



**FELIPE MOREIRA PINTO**

**RESÍDUO DE LODO GALVÂNICO:  
CARACTERIZAÇÃO, TRATAMENTO,  
RECUPERAÇÃO E REUSO**

**LAVRAS - MG**

**2012**

**FELIPE MOREIRA PINTO**

**RESÍDUO DE LODO GALVÂNICO: CARACTERIZAÇÃO,  
TRATAMENTO, RECUPERAÇÃO E REUSO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Zuy Maria Magriotis

Coorientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk

**LAVRAS - MG**

**2012**

**Ficha Catalográfica Elaborada pela Divisão de Processos Técnicos da  
Biblioteca da UFLA**

Pinto, Felipe Moreira.

Resíduo de lodo galvânico: caracterização, tratamento,  
recuperação e reuso / Felipe Moreira Pinto. – Lavras: UFLA, 2012.  
130 p. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Lavras, 2012.  
Orientador: Zuy Maria Magriotis.  
Bibliografia.

1. Resíduos. 2. Toxicidade. 3. Reutilização. I. Universidade  
Federal de Lavras. II. Título.

CDD – 628.44

**FELIPE MOREIRA PINTO**

**CARACTERIZAÇÃO, TRATAMENTO, RECUPERAÇÃO E REUSO DE  
RESÍDUO DE LODO GALVÂNICO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 24 de fevereiro de 2012.

Dr. Marcio Pozzobon Pedroso UFLA

Dr. Cláudio Milton Montenegro Campos UFLA

Dra. Zuy Maria Magriotis  
Orientadora

Dra. Adelir Aparecida Saczk  
Coorientadora

**LAVRAS - MG**

**2012**

*A Deus, por existir, por me iluminar, por ser o que sou, pelo que tenho e por aquilo que Ele me reservou.*

*Aos meus pais, por acreditar que esse sonho era possível, pelos conselhos e amor incondicional.*

*A meu irmão, Davi, por ser um segundo pai em minha vida.*

*Aos meus amigos de república, pela amizade e tantos momentos bons.*

*Aos meus amigos de fé do Ministério Universidades Renovadas, por me mostrarem a verdadeira felicidade.*

*Aos meus sobrinhos, por serem a minha alegria em momentos difíceis.*

*As minhas orientadoras, Zuy e Adelir, pela crença em meu potencial, orientação, paciência e carinho.*

DEDICO

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo: o que sou, o que tenho e o que Ele tem reservado para mim. Por ter me mostrado a verdadeira felicidade.

Aos meus pais, por tudo aquilo que ensinaram; pela paciência, dedicação e amor ilimitado. Aos conselhos de meu pai, meu ídolo. A minha mãe, a mais doce e forte de todas.

A meu irmão, Davi, meu pai quando mais precisei. Amo demais esse menino!

Aos meus sobrinhos, luz em minha vida! Um abraço do Tio Lipes pra vocês!

Aos meus avós, infelizmente não os tenho mais comigo, mas sei que, lá de cima, estão felizes por mim.

As minhas tias, ou devo dizer mães? Pois é, obrigado, Tia Sirlene, por tantos mimos e pela dedicação. Eu sei o quanto a senhora torceu por isso e esta conquista também é da senhora. A Titina, Tia Sirlei e Tia Miinha, especiais demais. Aos Moreiras e aos Pintos, pela força.

Aos meus amigos do Ministério Universidades Renovadas, por me mostrarem o caminho de Deus e por me mostrarem a verdadeira felicidade. São tantos nomes, mas vale citar Fê, Rafa, Moita, Gracinha, Saulinho, Marcinho, Due, Jamila, Tales e Pinda.

Aos, para mim, meus irmãos da República Batman, pelos momentos de risadas, diversão e apoio quando precisei. Obrigado por me aguentarem todo esse tempo; sabemos o quanto sou chato. Valeu Catatau, Bixão, Juruiaia, Sorocaba, Marcola, Oito, Oitenta e Ceará, o Tarzan aqui foi muito feliz com vocês.

Aos meus amigos do Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos, não estaria terminando esse mestrado sem eles. Grato demais por encontrar um

irmão para o resto da vida. Robson, sou seu fã cara. Thallis, um dos caras mais prestativos que conheci na vida, brigadão! A Thaís, essa menina chatinha mas que gosto tanto. Ao Hugo, pelos conselhos tão valiosos. Ao Ricardo, pela parceria. Ao meu irmão de fé, Chiquinho. Agradeço demais a vocês, Carina, Bárbara (fubá), Adrielly, Maisinha, Mayara, Bianca, Amanda e Elaísa. Sabemos o quanto é difícil trabalhar no LGRQ, mas sabemos que só os fortes resistem!!! É um ORGULHO trabalhar nesse lugar!

As minhas orientadoras, Zuy e Adelir, minhas mãezinhas acadêmicas. Quanto respeito e admiração adquiri por elas. Obrigado, pela oportunidade de trabalhar com vocês todo este tempo. Dizem que mãe que ensina a falar, né?! Pois é, vocês me ensinaram a falar em público. Obrigado, Zuy, pela paciência e por confiar em mim. Obrigado, Adelir, pelos conselhos e brincadeiras.

Aos professores Téo, Walclee, Matheus e Montenegro, exemplos de profissionais competentes, obrigado pelos ensinamentos. Especialmente ao professor Téo, pelas lições de química e de vida!

Aos amigos de UFLA, Ciça, Estelinha, Priscila Destro e Alexandre. Ciça, uma amiga para vida inteira, gosto demais de você. Estelinha, a irmãzinha que não tive; um exemplo de força.

Ao pessoal que me ajudou com as análises, Cris, Ênio, Marcelo, Wilsinho, Eloísa, Lucimara e Marcel. Agradeço em especial à professora Lisete Chamma Davide, pela parceria na pesquisa e por ter aberto as portas de seu laboratório.

Ao povo brasileiro, pelo suporte financeiro.

À Fapemig, pelo apoio financeiro.

À Capes, pela concessão da bolsa de estudos.

