas por parte dos industriais e seus funcionários para o seu correto gerenciamento (SIMAS, 2007).

O destino dado a esses resíduos, normalmente, são os escassos aterros (Classe I), que resulta na responsabilidade perpétua pelo passivo ambiental gerado pelo resíduo (LADEIRA; PEREIRA, 2008). Atualmente não existe um procedimento unanimemente aceito para a recuperação ou o aproveitamento do lodo gerado nos processos de galvanoplastia, o que se torna essencial a busca pela proteção ambiental através da investigação de métodos que minimizem a geração de tais resíduos e possibilitem a sua reciclagem.

Segundo Simas (2007), a solução de problemas dessa magnitude requer o diagnóstico prévio do processo galvânico, e para tanto, se faz necessário uma avaliação quali-quantitativa dos resíduos no âmbito de sua fonte geradora, para que a partir daí, possam ser sugeridas mudanças em sua estrutura produtiva de modo a reduzir, ao máximo, a presença de elementos perigosos ou tentar recuperar, de modo economicamente viável, alguns dos metais contaminantes.

O presente trabalho se propôs a realizar a caracterização do lodo gerado no processo de tratamento de efluente na indústria de galvanoplastia e avaliar a carga tóxica dos potenciais poluentes neles presente. O conhecimento da composição do lodo galvânico contribuirá para reavaliação do ciclo produtivo da empresa, bem como do processo de tratamento de seus efluentes, a fim de possibilitar a redução da carga tóxica do resíduo em estudo, ou a recuperação dos metais contaminantes que o constitui, evitando assim sua disposição em aterros.

MATERIAIS E MÉTODOS

Amostragem e Preparação da Amostra

O lodo galvânico que serviu como base nos experimentos foi obtido em uma empresa metalúrgica especializada na fabricação e comercialização de artefatos metálicos galvanizados, localizada na cidade de Linhares, situada ao Norte do Estado do Espírito Santo. Foram coletados cerca de 2 kg do lodo por meio de amostragem simples, considerando que o material coletado apresentava as características ideais para a sua destinação final, principalmente com relação ao teor de umidade ser bastante reduzido. O preparo da amostra de lodo para análise consistiu, inicialmente, na desagregação e na homogeneização manual. Posteriormente, a amostra foi seca em estufa por 24 h a 70°C. Durante o processo de secagem, foi realizado um controle da temperatura, de modo, a manter as características do material. A amostra seca foi peneirada em peneira de aço inoxidável com malhas de 0,84 mm, sendo em seguida armazenada em frascos de polietileno.

Análise Mineralógica

O lodo seco foi submetido à análise de Difração de Raios-X para verificação da presença de fases cristalinas. O equipamento utilizado foi um difratômetro de Raio-X, marca Rigaku Geigerflex, munido de um tubo de cobre e monocromador de grafite. Os difratogramas foram obtidos a temperatura do ambiente usando a radiação $K\alpha$ do Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), e uma variação angular de 10° a 80°, com passo de 1°, e tempo de integração de 1 minuto por ponto, utilizando Silício como padrão interno. Os dados obtidos foram tratados numericamente em computador, por meio do programa ORIGIN.

Análise Térmica

A amostra de lodo foi submetida à análise termogravimétrica (TGA) em uma termobalança TGA 50H da marca Shimadzu. As amostras foram aquecidas continuamente a temperaturas que variaram de 25 a 1000°C, com razão de aquecimento de 1°C por minuto, em atmosfera de nitrogênio. Foram utilizadas aproximadamente 10 mg de amostra.

Análise Química

Determinação do pH

Nesse processo, 10 g do lodo seco foram misturados a 25,0 mL de água deionizada, em béqueres de 100 mL, sendo agitado vigorosamente por 10 minutos com agitador magnético. Após 2 horas de repouso, o pH foi determinado pelo método potenciométrico com auxílio de um medidor de pH, previamente calibrado com solução tampão de pH 4,0 e 7,0. Repetiu-se o procedimento anterior, porém, usando-se agora a solução de KCl 1,0 mol/L, previamente preparada. Decorrido o tempo de espera, agitou-se novamente e o pH foi determinado com o auxílio de um pHmetro. Todos os procedimentos para a aferição do pH foram realizados em triplicata, com a preparação de um branco.

Digestão da amostra

A análise química do lodo galvânico foi precedida dos processos de digestão parcial e total da amostra, que envolveu sua dissolução para a análise de metais. Todos os procedimentos para a digestão foram realizados em triplicata, com a preparação de um branco.

