



Rem: Revista Escola de Minas

ISSN: 0370-4467

editor@rem.com.br

Escola de Minas

Brasil

Queiroz Ladeira, Ana Claudia; Alves Pereira, Dimitri Bruno
Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de
resíduos

Rem: Revista Escola de Minas, vol. 61, núm. 3, julio-septiembre, 2008, pp. 385-390
Escola de Minas
Ouro Preto, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=56416454018>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Avaliação do potencial poluidor da indústria galvânica: caracterização, classificação e destinação de resíduos

(Estimation of potential pollution of galvanizing wastes: characterization, classification and disposal)

Ana Claudia Queiroz Ladeira

Dra., Pesquisadora e Professora da Pos-Graduação do CDTN,
atuando no Serviço de Tecnologia Mineral na subárea de Hidrometallurgia
E-mail: ana.ladeira@cdtn.br

Dimitri Bruno Alves Pereira

Bolsista do DTI do CDTN no Serviço de Tecnologia Mineral
E-mail: dimitribruno@yahoo.com.br

Resumo

Esse trabalho visou à caracterização de resíduos e efluentes da indústria galvânica a fim de identificar os elementos que conferem periculosidade aos resíduos, assim como a classificação destes em perigosos (classe I) ou não perigosos (classe II). A caracterização das amostras mostrou que o Fe e o Zn são os elementos predominantes nas amostras, mas existem outros elementos (Ni, Cd, Al, Mn, Cu, F, Cr, Ca) como minoritários ou traços. A classificação dos resíduos, feita com base na Norma ABNT NBR10004/2004, mostrou que o Cd e o Cr são os contaminantes responsáveis pelo enquadramento destes como perigosos. As lamas de fosfatização não apresentam características de periculosidade apesar de, a priori, serem consideradas como tal. Com base neste estudo, foi possível apresentar um cenário do setor de galvanoplastia de forma a orientar as empresas quanto a necessidade de eliminação ou redução dos níveis de contaminantes de forma a reclassificar seus resíduos como não perigosos.

Palavras-chave: Indústria galvânica, resíduos, lixiviabilidade, efluentes.

Abstract

The work aimed at the characterization of wastes and liquid effluents from galvanizing industry in order to identify the main elements responsible for their toxicity and the classification of the residues as hazardous or non hazardous. The characterization of the samples showed that Zn and Fe are the predominant elements. However, elements like Ni, Cd, Al, Mn, Cu, F, Cr and Ca are present as minority or as trace constituents. According to the standard procedure (Norma ABNT NBR10004/2004) the elements Cd and Cr are the main constituents responsible for the classification of the residues as hazardous. The residues that are generated in the phosphatization process may be considered as non hazardous in spite of being a priori considered as hazardous. Based on the results, it was possible to present an overall view of the galvanizing industry residues. Data can be useful as a guide to help the industry to propose alternatives to eliminate or decrease the levels of contaminants in order to classify them as non hazardous wastes.

Keywords: Galvanizing industry, wastes, leaching, effluents.

1. Introdução

A galvanização consiste em um processo de revestimento da superfície de uma peça, geralmente metálica, por outro metal, visando a alterações de algumas de suas características, tais como cor, brilho, rigidez e resistência à corrosão. Na galvanização, por deposição eletrolítica, as peças são mergulhadas em um banho composto por sais do metal, que as revestirá, além de aditivos que permitem uma melhor aderência do metal à sua superfície. Nos banhos galvânicos, está presente uma série de substâncias que, dependendo das concentrações, implicam grandes riscos à saúde e ao meio ambiente. Os efluentes provenientes dos banhos galvânicos são, geralmente, tratados para descarte por precipitação dos metais, seguida de correção do pH de forma a atender à Deliberação Normativa COPAM, 1986. No entanto, esse procedimento leva à produção de um resíduo sólido, que não pode ser descartado de forma tão simples. A quantidade de resíduo gerada é tão grande e os custos de seu descarte são tão altos que a maior parte das empresas do ramo possui estocadas dezenas de toneladas aguardando destinação. Esse fato é agravado pela escassez de aterros classe I, sendo que os poucos que existem estão distantes dos pólos produtores (alto custo no transporte). Além disso, existe a responsabilidade perpétua pelo passivo ambiental de todo o resíduo descartado nesses aterros. Diante disso, surgiu um problema para as empresas desse ramo: o que fazer com estes resíduos? (Rossini & Bernardes, 2006; Pasqualini, 2004; Bernardes et al., 2000).