## RESUMO

Neste trabalho foram estudadas as características físico-químicas e toxicológicas de um resíduo de lodo galvânico (LG), sua recuperação, seu tratamento, bem como a reutilização do material recuperado. O LG foi caracterizado utilizando-se as técnicas de fluorescência de raios X por energia dispersiva, difração de raios X, espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de varredura, determinação da basicidade e por análise termogravimétrica. A caracterização toxicológica foi realizada utilizando-se diferentes testes de lixiviação, testes de germinação e análises citogenéticas, empregando-se *Lactuca sativa* (alface) como organismo teste. Foi realizado um estudo de recuperação dos metais pesados presentes no LG (Fe, Zn, Mn, Cr e Cu) e da reutilização dos metais recuperados na galvanização de novas peças de aço. Foi testada a capacidade de proteção da camada formada pelo zinco recuperado. O LG apresentou composição praticamente inorgânica, composta, principalmente, por óxidos de Fe, Zn e Mn. A lixiviação dos metais presentes no lodo galvânico foi mais alta em meio dinâmico e em intervalos de pH mais baixos. A presença de lodo galvânico no solo inibiu o crescimento das raízes de *Lactuca sativa* e, até mesmo, impediu sua germinação. O aumento da porcentagem de lodo galvânico no solo aumentou o número de aberrações cromossômicas e impediu a duplicação de várias células do tecido meristemático das sementes de *Lactuca sativa*. A recuperação e a separação dos metais foram eficientes. A utilização do zinco recuperado na galvanização de pregos de aço ABNT 1030 foi eficiente, formando uma camada de 1,8  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,01$ ). A perda de massa nos pregos galvanizados com o zinco recuperado foi inferior à perda nos pregos não-galvanizados e galvanizados com solução sintética.

Palavras-chave: Lodo galvânico. Resíduos. Tratamento. Toxicidade. Reutilização.

## ABSTRACT

In this work we study the physico-chemical and toxicological properties of a galvanic sludge residue (GS), its recovery and reuse of recovered material. The GS was characterized by the techniques of X-ray fluorescence by dispersive energy, X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, scanning electron microscopy, determination of the basicity and thermogravimetric analysis. The toxicological characterization was performed using different leaching tests, and the germination test and also cytogenetic analysis employing *Lactuca sativa* (lettuce) as test organism. The recovery of heavy metals present in GS (Fe, Zn, Mn, Cr and Cu) was studied and the reuse of metals recovered in the new galvanizing steel parts. We tested the protective capacity of the layer formed by zinc recovered. The GS is composed mainly by oxides of Fe, Zn and Mn. The leaching of metals present in galvanic sludge was higher in dynamic medium and lower pH ranges. The presence of galvanic sludge in soil inhibited root growth of *Lactuca sativa* (lettuce) and even prevented germination. Increasing the percentage of galvanic sludge in soil increased the number of chromosomal aberrations and prevent duplication of various cells of the meristematic tissue of the *Lactuca sativa* seeds. The recovery and separation of metals was efficient. The use of recovered zinc in the galvanizing of nails ABNT 1030 steel was effective to form a layer of 1.80  $\mu\text{m}$  ( $\pm 0,01$ ). The mass loss in galvanized nails with recovered zinc were less than loss the mass in non-galvanized nails and galvanized with synthetic solution.

Keywords: Galvanic sludge. Residues treatment. Toxicity. Reuse.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de tanque eletrolítico .....	20
Figura 2	Esquema das camadas da superfície de uma liga de Fe após a galvanização.....	23
Figura 3	Fluxograma das etapas da galvanização .....	24
Figura 4	Processo de desengraxe.....	25
Figura 5	Processo de lavagem(1) .....	25
Figura 6	Processo de decapagem.....	26
Figura 7	Processo de lavagem (2) .....	27
Figura 8	Processo de fluxagem.....	27
Figura 9	Processo de secagem.....	28
Figura 10	Processo de imersão .....	29
Figura 11	Processo de Imersão quente .....	29
Figura 12	Fluxograma da geração dos resíduos durante a galvanoplastia.....	32
Figura 13	Estação de tratamento de efluentes multifuncional e automatizada .....	36
Figura 14	Lodo acumulado nas estações de tratamento de efluentes de indústrias galvânicas .....	37
Figura 15	Filtro-prensa utilizado na remoção do excesso de água.....	38
Figura 16	Distribuição percentual das empresas de acordo com os principais produtos processados no setor de galvanoplastia .....	41
Figura 17	Recorte da página da bolsa de resíduos da Fundação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (FIRJAN, 2011).....	43
Figura 18	Setor de tratamento superficial de peças de uma pequena empresa de galvanização.....	44
Figura 19	Disposição a céu aberto de lodo galvânico de uma pequena empresa .....	45
Figura 20	Modelo esquemático da composição dos tecidos da semente (aquênio) de alface.....	48
Figura 21	Teste de lixiviação .....	51
Figura 22	Sistema de banhos proposto por Ponte (2007).....	54
Figura 23	Construção de um dendrograma a partir de um sistema de dispersão em duas dimensões .....	60
Figura 24	Imagem da cidade do interior de Minas Gerais com destaque para a empresa onde o material foi gerado.....	61
Figura 25	Imagem da empresa onde o material foi gerado .....	62
Figura 26	Montagem do experimento de germinação .....	70
Figura 27	Sementes de Lactuca sativa durante os experimentos de germinação.....	70
Figura 28	Fluxograma do tratamento e recuperação do LG.....	76

Figura 29	Esquema do sistema de galvanização utilizado .....	78
Figura 30	Teste de corrosão com pregos sem galvanização (Controle), galvanizado a partir da solução recuperada (GR) e galvanizado a partir da solução sintética (GS) .....	79
Figura 31	Micrografia do lodo galvânico com ampliação de (A) 200 vezes (B) 1.500 vezes .....	88
Figura 32	Teste de germinação com 0% de LG .....	103
Figura 33	Teste de germinação com 15% de LG .....	103
Figura 34	Imagens com 0% de LG .....	105
Figura 35	Imagens com 15% de LG .....	106
Figura 36	Imagens com 50% de LG .....	107
Figura 37	Fluxograma do tratamento e recuperação do LG .....	115
Figura 38	Processo de galvanização .....	118
Figura 39	Prego galvanizado (abaixo) e prego comum (acima) .....	118
Figura 40	Teste de corrosão qualitativo com prego não galvanizado (a esquerda) e com prego galvanizado a partir da solução recuperada (a direita) .....	120
Figura 41	Prego galvanizado (abaixo) e prego comum (acima) .....	121

## LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1	Energia de ativação da vulcanização da borracha para diferentes relações de óxido de Zn (ZnO) e lodo galvânico (RG).....	57
Gráfico 2	Análise térmica do LG: TG (-) e DTA (-).....	83
Gráfico 3	Difratograma de raios X do LG.....	84
Gráfico 4	Espectro de absorção na região do infravermelho do LG.....	86
Gráfico 5	Comparação entre os testes de lixiviação para o LG.....	90
Gráfico 6	Comparação entre os testes de lixiviação para o LG com destaque para as normativas em meio estático .....	91
Gráfico 7	Pesos e Escores para os testes de lixiviação aplicados ao LG.....	93
Gráfico 9	Pesos e Escores para o extrato lixiviado dos testes de germinação .....	97
Gráfico 10	Taxa de germinação de sementes de Lactuca sativa expostas ao LG em diferentes proporções.....	98
Gráfico 11	Curva da taxa de germinação após 48 horas de exposição em função do teor de LG.....	99
Gráfico 12	Índice de velocidade de germinação para amostras com diferentes porcentagens de LG .....	101
Gráfico 13	Logaritmo do índice de velocidade de germinação para amostras com diferentes porcentagens de LG .....	102
Gráfico 14	Eficiência dos diferentes tratamentos.....	109
Gráfico 15	Concentração dos metais em cada processo de abertura de amostra .....	110
Gráfico 16	Pesos e Escores da análise de PCA aplicada às aberturas .....	112
Gráfico 17	Dendrograma da análise de PHA aplicada às aberturas .....	113
Gráfico 18	Difratometria de raios-X da fração insolúvel dos ataques fluorídrico e tri-ácido.....	114
Gráfico 20	Difratometria de raios-X do precipitado 1.1.....	116
Gráfico 21	Perda de massa dos pregos submetidos ao teste de corrosão.....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Teores de alguns ânions e cátions presentes em uma amostra de LG.....	34
Tabela 2	Distribuição, por regiões, das empresas de galvanização no Estado de Minas Gerais .....	40
Tabela 3	Destino dado aos resíduos pelas indústrias de galvanoplastia do Estado de Minas Gerais .....	42
Tabela 3	Concentração dos metais no LG .....	82
Tabela 4	Basicidade do LG .....	85
Tabela 5	Características dos testes de lixiviação e país onde vigora.....	89
Tabela 6	Valores de pH e concentração dos metais no lixiviado (em mg L <sup>-1</sup> ).....	96
Tabela 7	Massa e espessura da camada depositada .....	119

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AAS – Espectroscopia de absorção atômica  
ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas  
ASTM – *American Society for Testing and Materials*  
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior  
CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico  
CADRI - Certificado de aprovação de destinação de resíduos industriais  
CAPQ – Centro de Análise e Prospecção Química  
CEMPEQC – Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados  
CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental  
DBI - Departamento de Biologia  
DCS - Departamento de Ciência do Solo  
DEN - Departamento de Entomologia  
DNA – Ácido desoxirribonucleico  
DQI - Departamento de Química  
DTA – Análise térmica diferencial  
EDX – Espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva  
FIRJAN – Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro  
FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier  
GR – Galvanizado a partir da solução recuperada  
GS – Galvanizado a partir da solução sintética  
HCA – Análise de agrupamentos hierárquicos  
LG - Lodo galvânico  
MEP – *Multiple Extraction Procedure*  
NBR – Normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas  
PCA – Análise por componentes principais  
RMBH – Região metropolitana de Belo Horizonte  
SEM – Microscopia eletrônica de varredura  
TCLP – *Toxicity Characteristic Leaching Procedure*  
TG – Análise termogravimétrica  
UFLA – Universidade Federal de Lavras  
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”  
VMP – Valores máximos permitidos  
XP – *Essai de Lixiviation*  
XRD – Difração de raios x

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO .....	19
2.1	Galvanização .....	19
2.1.1	Etapas da galvanização .....	24
2.1.2	A importância da galvanização .....	30
2.2	Geração de resíduos.....	31
2.2.1	Gerenciamento dos resíduos gerados no processo de galvanização .....	34
2.2.2	Situação atual.....	39
2.3	Toxicidade .....	45
2.3.1	<i>Lactuca sativa</i> .....	48
2.3.1.1	Testes de germinação.....	49
2.3.1.2	Citogenética.....	50
2.3.2	Lixiviação .....	51
2.4	Tratamento.....	53
2.5	Recuperação.....	55
2.6	Reutilização .....	56
2.7	Quimiometria.....	57
2.7.1	Análise de componentes principais (PCA) .....	58
2.7.1	Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA) .....	59
3	MATERIAIS E MÉTODOS .....	61
3.1	Material .....	61
3.2	Caracterização da amostra.....	62
3.2.1	Composição química .....	62
3.2.2	Análise térmica .....	63
3.2.3	Difração de raios X.....	63
3.2.4	Titulação dos sítios básicos da amostra .....	64
3.2.5	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	64
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	65
3.3	Toxicidade .....	65
3.3.1	Lixiviação .....	65
3.3.1.1	Lixiviação de resíduos - ABNT (NBR 10.005, 1987).....	66
3.3.1.2	TCLP ( <i>Toxicity Characteristic Leaching Procedure</i> ).....	66
3.3.1.3	ASTM ( <i>American Society for Testing and Materials</i> ).....	66
3.3.1.4	XP X 31-210 ( <i>Essai de Lixiviation</i> ) .....	67
3.3.1.5	MEP ( <i>Multiple Extraction Procedure</i> ) .....	67
3.3.2	Fitotoxicidade.....	67
3.3.2.1	Sementes .....	68

3.3.2.2	Preparo das soluções de Lodo Galvânico/Solo.....	68
3.3.2.3	Testes de germinação.....	69
3.3.2.4	Análises citogenéticas.....	71
3.4	Tratamento e recuperação.....	72
3.4.1	Abertura da amostra.....	72
3.4.1.1	Água-régia.....	72
3.4.1.2	Nitroperclórica.....	73
3.4.1.3	Sulfúrica.....	73
3.4.1.4	Ultra-sônica.....	74
3.4.1.5	Fluorídrica.....	74
3.4.1.6	Tri-ácida.....	74
3.4.2	Precipitação seletiva e recuperação dos componentes.....	75
3.5	Reutilização.....	77
3.5.1	Testes de corrosão do produto galvanizado.....	78
3.5.2	Testes de corrosão da camada de proteção dos produtos obtidos.....	78
3.6	Software de análises quimiométricas.....	80
4	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	81
4.1	Caracterização do material.....	81
4.1.1	Composição química.....	81
4.1.2	Análise térmica.....	82
4.1.3	Difração de raios X (XRD).....	84
4.1.4	Determinação dos sítios básicos.....	85
4.1.5	Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	86
4.1.7	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	87
4.2	Toxicologia.....	89
4.2.1	Lixiviação.....	89
4.2.1.1	Quimiometria.....	92
4.2.2	Fitotoxicidade.....	95
4.2.2.1	Testes de germinação.....	96
4.2.2.2	Citogenética.....	104
4.3	Tratamento e recuperação.....	108
4.3.1	Abertura das amostras.....	108
4.3.1.1	Quimiometria.....	111
4.3.1.2	Caracterização dos sólidos insolúveis nas aberturas de amostras.....	113
4.3.2	Recuperação.....	115
4.4	Reutilização.....	117
4.4.1	Galvanização a partir do Zn recuperado.....	117
4.4.1.1	Corrosão do produto galvanizado.....	119
4.4.1.2	Comparação entre os materiais galvanizados.....	121

<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>125</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>130</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A galvanização é um processo de tratamento de superfícies em que ocorre a formação de uma camada de revestimento, obtida com a imersão de uma peça em uma solução contendo o íon que se deseja depositar sobre a superfície sob efeito de uma diferença de potencial, com a finalidade de conferir proteção contra corrosão (NASCIMENTO, 2006).