Para a realização da digestão parcial, inicialmente, pesou-se cerca de 1,0 g da amostra de lodo em um béquer de 100 mL, em seguida, adicionou-se 10,0 mL de HNO_3 1:1. A amostra foi submetida ao aquecimento a 95°C por cerca de 30 minutos. Após seu resfriamento, adicionou-se 2,0 mL de H_2O_2 30% (v/v) e aqueceu-se por mais 30 minutos até o volume ser reduzido a aproximadamente 1 mL. Em seguida, adicionou-se 10,0 mL de HCl concentrado e aqueceu-se a 95°C por 30 minutos. Depois de proceder novamente o resfriamento, filtrou-se a vácuo a amostra em membrana de 0,45µm e lavou-se com 10,0 mL de HCl 1:1 quente (aproximadamente 70°C). Após o término da digestão parcial, recolheu-se o filtrado em balão volumétrico de 100,00 mL e completou-se com água destilada e 2,0 mL de HNO_3 concentrado. As repetições analíticas e o branco foram conservados a baixa temperatura para serem quantificados os elementos majoritários constituintes do lodo por ICP-OES.

A digestão total do lodo galvânico ocorreu através do processo de digestão ácida da amostra com o auxílio do Método 3050B da *United States Environmental Protection Agency* (USEPA)⁴, indicada para a digestão ácida de sedimentos, lodos e solos. Para a realização da digestão, pesou-se, aproximadamente, 0,25 g da amostra do lodo em béqueres de teflon e, em seguida, verteu-se 10,0 mL de HNO_3 concentrado e realizou-se o aquecimento lento em banho de areia até sua evaporação total. Ao resíduo, adicionou-se 10,0 mL de uma solução $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HF}$ 1:10 e levou-se ao aquecimento até secar. Após obter o resíduo, adicionou-se 10,0 mL de HF e levou-se novamente ao aquecimento até secar. Ao resíduo obtido mais uma vez, adicionou-se 10,0 mL de HCl concentrado e 5,0 mL de H_3BO_3 e realizou-se o aquecimento durante 15 minutos. Essa mistura final foi filtrada a vácuo com a utilização de HCl 1:1 quente (aproximadamente 70°C). Após o término da digestão total, o filtrado foi recolhido em balão volumétrico de 250,00 mL e seu volume foi completado com água deionizada e 2,0 mL de HNO_3 concentrado. De igual modo, ao procedimento realizado na digestão parcial, as repetições analíticas e o branco foram conservados a baixa temperatura para a quantificação dos elementos majoritários constituintes do lodo por ICP-OES.

Determinação de Ferro

Para a determinação de ferro realizou-se a digestão parcial da amostra bruta de lodo galvânico e a digestão total da amostra bruta de lodo galvânico obtida segundo o Método 3050B da USEPA.

Inicialmente, realizou-se a digestão parcial pesando cerca de 0,4 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL, em seguida, adicionou-se 10,0 mL de HCl concentrado. A solução foi submetida ao aquecimento até que toda a amostra de lodo estivesse totalmente dissolvida. Após seu resfriamento, filtrou-se a solução em filtro de papel. Recolheu-se o filtrado em um erlenmeyer e adicionou-se 50mL de água destilada, procedendo ao aquecimento até as proximidades do ponto de ebulição, em seguida, adicionou-se aproximadamente 0,2 g de zinco em pó, sob agitação, até que a coloração amarelada desaparecesse. Após o resfriamento da solução até a temperatura ambiente, adicionou-se 20,0 mL da solução ácida de $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ e 5 gotas do indicador (difenilamina), em seguida, titulou-se com solução padrão de dicromato de potássio (K_2CrO_7) 0,0200 mol/L até o aparecimento da cor violeta. Após a titulação, calculou-se a % (m/m) de ferro na amostra de lodo galvânico. Para a determinação de ferro presente na solução oriunda da digestão total da amostra de lodo, separou-se uma alíquota de 25,00 mL dessa solução, em seguida, adicionou-se 50,0 mL de água destilada, procedendo ao aquecimento até as proximidades do ponto de ebulição, seguindo o mesmo procedimento acima para análise de ferro na amostra bruta após digestão parcial.

Análise por ICP-OES

Através da análise química por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido (ICP-OES) foi quantificado o teor de cromo constituinte do lodo. A análise foi realizada no equipamento Perkin Elmer Modelo Optima 7000 DV do Laboratório do Programa de Pós-graduação do Departamento de Química da UFES. As condições de operação do equipamento foram listadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-OES otimizadas no laboratório.

