

SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

TRATAMENTO DE ELFUENTE GALVÂNICO DE CROMO ATRAVÉS DE ELETROCOAGULAÇÃO E REUSO DO LODO COMO PIGMENTO INORGÂNICO

Bruno Matheus Favero
Fernanda Siqueira Souza (Coorientadora); Silvio Roberto Taffarel (Orientador).
Universidade La Salle

RESUMO

Os despejos oriundos dos banhos de cromagem de indústrias metal-mecânicas contêm grande concentração de Cr^{6+} , metal tóxico que pode causar danos aos seres humanos e ao meio ambiente. O lodo gerado após o tratamento desses efluentes é considerado um resíduo perigoso, que deve ser disposto em aterros licenciados. Dessa forma, o presente estudo visa avaliar a eficiência da eletrocoagulação no tratamento de um efluente rico em cromo, reaproveitando o lodo gerado na produção de pigmentos inorgânicos.

Palavras-chave: *Cromo, Eletrocoagulação, Reúso.*

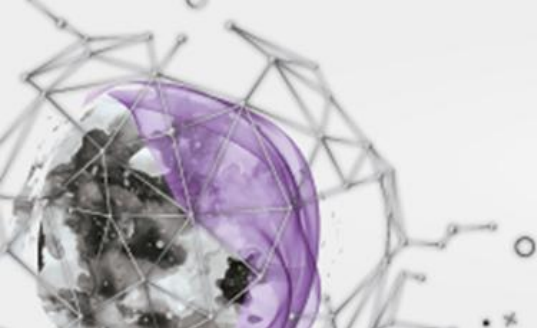
Área Temática: Ciências Matemáticas e Naturais.

1 INTRODUÇÃO - PROPÓSITO CENTRAL DO TRABALHO

As indústrias metal-mecânicas, durante o processo de galvanoplastia, geram efluentes e resíduos com elevada toxicidade, que podem causar danos à saúde das pessoas e ao ambiente. Estes resultam das etapas de pré-tratamento mecânico e químico, eletrodeposição, lavagens e pós-tratamento (BARROS, 2016). Os efluentes originados a partir desse processo podem conter cianuretos, metais pesados, solventes, surfactantes, óleos e graxas, o que os torna muito prejudiciais (ALVES e SEO, 2014).

Um dos metais amplamente utilizados na galvanoplastia é o cromo. Este metal pesado apresenta como peculiaridade o fato de que a sua toxicidade varia conforme a forma em que o metal se apresenta. Na forma trivalente (Cr^{3+}), o cromo é considerado um micronutriente essencial na alimentação humana, por auxiliar a manutenção da glicemia em condições de resistência à insulina, atuando, ainda na síntese de colesterol e ácidos graxos (LOPES, 2013). Entretanto, quando está na forma hexavalente (Cr^{6+}), é considerado um metal tóxico e carcinogênico, podendo provocar pneumonia química, perfuração no septo nasal, câncer pulmonar e dermatites (CHEPCANOFF, 2001). Nos banhos de cromagem é empregado o cromo hexavalente, geralmente sob a forma de anidrido de ácido crômico (H_2CrO_4).

Diversos métodos têm sido empregados no tratamento de efluentes galvânicos, como por exemplo, a troca iônica, extração líquido-líquido, eletrólise e osmose reversa (CHEPCANOFF, 2001). Outra opção para tratamento desse tipo de efluente é a eletrocoagulação, que por se tratar de uma alternativa de tratamento sem a adição de



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

produtos químicos tem demonstrado ser bastante promissora no tratamento de efluentes de diversos setores (MELLA, 2013), entre eles os efluentes provenientes do processo de galvanoplastia (AKBAL e CAMCI, 2011).

O tratamento de efluentes galvânicos via eletrocoagulação gera um grande volume de lodo, composto principalmente por metais pesados. Em virtude de sua toxicidade, o lodo galvânico é classificado como resíduo perigoso de Classe I, segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004), impossibilitando sua disposição direta no meio ambiente. Com isso, torna-se necessário o envio do lodo para aterros licenciados, gerando custos extras para as empresas e inviabilizando o reaproveitamento dos metais ali contidos.