Em um mundo repleto de estruturas metálicas expostas a diversas intempéries e condições climáticas, é evidente a importância da galvanização no aumento da vida útil dessas estruturas, pois o custo elevado na construção de pontes, edifícios, monumentos, veículos e utensílios metálicos pode ser onerado pela pouca resistência desses materiais às condições a que são expostos.

Entretanto, a indústria galvânica traz um ônus junto com seus benefícios, pois é uma das maiores geradoras de resíduos, tanto em quantidade quanto em periculosidade.

Os resíduos sólidos gerados no tratamento de efluentes da indústria de galvanização são classificados como Resíduo Perigoso Classe I, segundo a NBR-10.004 (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT, 2004). O principal resíduo gerado no processo de galvanização é o lodo galvânico (LG), que tem concentração elevada de metais pesados.

O aproveitamento de resíduos, como os das empresas de galvanização, muitas vezes, é menosprezado, devido à falta de pesquisa sobre o seu potencial de reuso ou reciclagem. Dessa forma, essas empresas investem cada vez mais em pesquisas e no aprimoramento dos processos já utilizados, visando minimizar os impactos e aumentar a lucratividade.

Atualmente, não existe uma tecnologia aplicável no tratamento do LG. O que existe são algumas metodologias, mas que ainda estão distantes de serem economicamente viáveis. A importância de uma tecnologia viável está na

transferência da mesma para empresas de galvanoplastia e, principalmente, para as de menor porte, nas quais a possibilidade de investimentos é pequena.

O LG não é apenas um material perigoso, mas também um material que apresenta potencial de exploração, pois sua concentração elevada de metais é muitas vezes superior às encontradas em jazidas de exploração. Dessa forma, o processo de tratamento de LG não é apenas de interesse ambiental, mas também econômico.

Sendo assim, este trabalho foi realizado com o objetivo de realizar (i) a caracterização físico-química do LG, (ii) análises toxicológicas com base em mecanismos de lixiviação e testes com organismo-teste e (iii) o tratamento do LG a partir de metodologias de recuperação e a reutilização dos metais recuperados. Com esse trabalho busca-se contribuir para uma produção sustentável das indústrias de galvanização, por meio da diminuição da poluição e aumento da lucratividade destas empresas.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Galvanização

O processo de galvanização é um tratamento no qual certos materiais, principalmente metálicos, sofrem revestimento para adquirirem uma proteção contra as intempéries e ao manuseio, além de conferir beleza, durabilidade e melhoria das propriedades superficiais para satisfazer às necessidades e às exigências do mercado (SANTOS; COSTA; RAMOS, 2009).

O objetivo da galvanoplastia é prevenir a corrosão, aumentar a dureza e a condutividade das superfícies, além de tornar os produtos com aparência mais atrativa, por meio da deposição de uma fina camada metálica sobre a superfície.

Os resíduos das empresas galvanizadas, quando não recebem correto gerenciamento, poluem o solo, a água e o ar, contaminando os organismos vivos devido ao seu efeito bioacumulativo em toda a cadeia trófica (NOGUEIRA, 2008).

A galvanização ocorre por meio de banhos em que a peça é mergulhada em uma solução eletrolítica (Figura 1) e ocorre o revestimento pelos dois princípios que regem a galvanoplastia, que de acordo com Pasqualini (2004), são:

- a) princípio da deposição metálica com fonte de energia elétrica: em que a deposição galvânica dos metais baseia-se em fenômenos eletrolíticos por meio de corrente elétrica. Dessa forma, os metais em solução, carregados positivamente, são reduzidos pelos elétrons da corrente elétrica a metais no estado 0 (zero);

- b) princípio da deposição metálica sem fonte elétrica externa: em que os elétrons necessários para a deposição metálica são produzidos diretamente na solução, por meio de uma reação química.

Para que o material esteja pronto para receber o revestimento eletrolítico, ele deve estar limpo, isento de graxas, gorduras, óxidos, restos de tintas e outras impurezas quaisquer e não deve ter falhas, nem apresentar poros e lacunas, sendo estes últimos os mais perigosos. Nestas lacunas se acumulam sujeiras que podem evitar a deposição da camada de revestimento (PUGAS, 2007).

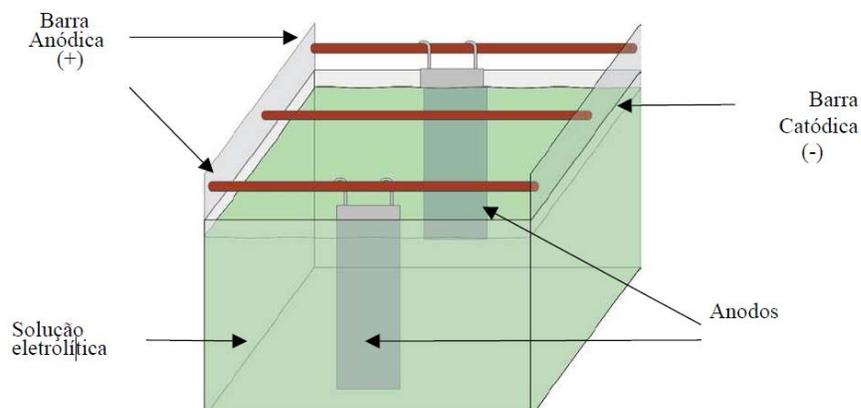


Figura 1 Esquema de tanque eletrolítico  
Adaptado de Pugas (2007)

A massa de metal depositado pode ser determinada de acordo com as leis de eletrólise estabelecidas por Michael Faraday. A Primeira Lei estabelece que a massa de uma substância eletrólise é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica ( $Q$ ) que atravessa a solução.

$$Q = i \times t$$

Q = quantidade de carga (coulombs - C)

i = intensidade da corrente (amperes - A)

t = tempo (segundos - s)

Define-se 1 C (coulomb) como a carga liberada por uma corrente elétrica de um ampere fluindo através de uma dada seção (diâmetro  $\varnothing=1,0$  cm) condutora durante um segundo; 96.500 coulombs correspondem a 1 faraday (F).