Parâmetro	Condição de operação
Potencia do plasma	1.300 W
Fluxo gás refrigerante (Ar)	15 L.min ⁻¹
Fluxo gás auxiliar (Ar)	0,2 L.min ⁻¹
Fluxo nebulizador	0,8 L.min ⁻¹
Vazão de amostra	1,5 mL.min ⁻¹
Altura de observação vertical	15 mm
Posição do plasma	radial

Os passos analíticos foram controlados através do programa ICP WinLab32, instalado num computador, que dispõe de recursos que permitem fazer uma escolha criteriosa da linha de emissão a ser utilizada para o elemento. A concentração do elemento foi determinada com base na curva analítica obtida através do uso de uma solução-padrão analítica multielementar e pelas respectivas áreas dos picos da linha de emissão selecionada, a qual para o cromo foi de 267,716nm. Todos os dados obtidos foram analisados através do programa estatístico ORIGIN.

RESULTADOS

Caracterização do Processo Galvânico

O processo galvânico que deu origem ao lodo estudado está baseado no revestimento metálico de peças em aço carbono através da deposição de zinco, visando principalmente a proteção contra a corrosão.

De modo sucinto, o processo de deposição do zinco nas peças metálicas é precedido de um pré-tratamento da superfície metálica, que consiste no processo de decapagem ácida, no qual ocorre a remoção da camada de óxidos formada na superfície das estruturas metálicas com o auxílio de solução concentrada de ácido clorídrico a 5%. As peças são lavadas, com o controle de pH, para remoção de resíduos entre operações, de modo, que um banho não contamine o outro.

Na etapa seguinte, as peças são submetidas ao banho de zincagem não cianídrico sob corrente contínua, numa sequência de três barramentos: dois ânodos, contendo soluções de óxido de zinco, hidróxido de sódio e zinco metálico; e um cátodo, que onde contém as peças metálicas a serem revestidas. As peças são, novamente, lavadas e o efluente obtido é utilizado para a reposição do banho de zinco.

As peças metálicas, revestidas por uma camada de zinco, recebem uma capa protetora de passivação, através de soluções cromatizantes a base de ácido crômico e bicromato. Ao final do processo, as peças são lavadas com água corrente.

O resíduo que serviu de base para esse estudo, constitui-se num material relativamente úmido, de aspecto pastoso e compacto. Com coloração marrom, não contém odor e pode facilmente ser confundido com substrato argiloso ou material orgânico, se encontrado livre no meio ambiente. A Figura 1 ilustra uma pequena amostra do lodo galvânico seco, previamente preparado para as análises de caracterização. Mostra-se, mediante análise visual que o lodo é um material extremamente fino, com alta densidade e amorfo.



Figura 1: Lodo Galvânico – aspecto físico.

Análise Mineralógica

A análise mineralógica, através da técnica de Difração de Raios-X, buscou identificar a presença de compostos em fases cristalinas.

No difratograma de raios-X do lodo galvânico (Figura 2) permitiu observar a ausência de picos típicos de estruturas cristalinas e a ocorrência de curvas características de material amorfo, registrado nas duas curvas suaves formadas na posição 2θ , aproximadamente a 35 e 60. A posição das curvas sugere-se também a presença do espinélio (FeCr_2O_4 ou FeCrZnO_4), mas tratando-se de um material amorfo, não podemos afirmar.

Este resultado sem dúvida comprova que o lodo galvânico é um material amorfo. A altura da linha de base da curva em relação ao ponto zero também.

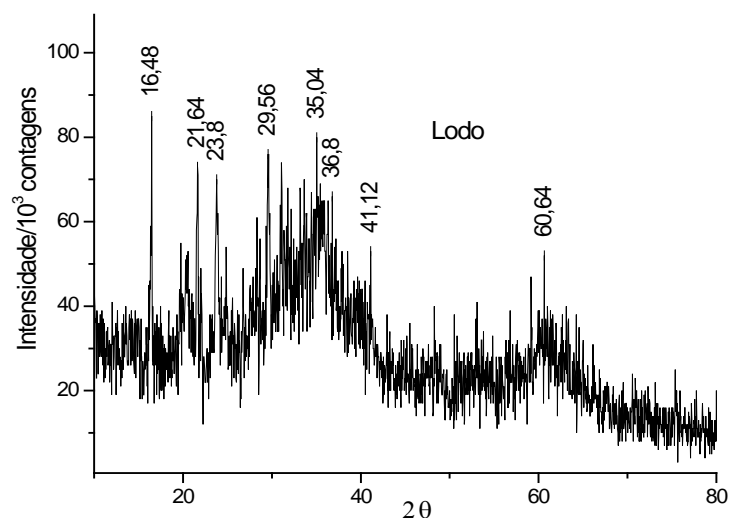


Figura 2: Difratograma de raios X da amostra de lodo galvânico.