A periculosidade de um resíduo sólido é descrita pelas normas ABNT NBR10004/2004 e ABNT NBR10005/2004. Nesse documento, o processo ou atividade que deu origem ao resíduo e a composição e concentração de determinados componentes, cujo impacto quanto à saúde e ao meio ambiente é conhecido, são analisados em conjunto. Dessa análise, ocorre o enquadramento do resíduo em categorias diferenciadas, as quais lhes conferem a classificação de perigoso (classe I) ou não perigoso (classe II). Entre os resíduos não perigosos há os não inertes (classe II A) e os inertes (classe II B). São considerados perigosos (classe I) aqueles resíduos cujas fontes de origem estão listadas nos anexos A e B da ABNT NBR10004/2004 (fontes não específicas e fontes específicas, respectivamente) e aqueles que apresentam periculosidade quanto a algumas de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. Os resíduos de galvanoplastia são considerados perigosos (classe I), devido a sua fonte de origem e, se enquadraram como resíduos de Fuentes Não Específicas de acordo com o anexo A da ABNT NBR10004/2004. Os principais constituintes perigosos, de acordo com o código de identificação F006, são cádmio, cromo hexavalente, níquel e complexos de cianeto.

Uma alternativa para os resíduos perigosos (classe I) seria convertê-los a resíduos não perigosos (classe II - não inertes). Algumas mudanças, no processo produtivo das empresas de galvanoplastia e na parte referente ao tratamento usual dado aos efluentes, podem permitir a mudança de classificação dos resíduos. Como vantagens para os resíduos não perigosos (classe II) podemos citar:

- i) Há um maior número de aterros classe II.
- ii) Os custos de transporte são menores, pois estão mais próximos dos pólos produtivos e se trata de resíduos de menor grau de risco.
- iii) O passivo ambiental é menor, uma vez que os riscos inerentes aos resíduos serão menores.
- iv) O custo da destinação por quilo de resíduo é mais barato, se comparado aos resíduos perigosos (classe I).
- v) Os impactos ao meio ambiente são menores, devido à presença em pequena escala de substâncias perigosas. A reclassificação desses resíduos em não perigosos (classe II) está previsto na ABNT NBR10004/2004. A norma reporta que os resíduos de fontes não específicas, podem receber a classificação de não perigosos (classe II) mediante laudo analítico que comprove a inexistência de determinadas substâncias nas concen-

trações que o classificariam como perigoso (classe I).

Com base nessa possibilidade legal, esse trabalho visa à caracterização de resíduos e efluentes líquidos da indústria galvânica, a fim de identificar os elementos que conferem periculosidade a estes, assim como a classificação dos resíduos em perigosos (classe I) ou não perigosos (classe II). Além disso, visa a fornecer subsídios às empresas de galvanoplastia para que possam promover mudanças em sua estrutura de modo a reduzir, ao máximo, a presença de elementos perigosos ou tentar recuperar, de modo economicamente viável, alguns metais contaminantes. Dessa forma, poderá ser dada uma destinação correta aos resíduos de galvanoplastia, com diminuição dos custos quanto ao descarte.

2. Metodologia

Para participar desse trabalho, foram selecionadas algumas empresas que apresentavam processos produtivos semelhantes e situadas na Região Metropolitana de Belo Horizonte, focando, principalmente, os municípios de Contagem e Betim, nos quais se concentram a maior parte das empresas de galvanoplastia de Minas Gerais. Foram estudados os resíduos sólidos e, também, os efluentes aquosos dessas empresas, pois estes últimos têm, na sua composição, os principais contaminantes que irão constituir os resíduos.

O processo de caracterização contou com a Fluorescência de Raios X, equipamento Rigaku WDXRE, modelo S-184, série VI0443, sendo a faixa varrida pelo feixe de raios X com cristal LiF entre 10° e 180°. Após a identificação dos elementos por Fluorescência, estes foram analisados, quantitativamente, por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA), equipamento Varian, modelo AA240FS. A preparação das amostras sólidas para a EAA envolveu a abertura química de 1g de amostra com ácido clorídrico 1:1 e, em seguida tal amostra foi levada a um volume final de 250mL com água destilada. As amostras dos efluentes líquidos foram lidas diretamente ou após diluição.

Os ensaios de lixiviação para a classificação dos resíduos (Norma ABNT NBR10004/2004) consistiram em contar as amostras com solução lixiviante de ácido acético por tempo determinado e analisar os elementos lixiviados. As análises desses elementos foram realizadas pela técnica EAA, com exceção do flúor, que foi analisado por potenciometria através de eletrodo de íon específico.