A Segunda Lei determina que a massa de diferentes metais depositados pela eletrólise, utilizando a mesma quantidade de carga elétrica, é diretamente proporcional ao equivalente-grama do elemento.

$$m = Q \times E$$

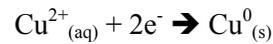
m = massa (g)

E = equivalente-grama

O estudo quantitativo da eletrólise pode ser feito pela equação geral da eletrólise que expressa as duas leis de Faraday:

$$m = \frac{E \times i \times t}{96500}$$

No setor de galvanoplastia, consideram-se, ainda, o rendimento da solução eletrolítica e a área da superfície recoberta; por exemplo, para o recobrimento de uma peça de 70 cm<sup>2</sup> em banho de Cu, cuja eficiência corresponde a 95%, são aplicados 4,00 A, durante cinco minutos. O cálculo da massa de Cu depositado é



$$E = \frac{63,5}{2}$$

$$E = 31,75\text{g}$$

$$m = \frac{4,00 \times 300 \times 31,75}{96500} \times 0,95 = 0,38\text{g}$$

Se a densidade da peça é de  $8,92 \text{ g cm}^{-3}$ , então, o volume do material depositado é

$$V = \frac{m}{d} = \frac{0,38}{8,92} = 0,04\text{cm}^3$$

Espessura na deposição metálica

$$\frac{0,04\text{cm}^3}{70\text{cm}^2} = 6,0 \times 10^{-4} \text{ cm} = 6,0\mu\text{m}$$

Essas equações matemáticas fornecem um indício da espessura da camada formada. Entretanto, na prática, o simples cálculo da espessura não se aplica às peças recobertas no processo industrial, por se tratar de superfícies com geometria irregular, em que a facilidade de depósito é maior em determinadas áreas que em outras.

Conforme os metais vão se depositando na superfície do material, vão se formando camadas de ligações entre o substrato do material e o metal depositado. Essa deposição pode ser exemplificada na Figura 2, que mostra as

camadas formadas durante a zincagem (galvanização com Zn) de uma liga de aço-carbono.

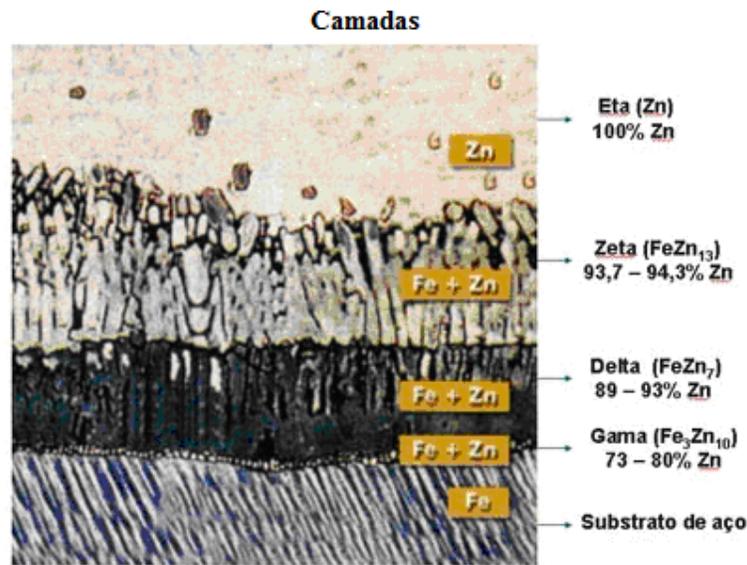


Figura 2 Esquema das camadas da superfície de uma liga de Fe após a galvanização. Adaptado de Associação Brasileira de Construção Mecânica - ABCEM (2010)

O Zn é um dos metais mais utilizados na galvanização. Dentre suas características, destaca-se sua alta resistência à corrosão, o que permite o seu emprego como revestimento protetor de vários produtos. Devido a essa característica, é bastante empregado pela indústria de galvanização para a formação de uma camada mais resistente às intempéries (PUGAS, 2007).

Existem ainda outros metais empregados na galvanização, que também têm a finalidade de conferir qualidades específicas às peças, tais como brilho, resistência e durabilidade. Os principais metais utilizados para essas outras finalidades são o ouro, a prata, o manganês, o níquel, o cobre e o cromo. A

utilização dos metais varia de acordo com a finalidade, podendo-se utilizar apenas um metal ou vários deles em sequência (PUGAS, 2007).

### 2.1.1 Etapas da galvanização

O processo de galvanização consiste de oito etapas, das quais seis são para preparação e lavagem do material a ser galvanizado, conforme mostrado na Figura 3 (PONTE, 2000).

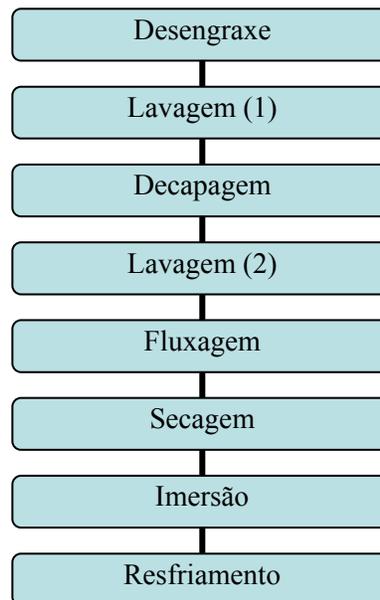


Figura 3 Fluxograma das etapas da galvanização

- Desengraxe

Consiste, basicamente, de uma lavagem por meio de detergentes, carbonatos, silicatos, hidróxidos e fosfatos para a remoção de material orgânico que possa estar na superfície da peça (Figura 4).



Figura 4 Processo de desengraxe

- Lavagem (1)

Consiste na lavagem do material (Figura 5) para evitar o que é chamado de arraste. O arraste corresponde ao volume de solução que é aderido à superfície das peças e transportado por estas aos banhos subsequentes, contaminando-os (PONTE, 2000). Com isso evita-se a contaminação e melhoram-se os processos posteriores.



Figura 5 Processo de lavagem(1)

- Decapagem

Consiste de um ataque ácido (geralmente ácido clorídrico 6%-12%), para a remoção das camadas oxidadas ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), conforme mostrado na Figura 6.



Figura 6 Processo de decapagem

- Lavagem (2)

Após a decapagem, é muito importante que as peças sofram uma lavagem (Figura 7) em água corrente, em banhos subsequentes (de preferência mais de um), com a finalidade de remover os resíduos produzidos nas reações de decapagem, de forma a minimizar as contaminações dos banhos seguintes.



Figura 7 Processo de lavagem (2)

- Fluxagem

Etapa menos comum da galvanização. Funciona como etapa de polimento para melhorar a fixação da camada a ser galvanizada. A fluxagem é realizada a partir de soluções supersaturadas de cloreto de Zn (5%-30%), sob borbulhamento de ar, conforme mostrado na Figura 8.