Uma alternativa para o reaproveitamento do lodo galvânico rico em cromo é a produção de pigmentos inorgânicos coloridos, caracterizados por serem óxidos metálicos calcinados a elevadas temperaturas (ABREU, 2006). Esses pigmentos podem ser utilizados, segundo Bondioli et al. (1998), na produção de cerâmicas de revestimento e pavimento, na preparação de esmaltes e na coloração da massa cerâmica de porcelanato, possibilitando o reaproveitamento do lodo galvânico gerado.

Neste estudo será avaliada a eficiência do processo de eletrocoagulação no tratamento de um efluente oriundo dos banhos de cromagem, realizados durante o processo de galvanoplastia das peças produzidas por uma indústria metal-mecânica. Será analisado também o potencial de reaproveitamento do lodo galvânico (formado após o tratamento do efluente por eletrocoagulação), na produção de pigmentos inorgânicos, possibilitando o reuso integral do resíduo gerado no processo de galvanoplastia.

2 REVISÃO

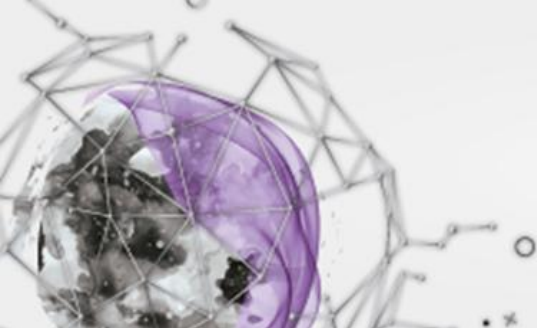
2.1 Indústrias galvânicas

As indústrias galvânicas são responsáveis por realizar as atividades de galvanoplastia, caracterizadas por serem processos de deposição, por meio de eletrólise e de forma controlada, de uma camada metálica sobre um substrato (ROCHA, 2005). O objetivo desse processo é promover o tratamento de metais e plásticos para se obter proteção contra a corrosão, aumento de espessura de certas peças, melhorar a resistência mecânica e para embelezamento e durabilidade das peças (CHEPCANOFF, 2001).

O processo de galvanoplastia envolve três etapas principais: a etapa de pré-tratamento, o tratamento propriamente dito e o pós-tratamento. Após a realização de cada uma das etapas descritas, são efetuadas lavagens das peças com água, gerando efluentes com características diversas. Durante a etapa de tratamento, é realizada a deposição de camadas metálicas sobre as peças que foram submetidas à etapa de pré-tratamento (desengraxe e decapagem), através de processos químicos ou eletroquímicos. Um dos metais amplamente empregado nesse processo é o cromo, matéria-prima dos banhos de cromagem.

2.2 Efluentes galvânicos oriundos do processo de cromagem

Após serem utilizados por períodos prolongados, os banhos de cromo não apresentam mais suas propriedades originais. No momento em que se verifica o



exaurimento desses banhos, esses são considerados efluentes, e juntamente com os rejeitos provenientes das etapas anteriores do processo galvânico (banhos desengraxantes, decapantes, etc.) e das águas de lavagem, devem ser tratados.

Conforme Pimentel (2003), os efluentes galvânicos contêm cromo em estado de oxidação seis (CrO_4^{2-} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) e nesse estado oxidativo, o cromo não precipita com a elevação de pH. Dessa forma, os efluentes gerados a partir dos banhos de cromo apresentam uma concentração elevada de cromo hexavalente, devido principalmente ao ácido crômico (H_2CrO_4) que os compõem.

Em razão disso, os efluentes provenientes do processo de cromagem são tóxicos e extremamente danosos para a saúde humana, sendo carcinogênicos por inalação e corrosivos aos tecidos (APHA, 2012). Nesse sentido, com o objetivo de estabelecer limites e padrões para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água foram criadas as Resoluções CONAMA nº 430/2011 (válida em todo o território nacional) e CONSEMA nº 355/2017 (vigente no estado do Rio Grande do Sul). De acordo com as resoluções mencionadas, a concentração máxima de cromo hexavalente permitida em efluentes tratados é de 0,1 mg/L.