Análise Térmica

A análise termogravimétrica (TGA) obtida do lodo galvânico (Figura 3) permitiu observar uma grande perda de massa na faixa de 25 a 110°C, correspondendo a saída de moléculas de água. O material foi mantido certo tempo à temperatura do ambiente, facilitando a adsorção de água, também, o tempo de secagem da amostra de lodo na estufa, permanecendo por 24 horas a 110°C, possivelmente não foi suficiente. Em seguida, a mudança na linha de base até aproximadamente 300°C corresponde à decomposição dos hidróxidos formados e formação de óxidos nos eventos seguintes.

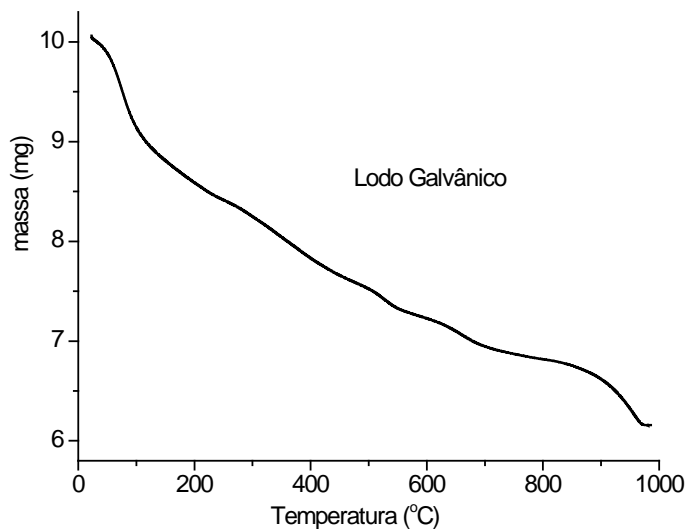


Figura 3: Análise termogravimétrica (TGA) obtida do lodo galvânico.

Análise Química

As características do lodo galvânico estudado é um reflexo da composição química dos banhos galvânicos e dos componentes químicos empregados na estação de tratamento de efluentes da unidade fabril em questão.

Determinação do pH

A determinação do pH é um dos parâmetros essenciais para se verificar a toxicidade e a alcalinidade do lodo galvânico estudado, que após submetido ao contato com água e solução de KCl, procedeu-se a medida do pH pelo método potenciométrico.

A análise do lodo galvânico demonstrou, em média, que os valores de pH em água foram ligeiramente maiores, que os valores de pH medidos na solução de KCl, que teve como base o pH 6,99 para a água e pH 5,64 para a solução de KCl 0,1 mol/L, como mostra a Tabela 2.

Tabela 2. Valores médios aferidos para o pH.

Amostra	pH H ₂ O	pH KCl
Lodo Galvânico	7,46	7,04

Esses resultados comprovam o que já era esperado, tendo em vista que o pH do efluente que origina o lodo foi ajustado para 7,0 a 8,0, o que favorece a formação de um lodo relativamente neutro.

Determinação de Ferro Total

A presença de ferro na composição dos lodos de galvanoplastia é decorrente dos processos de pré-tratamento, decapagem, em que as peças são submetidas a soluções ácidas para remoção de carepas e óxidos da superfície.

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise de ferro após digestão parcial e digestão total.

Tabela 3. Teores de Ferro presentes no lodo galvânico.

Amostra	Fe Parcial % (m/m)	Fe Total % (m/m)	Fe ₂ O ₃ Total % (m/m)
Lodo Galvânico	1,09	2,19	3,13

Determinação Quantitativa de Crômio

Curva de Calibração

Na determinação dos teores de Crômio que compõem o lodo galvânico em estudo empregou-se a técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).

Para a construção da curva analítica de calibração foram utilizadas soluções-padrão multielementares dos metais de trabalho preparadas em diferentes concentrações (0,00 – 0,05 – 0,10 – 0,50 – 1,00ppm).

O comprimento de onda, a intensidade média corrigida e o desvio padrão utilizados para compor a curva de calibração, correspondente a cada concentração do padrão multielementar utilizado, encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Elemento mineral determinado no padrão multielementar

Concentração (mg/L)	Crômio 267,716nm	
	Intensidade média corrigida	Desvio Padrão (%)
0,00	129,3	3,42
0,05	3902,3	1,10
0,10	8079,0	0,07
0,50	40076,0	1,15
1,00	79908,9	0,53

A curva analítica de calibração traçada para o crômio é apresentada na Figura 4 a seguir. O coeficiente de linearidade (r^2) para o crômio foi de 0,999997, o que traduz uma ótima confiabilidade nas análises realizadas.