Figura 8 Processo de fluxagem

- Secagem

Os objetivos da secagem (Figura 9) são a redução da umidade e o aquecimento da peça, para diminuir o choque térmico e o gotejamento das ligas durante a imersão no banho de Zn ou outro metal.



Figura 9 Processo de secagem

- Imersão

Consiste da galvanização propriamente dita, na qual a peça é imersa em um banho contendo o íon de interesse sobre uma voltagem que causará a formação de um filme do metal em torno da peça, conforme se observa na Figura 10.



Figura 10 Processo de imersão

- Resfriamento

Consiste de um resfriamento abrupto da peça em um banho de ácido crômico ou dicromato de sódio (Figura 11). Uma das principais finalidades do resfriamento é evitar a formação de uma camada grosseira do metal galvanizado e a formação de uma camada cromada. Com essa etapa se obtêm aspecto melhor e maior vida útil para as peças.



Figura 11 Processo de imersão quente

### 2.1.2 A importância da galvanização

No mundo moderno, repleto de construções metálicas expostas às intempéries, técnicas de proteção e aumento da vida útil das estruturas, como a galvanização, são essenciais, pois o custo elevado de construção pode ser, aos poucos, consumido pela corrosão.

O caso mais famoso de obra com custo de manutenção elevado devido à falta de galvanização é o da Torre Eiffel, em Paris, França. Para segurança da estrutura é necessária uma manutenção a cada 7 anos, a qual dura cerca de 14 meses e utiliza 60 toneladas de base e tinta. Caso a torre Eiffel tivesse sido galvanizada, seriam economizados 10 milhões de euros a cada manutenção. Esse valor astronômico é equivalente a 50% do custo inicial de construção da torre. A torre Eiffel, até hoje, tem sua estrutura pintada numa tonalidade entre o bronze e o ferrugem, mantendo a aparência da época em que o Fe oxidado pela exposição era notado (ABCEM, 2010).

Por outro lado, o caso mais famoso de sucesso com uma estrutura galvanizada é o Eurotúnel, que atravessa o Canal da Mancha, ligando o noroeste francês ao sudeste inglês, com extensão de 50,5 km a cerca de 37 km abaixo da superfície. O ambiente que o Eurotúnel está exposto é extremamente agressivo, formado por alta concentração salina e elevada umidade. Na época foram estudados vários métodos anticorrosão e o escolhido foi a galvanização, por sua eficiência e baixos custos de instalação e reparos. A quantidade de material galvanizado foi de 30.000 toneladas, sendo composta por milhões de peças de diferentes tamanhos e formatos, consumindo cerca de 2.500 toneladas de Zn. O Eurotúnel foi inaugurado em 1994 e até hoje permanece funcionando normalmente, sendo as avaliações posteriores sobre a galvanização positivas (ABCEM, 2010).

## 2.2 Geração de resíduos

Durante o processo de galvanização, como em todos os processos de produção, é gerada uma grande variedade de resíduos. Muitos deles são tóxicos e se transformam em problemas para as empresas e para o meio ambiente. Muitos dos chamados resíduos acabam se tornando coprodutos, ou seja, um material com um valor agregado. Existem dois tipos de resíduos gerados com valor agregado: a borra de Zn, constituída de 90% a 95% (m/m) de Zn e vendida para a fabricação de novos lingotes e as cinzas, constituídas de 70% a 80% (m/m) de Zn metálico e vendidas para a fabricação de óxido de Zn (PONTE, 2000).

Entretanto, ainda existem muitos resíduos gerados por esse setor que ainda não têm aplicabilidade ou estudos relacionados à sua periculosidade. É o caso do lodo resultante do leito de secagem. Esse lodo é gerado durante a troca das soluções provenientes das etapas de desengraxe, lavagem (1), decapagem, lavagem (2), fluxagem, resfriamento e da própria imersão. Essas soluções têm muitos metais, uma vez que as peças são mergulhadas diretamente nesses banhos e têm parte dos constituintes dissolvidos (AGRAWAL; SAHU, 2009; NASCIMENTO, 2006).

Os despejos provenientes das atividades de tratamento superficial são constituídos pelas águas utilizadas para lavagens de peças, dos tanques, de equipamentos e pisos, bem como o descarte de soluções concentradas, como desengraxantes e decapantes. Esses despejos são separados em função de suas características químicas e enviados a tanques equalizadores, nos quais são temporariamente armazenados. Na Figura 12 mostra-se o esquema do destino comumente dado aos efluentes líquidos de uma empresa galvânica.

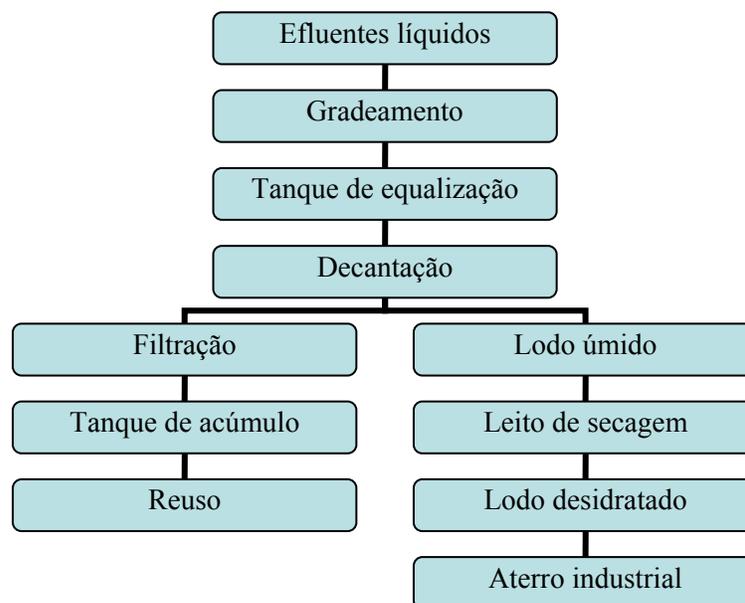


Figura 12 Fluxograma da geração dos resíduos durante a galvanoplastia  
Adaptado de Pugas (2007)

O lodo galvanoplástico é classificado como Resíduo Classe I – Perigoso e o seu armazenamento deve estar em acordo com a NBR 12235 - armazenamento de resíduos perigosos (ABNT, 1992), ou destinado adequadamente, conforme certificado de aprovação para a destinação de resíduos industriais (CADRI).

As propriedades dos resíduos gerados pelas indústrias galvânicas dependem do grau de pureza das matérias-primas utilizadas, da natureza das peças a serem revestidas (metálicas ou plásticas), da concentração dos banhos galvânicos e da eficiência do processo de tratamento de efluentes, entre outros (PUGAS, 2007).

Os efluentes gerados pelas indústrias galvânicas são, geralmente, constituídos por metais pesados presentes na forma de óxidos.