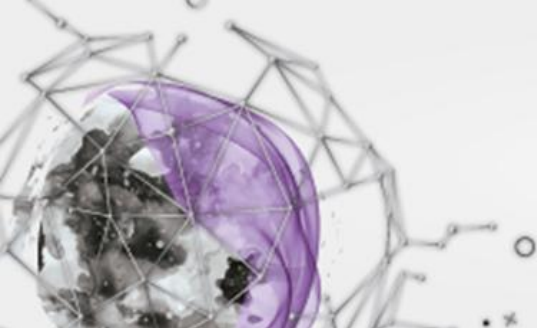
2.3 Tratamentos de efluentes galvânicos contendo cromo

Algumas das tecnologias físico-químicas utilizadas na remoção de Cr (VI) presente em efluentes incluem a precipitação química, osmose reversa, troca-iônica e adsorção em carvão ativado (HOU et al., 2012). Também estão sendo empregadas com esse propósito a biossorção, eletrodialise e separação por membranas (AKBAL e CAMCI, 2011). A técnica de eletrocoagulação, por se tratar de uma alternativa de tratamento sem a adição de produtos químicos, tem demonstrado ser bastante promissora no tratamento de efluentes de diversos setores (MELLA, 2013), incluindo despejos galvânicos.

2.3.1 Eletrocoagulação

A eletrocoagulação é um processo complexo que envolve fenômenos físicos e químicos, utiliza eletrodos de sacrifício para fornecer íons para a solução e é capaz de remover partículas dissolvidas, sólidos suspensos e óleos e graxas da solução aquosa (MOURA, 2014). A ocorrência das reações de oxidação e redução é possível graças à diferença de potencial aplicada nos eletrodos. Verifica-se a formação de hidróxidos metálicos (resultantes da reação dos íons metálicos liberados do ânodo e dos íons hidroxila originados através da reação de hidrólise da água) que atuam como coagulantes no processo.

O processo de eletrocoagulação apresenta algumas vantagens quando comparado aos métodos tradicionais, tais como simplicidade de equipamento, facilidade de operação, menor tempo de retenção, ausência de adição de produtos químicos, rápida sedimentação dos flocos eletrogerados e menor produção de lodo (KOBAYASHI et al., 2006; AKBAL e CAMCI, 2011), tornando-o um processo muito atrativo no tratamento de efluentes.



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

2.4 Lodo galvânico e seu reaproveitamento na forma de pigmentos inorgânicos

O processo de eletrocoagulação gera quantidades consideráveis de lodo, classificado como resíduo de classe I (perigoso) pela NBR 10004 (ABNT, 2004). No caso dos efluentes galvânicos, observa-se uma elevada concentração de metais pesados no lodo gerado, cuja composição varia conforme o tipo de banho galvânico realizado.

Com o crescimento da exigência de implantação de políticas ambientais, as indústrias estão cada vez mais interessadas em maneiras de reduzir os resíduos gerados, bem como em desenvolver meios viáveis para o reaproveitamento e estabilização destes, para a disposição final de forma segura (ROCHA, ZOREL JR. e LANDO, 2017). Entre as alternativas que estão sendo implementadas para reaproveitamento do lodo galvânico, está a produção de pigmentos inorgânicos, atividade que têm sido avaliada por diversos pesquisadores, em razão do lodo ser um resíduo que possui altos teores de alguns elementos químicos de transição importantes para as composições dos pigmentos (ABREU, 2006). Um desses metais é o cromo, que de acordo com Brasil (2017), é o metal que mais forma pigmentos inorgânicos dentre os metais pesados tóxicos (Cu, Ni, Zn e Cr) comumente encontrados no lodo galvânico.

3 METODOLOGIA

O estudo será subdividido em seis etapas principais, descritas na sequência.

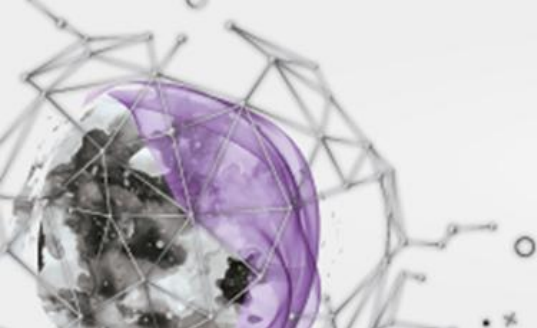
3.1 Etapa 1 - Caracterização do efluente bruto

Nesta etapa serão realizados os ensaios de pH e condutividade, bem como os procedimentos para determinação da presença e concentração de cromo e outros metais pesados no efluente bruto (através da técnica de espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES). As metodologias utilizadas nos ensaios baseiam-se no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

3.2 Etapa 2 - Efeito das variações de pH e densidade de corrente

Nessa etapa serão realizados dois ensaios: no primeiro, será determinado o valor de pH inicial ideal para a remoção de cromo contido no efluente galvânico, considerando a faixa de pH de 1 a 12. A partir da determinação do pH ideal, será realizado um segundo ensaio, onde será analisada a densidade de corrente ideal a ser empregada no tratamento do efluente, considerando-se a faixa de 2,5 a 10 mA/cm².