3. Resultados

A Tabela 1 apresenta as análises por fluorescência de raios X, tanto para as amostras líquidas, quanto para as sólidas das diversas empresas. O objetivo principal da caracterização das amostras líquidas foi a identificação das linhas que carregam os principais contaminantes no processo e que são responsáveis pela geração posterior dos resíduos sólidos.

Pode-se observar, na Tabela 1, a predominância de ferro e zinco nos efluentes líquidos e, também, nos resíduos de todas as empresas. A Empresa D apresenta, também, além do Fe e Zn, o cromo como elemento predominante no resíduo e no efluente líquido (efluente linha cromo). Entretanto esse elemento ainda aparece na maioria das amostras, ou como constituinte micro ou na forma de traços. O cromo é um dos contaminantes mais tóxicos dos efluentes e resíduos de galvanoplastia, sendo considerado um constituinte perigoso juntamente com o cádmio, níquel e complexos de cianeto (NBR 1004/2004). A presença do cromo de forma disseminada em correntes distintas é explicada, em parte, pelo re-trabalho, ou seja, a peça cromada e caracterizada como “não conformidade” volta para a linha de produção, contaminando banhos e águas de enxágüe das etapas de decapagem e desengraxate. Além do Cr, algumas amostras apresentam Ni, entre os elementos considerados como perigosos, entretanto sua presença é apenas na forma de traços. O Cd não foi detectado pela fluorescência de raios X. Os outros elementos que aparecem na forma de traços são o cobre, alumínio e manganês, mas estes não conferem periculosidade aos resíduos. Deve-se res-

Tabela 1 - Análise por fluorescência de raios X.

Amostras	Elementos Macro	Elementos Micro	Elementos Traço
Empresa A - Enxágüe decapante	Fe, Zn	-	Cr
Empresa A - Enxágüe desengraxante	Fe, Zn	-	Cr
Empresa B - Enxágüe decapante	Fe, Zn	-	Cr
Empresa C - Efluente descartado	Fe, Zn	Cr	-
Empresa B - Enxágüe desengraxante	Fe, Zn	Cr	-
Empresa D - Efluente decapagem	Fe, Zn	Cr	Cu, Ni
Empresa D - Efluente linha cromo	Fe, Zn, Cr	-	-
Empresa D - Efluente do acúmulo dos banhos	Fe, Zn	Cr	Cu, Ni
Empresa C - Enxágüe desengraxante	Fe	-	Cr, Cu, Zn
Empresa C - Ácido decapante	Fe, Zn	-	Cr, Cu
Empresa B - Lama de fosfatização	Fe, Zn	Ca	Cr, Cu, Mn, Al
Empresa D - Lodo cromo	Fe, Zn, Cr	Ca, Mn	Cu, Ni,
Empresa D - Lodo pré-zincagem	Fe, Zn	Ca,	Cr, Cu, Ni
Empresa A - Lama de fosfatização	Fe, Zn	Ca,	Cr, Mn, Al

saltar que, entre as empresas selecionadas, nenhuma empregava cianeto em suas linhas de produção, desta forma, essa espécie não foi analisada.

As análises quantitativas dos elementos anteriormente apresentadas mostraram que os efluentes da decapagem apresentam teores elevados de ferro e zinco entre 58,7g/L e 12,5g/L, respectivamente. Esse fato aponta para uma possível recuperação de Zn dessas linhas. Os demais teores dos diversos elementos são, significativamente, discrepantes e dependem do tipo da amostra e da linha de amostragem. Atenção espe-

cial deve ser dada às lamas de fosfatização, que contêm baixíssimos teores de contaminantes, sendo constituídas, basicamente, de Fe e Zn. Atualmente, essas lamas são consideradas resíduos perigosos classe I, cujo ônus para disposição fica em torno de R\$ 2,00/kg.

A etapa seguinte focou a caracterização dos resíduos sólidos, pois, a partir do conhecimento da sua constituição, pode-se, mais facilmente, intervir no processo, de forma a minimizar a presença de agentes contaminantes, ou a obter uma classificação mais realista quanto a sua periculosidade. A Tabela 2 mostra

que os resíduos são semelhantes para as várias empresas e que a ordem de grandeza dos elementos presentes não varia significativamente. De modo geral, apesar de uma pequena variação na constituição, os índices de contaminantes, na lama fosfática, continuam baixos. Já os lodos produzidos pelo tratamento dos efluentes aquosos apresentam altos teores de cromo. Apesar de o elemento Cd não ter sido detectado anteriormente pela fluorescência de Raios X, este foi analisado, nessa nova etapa, por ser considerado um constituinte perigoso juntamente com os elementos anteriores.