Alterações em órgãos do sistema cardiovascular e lesões no córtex e na capa granular do cérebro, com perda de coordenação dos movimentos, são alguns dos problemas que o excesso de metais causa no organismo humano (ORESCANIN, 2009a, 2009b).

Os efeitos tóxicos dos metais são considerados eventos de curto prazo, agudos e evidentes, como anúria e diarreia sanguinolenta e eventos de longo prazo, como disfunções hepáticas e degenerativas. A manifestação dos efeitos tóxicos está associada à dose e pode distribuir-se por todo o organismo, afetando vários órgãos, alterando os processos bioquímicos, organelas e membranas celulares (ORESCANIN, 2009a, 2009b). Assim, tratar os poluentes gerados em indústrias galvânicas é, portanto, indispensável, independente do volume de descarte.

O potencial tóxico desse resíduo foi descrito por Nascimento (2006), a partir de uma análise de fluorescência de raios X. Os teores de cloretos, Fe, Mn, Na e Zn foram superiores aos permitidos pela legislação. Os resultados encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 Teores de alguns ânions e cátions presentes em uma amostra de LG

Parâmetro	Valor	VMP (*)
Alumínio total	< 0,07 mg L <sup>-1</sup>	0,2 mg L <sup>-1</sup>
Arsênio total	< 0,001 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Bário total	0,12 mg L <sup>-1</sup> **	0,7 mg L <sup>-1</sup>
Cádmio total	< 0,001 mg L <sup>-1</sup>	0,005 mg L <sup>-1</sup>
Chumbo total	< 0,005 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Cianetos totais	< 0,05 mg L <sup>-1</sup>	0,07 mg L <sup>-1</sup>
Cloretos	1182 mg L <sup>-1</sup> **	250 mg L <sup>-1</sup>
Cobre total	0,01 mg L <sup>-1</sup>	2,0 mg L <sup>-1</sup>
Cromo total	< 0,03 mg L <sup>-1</sup>	0,05 mg L <sup>-1</sup>
Fenóis	0,003 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Ferro total	64,0 mg L <sup>-1</sup> **	0,3 mg L <sup>-1</sup>
Fluoreto	0,7 mg L <sup>-1</sup>	1,5 mg L <sup>-1</sup>
Manganês total**	5,9 mg L <sup>-1</sup> **	0,1 mg L <sup>-1</sup>
Mercúrio total	< 0,001 mg L <sup>-1</sup>	0,001 mg L <sup>-1</sup>
Nitrato	6,8 mg L <sup>-1</sup>	10,0 mg L <sup>-1</sup>
pH	4,47**	6-8
Selênio total	< 0,05 mg L <sup>-1</sup>	0,05 mg L <sup>-1</sup>
Prata total	< 0,001 mg L <sup>-1</sup>	0,01 mg L <sup>-1</sup>
Sulfatos	43,0 mg L <sup>-1</sup>	250,0 mg L <sup>-1</sup>
Sódio total	214,0 mg L <sup>-1</sup> **	200,0 mg L <sup>-1</sup>
Zinco total	84,0 mg L <sup>-1</sup> **	5,0 mg L <sup>-1</sup>

\*VMP=Valores máximos permitidos

\*\*=Parâmetros com valores acima dos valores máximos permitidos

Adaptado de Nascimento (2006)

### 2.2.1 Gerenciamento dos resíduos gerados no processo de galvanização

De forma geral, os efluentes gerados em operações de galvanoplastia consistem nos descartes periódicos dos diversos banhos concentrados (desengraxantes, decapantes, fosfatizantes, cromatizantes, banhos de eletrodeposição) e nas águas menos contaminadas, provenientes das etapas de lavagem posteriores às operações nos banhos concentrados. Estes efluentes são compostos por água e os reagentes excedentes ou residuais. Após o tratamento

destes efluentes, tem-se, como resultado, a geração de resíduos com altos teores de metais e outros componentes tóxicos.

Devido à dificuldade de se obter informações sobre todos os processos existentes dentro de empresas que trabalham com tratamento de superfície, o primeiro passo para se definir qualquer tipo de processo de controle ambiental é a caracterização dos resíduos, bem como sua composição química e estado físico.

Os efluentes líquidos provenientes dos processos de tratamento de superfície de metais podem ser separados, basicamente, em dois grupos principais: os concentrados e os diluídos. Os concentrados são descartados periodicamente e os diluídos são descartados, geralmente, de forma contínua, pois provêm das águas de lavagem das peças, águas de lavagem de equipamentos, do piso e de purgas de equipamentos, como, por exemplo, dos lavadores de gases (PONTE, 2000).

Os efluentes líquidos provenientes dos processos industriais devem ser segregados de acordo com sua classificação ou características químicas, separadamente dos coletores pluviais, por meio de canaletas e/ou tubulações para os tanques de acúmulo (tanques de concentração ou adensamento). É aconselhável que os tanques de acúmulo sejam dimensionados com um volume que atenda à vazão diária de descarte de cada efluente, para garantir a execução de manutenção de equipamentos ou outra eventualidade na operação da estação de tratamento de efluente (ETE) (PONTE, 2000).

Na elaboração de um projeto para segregar os efluentes, é importante o levantamento de todas as informações sobre a sequência e o processo de tratamento superficial envolvido. Devem ser elaboradas tabelas e fluxogramas da sequência, com dados sobre os volumes dos tanques, regime de vazão, frequência de descarga dos concentrados e informações qualitativas sobre a formulação básica do banho. Além das possíveis segregações, deve ser levada

em consideração a possibilidade de redução das vazões dos despejos mediante aplicação de técnicas de minimização de águas de lavagem.

Os resíduos segregados necessitam, muitas vezes, de um sistema de equalização antes de serem submetidos ao tratamento. Esse procedimento proporciona uma melhora da consistência e da estabilidade de suas características físico-químicas principais, facilitando, dessa forma, os resultados do tratamento. Grandes variações dificultam a operação da instalação de tratamento, pois as oscilações bruscas das características físico-químicas dos efluentes líquidos causam o desbalanceamento dos sistemas de dosagem de reagentes, ocasionando dificuldades na operação (PONTE, 2000).

Dependendo do porte e do volume de efluentes gerados por uma empresa galvânica, pode-se optar pela instalação de estações de tratamento de efluentes compactas ou multifuncionais, automatizadas ou semiautomatizadas, como a mostrada na Figura 13 (PONTE, 2000).