As determinações das concentrações de cromo hexavalente (Cr⁶⁺) e trivalente (Cr³⁺) presentes no efluente após o processo de eletrocoagulação serão realizadas via método colorimétrico (através de reação com difenilcarbazida em meio ácido, para determinação do cromo hexavalente) e através de uma adaptação da metodologia proposta por Costa et al. (1999), com a reação entre cromo trivalente e o complexante EDTA e posterior análise via espectrofotometria.



3.3 Etapa 3 - Eficiência dos eletrodos utilizando-se diferentes tensões

Na etapa 3 serão realizados ensaios para a análise da eficiência de eletrodos de ferro e alumínio na remoção de cromo contido no efluente. Para tanto, serão aplicadas ao sistema diferentes tensões (na faixa de 0,5 a 3,0 V), pelo período de 60 minutos. A partir do efluente tratado, serão realizados ensaios para a determinação das concentrações de cromo hexavalente (Cr^{6+}) e trivalente (Cr^{3+}) nas amostras, conforme foi especificado no item 3.2.

3.4 Etapa 4 - Caracterização do efluente tratado e do precipitado obtido

Na etapa 4 será realizada a caracterização do efluente tratado, através de medições dos valores de pH, condutividade, bem como da presença e concentração de metais pesados nesse efluente (determinados através de ensaio via espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente, ICP-OES). As metodologias utilizadas nos ensaios baseiam-se no livro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Será realizada também a caracterização do lodo formado após o tratamento de eletrocoagulação onde foram estabelecidos o pH, a densidade de corrente, o material do eletrodo e a tensão ideais para a remoção de cromo. O lodo será seco em estufa, a 100 °C (por 24 horas), sendo posteriormente encaminhado para análise através da técnica de fluorescência de raios X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura acoplada ao sistema EDS (MEV/EDS).

3.5 Etapa 5 - Produção de pigmentos inorgânicos a partir do lodo obtido

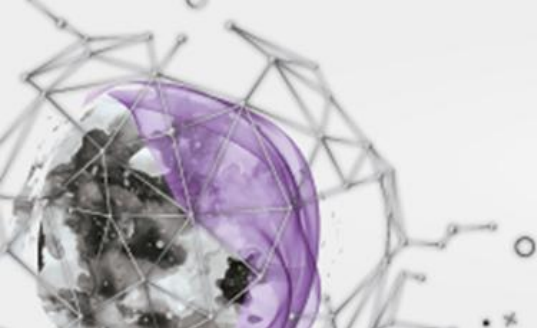
Na etapa 5 serão realizados ensaios para a produção de pigmentos inorgânicos utilizando o lodo galvânico obtido durante o processo de eletrocoagulação. A partir dos resultados obtidos, será analisada a viabilidade de execução da técnica sugerida, possibilitando o reaproveitamento do lodo (resíduo industrial formado por metais tóxicos) na produção de pigmentos inorgânicos, matéria-prima que pode ser utilizada na indústria da construção civil, em uma ampla gama de atividades.

3.6 Etapa 6 - Comparativo dos resultados obtidos com a legislação vigente

Os resultados relativos às concentrações de metais pesados obtidos durante a caracterização do efluente tratado (etapa 4) serão comparados às concentrações máximas de metais pesados estabelecidas nas legislações nacional (Res. CONAMA n° 430/2011) e estadual (Res. CONSEMA/RS n° 355/2017), que estabelecem os padrões de lançamento de efluentes industriais em cursos d'água.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O cromo é um metal de elevada toxicidade, que pode causar severos danos aos seres humanos e ao meio ambiente. Por conta disso, torna-se necessária a aplicação de um tratamento adequado para diminuição da concentração de Cr^{6+} no efluente, de modo



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

que ao final do processo, este possa ser enquadrado nos limites estabelecidos pela legislação nacional e estadual para lançamento de efluentes industriais nos corpos d'água (Resoluções CONAMA 430/2011 e CONSEMA 355/2017, respectivamente).