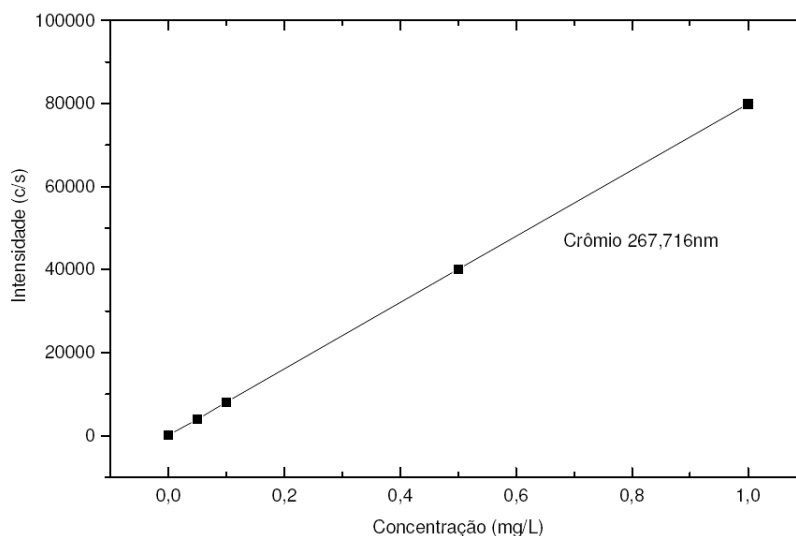


Figura 4: Curva de calibração para o crômio.

Determinação de Crômio

A abertura total da amostra permitiu extrair o crômio em sua total concentração e a abertura parcial o teor que estava contido no lodo em quantidade praticamente retida de forma não disponível, devido à estabilidade dos mesmos.

O Cr^{3+} é menos móvel no solo, mas alguns agentes oxidantes podem afetar significativamente na mobilidade do crômio, facilitando sua disponibilidade sob a forma mais tóxica do elemento, o crômio hexavalente (Cr^{6+}).

A Tabela 5 apresenta os resultados alcançados para as concentrações de crômio após abertura parcial e total da amostra de lodo obtido através da leitura no ICP-OES, bem como o teor de óxido de crômio.

Tabela 5. Concentrações de Crômio presentes no lodo.

Amostra	Cr Parcial % (m/m)	Cr Total % (m/m)	Cr ₂ O ₃ Total % (m/m)
Lodo Galvânico	3,18	12,27	35,86
	3,26	11,78	34,43
	3,34	11,09	32,41
Média	3,26	11,71	34,23

Os resultados obtidos revelam altos teores crômio na abertura parcial (3,26%) e na abertura total (11,71%), superiores ao permitido pelas legislações ambientais (Resolução CONAMA N° 357/2005).

CONCLUSÕES

O lodo galvânico estudado foi classificado como resíduo perigoso (Classe I) e se mostrou um material relativamente neutro, úmido e amorfo, com ausência de estruturas cristalinas em sua composição, e a indicação da decomposição de hidróxidos e a formação de óxidos.

Esta classificação é decorrente da presença de cargas altamente tóxicas, contendo Crômio Total, com valores acima dos limites máximos permitidos pela legislação e normas ambientais.

As concentrações de Crômio obtidas indicam que o lodo galvânico analisado apresenta propriedades físicas e químicas que influenciam significativamente na persistência dos contaminantes no meio natural e, conseqüentemente, no equilíbrio ambiental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BETTIN, F. SCHNEIDER, V. E. **Lodo Galvânico: Diagnóstico e Análise da Geração no Município de Caxias do Sul/RS**. In: SIMPÓSIO ÍTALO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 6., 2002, Vitória. Anais Eletrônicos... Disponível: www.bvsde.paho.org/bvsacd/abes22/dcxc.pdf. Acesso: 10/09/2010.
2. LADEIRA, A. C. Q., PEREIRA, D. B. A. **Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos**. Metalurgia & Materiais. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 61(3): 385-390. jul. set. 2008.
3. SIMAS, R. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e Minimização de efluentes contendo cianeto**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná: Curitiba, 2007.
4. U.S. Environmental Protection Agency; **Method 3050B: acid digestion of sediments, sludges and soils**. Dec. 1996, <http://www.epa.gov/waste/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3050b.pdf>, acessada em Fevereiro 2011.