Para classificação dos resíduos como classe I ou classe II, foram feitos os ensaios de lixiviação de acordo com Deliberação Normativa ABNT NBR 10004, utilizando-se as amostras constantes na Tabela 2. Os resultados estão apresentados na Tabela 3. A escolha dos elementos a serem analisados foi baseada na exigência da norma anteriormente citada, sendo eles: Ag, Cd, Ba, Pb, Se, As, Hg, Cr, F e As. Os limites máximos permitidos para esses elementos em solução estão apresentados na Tabela 4.

Em princípio, todas as lamas de fosfatização que analisamos e consideradas pela norma como resíduos perigosos (classe I) poderiam ser enquadradas como resíduos não perigosos (classe II). Como foi dito anteriormente, a reclassificação desses resíduos em não perigosos (classe II) está prevista na ABNT NBR10004/2004, desde que a empresa apresente um laudo analítico que comprove a inexistência de determinadas substâncias nas concentrações que classificariam o resíduo como perigoso (classe I). Além dessas lamas apresentarem todos os elementos no extrato lixiviado em concentrações inferiores às exigidas, não apresentam, em sua constituição, teores significativos dos elementos que conferem periculosidade, sendo eles níquel, cromo, cádmio e cianeto. Quando um resíduo é caracterizado como não perigoso, abre-se um leque de opções para sua reutilização como, por exemplo, na indústria de fertilizantes e cerâmicas. Um processo de subclassificação (classe IIA ou classe IIB) pode fornecer outras possibilidades de utilizações mais nobres para esse tipo de resíduo galvânico.

As não conformidades encontradas nos demais resíduos que os classificam como resíduos perigosos (classe I) são as altas concentrações de cromo e cádmio. A presença desses elementos poderá ser minimizada ou extinguida através de mudanças de layout nas empresas pela definição de linhas específicas para tais elementos, visando à remoção e/ou a uma possível recuperação destes durante o processo produtivo ou à adoção de práticas de segregação. Outra alternativa seria a recuperação de metais através da utilização da técnica hidrometalúrgica de extração por solvente (Mansur et al., 2007). Além disso, a precipitação, a adsorção e a troca iônica, entre outras técnicas, poderão ser utilizadas para a segregação dos “elementos-problema” do restante do resíduo gerado (Schugler et al., 1996; Silva et al., 2006). Dessa forma, espera-se poder classificar os resíduos de galvanoplastia como resíduos não perigosos (classe II) e gerar o mínimo de resíduo perigoso (classe I), quando não for possível deixar de gerá-lo.

Tabela 2 - Análise por espectrometria de absorção atômica.

Amostras	Valores em mg/kg								
	Elementos	Cr	Mn	Fe	Cu	Ni	Zn	Cd	Al
Empresa E - Lama de Fosfatização	1,1	0,2	196	<0,01	<0,1	47	<0,01	0,3	5,6
Empresa F- Lama de Fosfatização	0,7	0,2	166	<0,01	0,1	45	<0,01	0,2	3,7
Empresa A - Lama de Fosfatização	0,8	0,5	135	<0,01	0,8	148	<0,01	0,6	2,9
Empresa D - Lodo cromo	92,4	0,6	75	0,2	<0,1	286	170	10,2	7,5
Empresa E - Lodo Galvânico	26,9	<0,01	135	<0,01	<0,1	139	<0,01	6,3	8,0
Empresa F - Resíduo Banho Zn	16,4	3,5	338	0,2	0,1	225	<0,01	0,4	10,4
Empresa F - Resíduo ETE	86,2	12,4	134	2,7	0,5	980	220	18,3	6,9

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de lixiviação segundo ABNT NBR10004/2004.