O lodo formado pelos metais pesados precipitados é tóxico e o descarte adequado deste material pode representar um elevado custo às empresas do setor metal-mecânico. Sendo assim, diante da problemática dos resíduos sólidos formados, o reaproveitamento do lodo galvânico surge como uma alternativa benéfica, pois além de representar uma economia de recursos às empresas envolvidas, também é uma forma de evitar que os metais pesados contidos nesse lodo impactem negativamente o meio ambiente.

REFERÊNCIAS

ABREU, M. A. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. 2006. 169 f. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

AKBAL, F.; CAMCI, S. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 269, p. 214-222, 2011.

ALVES, L. C.; SEO, E. S. M. Caracterização do resíduo sólido proveniente do processo galvânico para valoração econômica ambiental. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 19, n. 4, 423-434, 2014.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 22. ed. Washington: APHA, AWWA, WEF, 2012. 724 p.

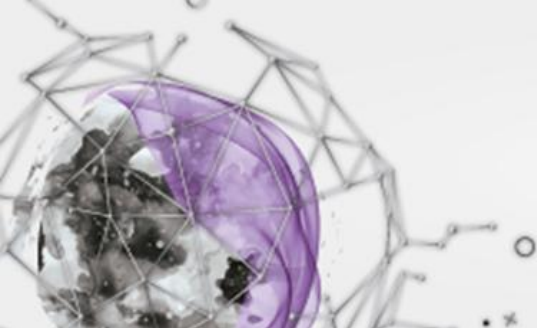
ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004**: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.

BARROS, S. S. **Galvanoplastia: controle ambiental no Brasil e na Alemanha, suas bases legais e tecnológicas**. 2016. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná.

BONDIOLI, F., FERRARI, A. M., LEONELLI, C., MANFREDINI, T. Syntheses of Fe₂O₃/silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications. **Materials Research Bulletin**, v. 33, n. 5, p. 723-729, 1998.

BRASIL, F. M. **Transformação de lodo galvânico em pigmentos inorgânicos**. 2017. 51 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Amazonas.

BRASIL. **Resolução Conama nº 430, de 13 de maio de 2011**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 28 mar. 2018.



SEFIC2018
UNILASALLE

CIÊNCIA E TECNOLOGIA PARA A
REDUÇÃO DAS DESIGUALDADES

22 A 27
DE OUTUBRO

CHEPCANOFF, V. **Separação e recuperação de cromo e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica.** 2001. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

COSTA, A. C. S.; ASSIS, J. C. R.; TORRES, A. L. C.; FERREIRA, S. L. C.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Uso de irradiação de microondas na determinação espectrofotométrica de cromo com EDTA. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 194-196, 1999.

HOU, Y.; LIU, H.; ZHAO, X.; QU, J.; CHEN, J. P. Combination of electroreduction with biosorption for enhancement for removal of hexavalent chromium. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 385, p. 147-153, 2012.

KOBYA, M.; HIZ, H.; SENTURK, E.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E. Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. **Desalination**, v. 190, n. 1-3, p. 201-211, 2006.

LOPES, A. C. D. F. **Formação de radicais livres induzida por cromo trivalente (Cr^{3+}) e hexavalente (Cr^{6+}).** 2013. 139 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Brasília.

MELLA, B. **Remoção de cromo de banhos residuais de curtimento através de precipitação química e eletrocoagulação.** 2013. 106 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

MOURA, D. C. **Aplicação de tecnologias eletroquímicas (oxidação via radicais hidroxila, oxidação mediada via cloro ativo e eletrocoagulação) para o tratamento de efluentes reais ou sintéticos.** 2014. 166 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

PIMENTEL, M. A. S. **Controle da dosagem de metabissulfito de sódio em efluentes contendo cromo hexavalente.** 2003. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Fundação Oswaldo Cruz.

RIO GRANDE DO SUL. **Resolução Consema nº 355, de 13 de julho de 2017.** Disponível em: <<http://www.sema.rs.gov.br/resolucoes>>. Acesso em: 28 mar. 2018.

ROCHA, P. C. F. **Estudo dos efeitos no comportamento em fadiga das camadas de níquel eletrolítico, processo sulfamato, em aços de alta resistência.** 2005. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista.

ROCHA, R. D. C.; ZOREL, H. E.; LANDO, T. Utilização de planejamento experimental no estudo para imobilização de lodo galvânico em cerâmica vermelha para minimização de impactos ambientais. **Cerâmica**, v. 63, n. 1, p. 1-10, 2017.