Elementos	Ag (mg/L)	Cd (mg/L)	Cr (mg/L)	Ba (mg/L)	Pb (mg/L)	Se (mg/L)	As (mg/L)	Hg (μg/L)	F (mg/L)
Amostras									
Empresa E - Lama de Fosfatização	<0,1	<0,1	<0,1	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	0,82
Empresa F - Lama de Fosfatização	<0,1	<0,1	<0,1	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	150
Empresa A - Lama de Fosfatização	<0,1	<0,1	<0,1	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	7,4
Empresa D - Lodo	<0,1	4,1	38	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	24
Empresa E - Lodo Galvânico	<0,1	<0,1	11,1	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	1,9
Empresa F - Resíduo Banho Zn	<0,1	0,07	0,5	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	2,4
Empresa F - Resíduo ETE	0,25	7,6	38	<50	<0,1	<1	<0,2	<0,1	13

4. Conclusão

Fica evidente que o cromo e o cromo são os contaminantes de maior responsabilidade pela classificação dos resíduos das galvanoplastias como perigosos (classe I). No caso do cromo, esse fato se deve, em sua maior parte, à mistura de linhas que contêm cromo com outras que não o contêm, seja através de retrabalhos ou redução no tempo para o tratamento de todo o efluente através da precipitação dos metais pela adição de cal. Nesse caso, as empresas deveriam inserir um processo de segregação através da criação de uma linha específica para o retrabalho ou evitar que este aconteça.

As lamas de fosfatização se mostram com características claras de resíduo não perigoso (classe II), devido a sua composição predominante de ferro e zinco, assim como à ausência de teores significativos de cromo e cromo entre outros elementos de alta periculosidade. Entretanto é compulsória a apresentação de um laudo analítico que comprove esse fato.

A caracterização dos resíduos deve ser estimulada nas empresas, afim de

Tabela 4 - Limites máximos permitidos pela legislação conforme ABNT NBR 10004/2004 - anexo F.

Parâmetro	Limite máximo no extrato lixiviado (mg/L)
Arsênio	1,0
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo Total	1,0
Fluoreto	150,0
Mercúrio	0,1
Prata	5,0
Selênio	1,0

que, com base nos laudos, seja possível identificar os elementos que caracterizam seus resíduos como perigosos (classe I), tentando recuperar os elementos tóxicos, porém valiosos, ou substituí-los no processo por elementos menos tóxicos, de modo a diminuir a quantidade de resíduo perigoso (classe I) gerado. Quanto ao resíduo já existente e armazenado nas

empresas, cabem novos estudos para segregação de metais e/ou recuperação dos mesmos. Uma avaliação técnica e econômica é necessária para definir a viabilidade do processo para cada resíduo. Entretanto esse procedimento representa uma possibilidade muito mais complexa do que a simples minimização da geração dos resíduos.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG - Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais - pelo apoio financeiro. O presente projeto está inserido na modalidade APL - Arranjo Produtivo Local.

6. Referências bibliográficas

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: NBR 10004:2004. Resíduos Sólidos- Classificação, ABNT, Brasil.
BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C.L.V., SCHIANETZ, K., SOARES, M.R.K., SANTOS, M.K., SCHNEIDER, V.E.

- Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica.* Rio Grande do Sul, Brasil, 2000. 80 p.
- COPAM, Conselho Estadual de Política Ambiental. Deliberação Normativa COPAM nº 10, de 16 de dezembro de 1986, 18 p., Minas Gerais, Brasil, 1986.
- MANSUR, M. B., ROCHA, S. D., MAGALHÃES, F. S., BENEDETTO, J. S. *Selective extraction of zinc(II) over iron(II) from spent hydrochloric acid pickling effluents by liquid-liquid extraction*, In Press, Accepted Manuscript, Available online 13 May 2007, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.05.019
- PASQUALINI, A. *Estudo de caso aplicado à galvanoplastia*. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2004. (Dissertação de Mestrado).
- ROSSINI, G., BERNARDES, A.M. Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment, *Journal of Hazardous Materials*, v.131, p.210-216, 2006.
- SCHUGERL, K., BURMASTER, T., GUDORF, M. Selective extractive recovery of metals from heavy-metal-hydroxy sludges of a pickling plant and galvanic processing. In: SHALLCROSS, D., PAIMIN, R., PRVCIC, L. (Eds.), ISEC 96, v. 2. Parkville, Australia: University of Melbourne Publisher, 1996. p. 1549-1552.
- SILVA, P.T.S., MELLO, N.T., DUARTE, M.M.M., MONTENEGRO, M.C., ARAÚJO, A.N., NETO, B.B., SILVA, V.L. Extraction and recovery of chromium from electroplating sludge, *Journal of Hazardous Materials B*, v.128, p. 39-43, 2006.

Artigo recebido em 22/01/2008 e aprovado em 17/06/2008.