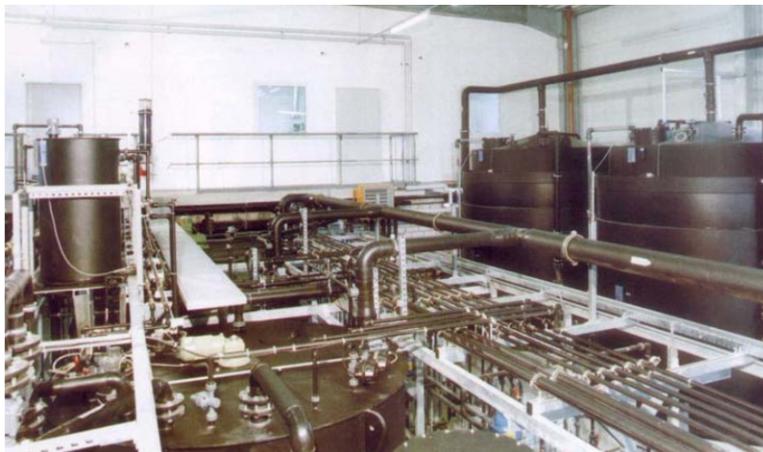


Figura 13 Estação de tratamento de efluentes multifuncional e automatizada  
Adaptado de Ponte (2000)

Na Figura 13 percebem-se as unidades dosagem automática de reagentes, controle das propriedades físico-químicas do efluente descartado (vazão, pH e TOC) e alarmes diversos. A grande vantagem desse tipo de equipamento é que ele não necessita de um operador manual e todo o tempo. Os equipamentos são projetados de acordo com a necessidade de cada empresa, sendo considerados, para o cálculo dimensional do equipamento, as características do efluente e o volume de descarte (PONTE, 2000).

Durante a concentração, ou adensamento, os efluentes líquidos são sedimentados ou precipitados materiais sólidos (lodo galvânico) que ficam depositados e os finos, que não são sedimentáveis, sofrem flotação e fazem parte do material em suspensão nas estações de tratamento de efluentes. Na Figura 14 é mostrado o acúmulo de lodo nas estações de tratamento de esgoto.



Figura 14 Lodo acumulado nas estações de tratamento de efluentes de indústrias galvânicas  
Adaptado de Ponte (2000)

Para a maioria das aplicações, o desaguamento do lodo proveniente do tratamento de efluentes de galvanoplastia é feito em filtros-prensa convencionais, como mostrado na Figura 15 (PONTE, 2000).

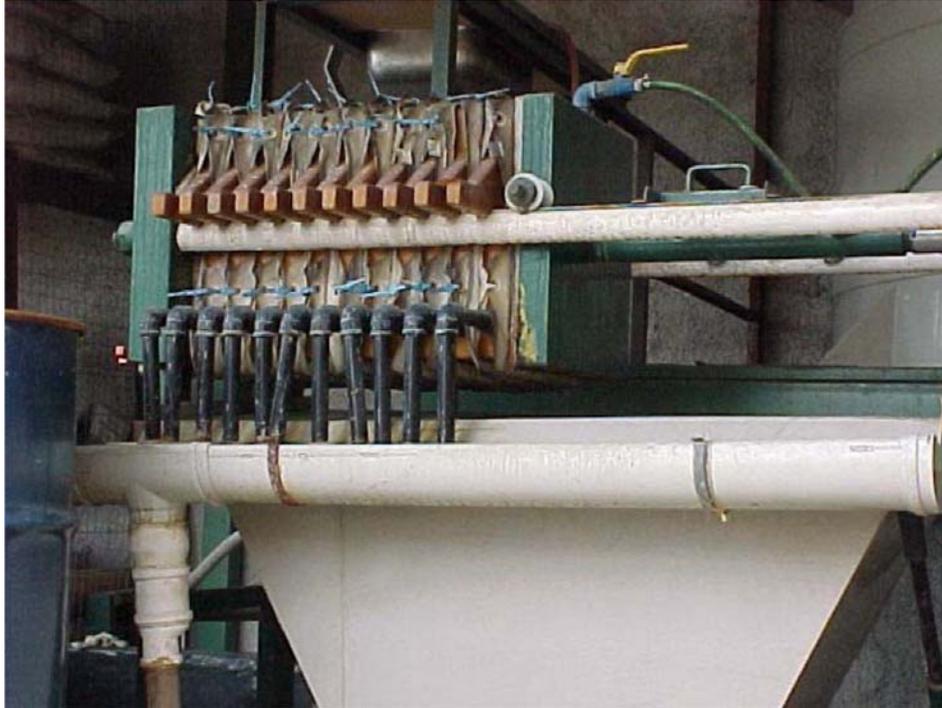


Figura 15 Filtro-prensa utilizado na remoção do excesso de água

O lodo de uma estação de tratamento de efluentes de indústrias galvânicas deve ser disposto em lugar apropriado, como em um aterro industrial ou aterro sanitário, incinerado e/ou coprocessado. Esse lodo é conhecido como lodo galvânico (LG). Entretanto, alguns resíduos industriais não podem ser destinados diretamente a aterros por determinados procedimentos que deveriam ser tomados em virtude de suas características, como:

- a) aterro químico: o resíduo não pode conter matéria orgânica. A matéria orgânica poderá, em função do tempo, se decompor e gerar gases dentro do aterro, podendo comprometer a estrutura física. O resíduo tem que ser sólido ou de estrutura consistente, não pode ser líquido ou plasmático. Caso o seja, ao amontoar no aterro, este material não irá sustentar outro que se sobrepuser a ele;
- b) incineração em fornos de cimento: o resíduo deverá apresentar poder calorífico adequado (superior a 2000 kcal/kg). Não deve ter cloro em sua composição, pois, nestes casos, pode, durante a incineração, provocar a formação de dioxinas e furanos, compostos altamente tóxicos para a saúde do homem e dos animais (PONTE, 2000).

### **2.2.2 Situação atual**

A atividade de galvanoplastia é considerada crítica ambientalmente, principalmente devido aos elevados volumes de efluentes gerados, em decorrência da contaminação dos banhos, que precisam ser descartados e também da água de lavagem das peças, entre as diversas operações do processo. Empresas de grande porte têm estações de tratamento de efluentes líquidos e buscam metodologias para a redução de custos operacionais, muitas destas, inclusive, estão certificadas pelas normas da série NBR-ISO 14000, que estabelece as diretrizes da área ambiental dentro de uma empresa.

O grande desafio do setor está no desenvolvimento e na implementação de soluções tecnológicas em empresas de pequeno porte, espalhadas por todos os lugares. Outro fator limitante para a organização do setor é a grande diversidade de processos empregados e seus respectivos produtos. Devido à sua imagem, o setor necessita modificar este perfil, buscando inserir em seu processo produtivo

o conceito de produção mais limpa, tanto para atender à legislação ambiental como para reduzir os custos do processo, obtendo-se, conseqüentemente, uma imagem positiva junto ao mercado.

Coutinho, Campos e Rocha (2007) avaliaram as empresas de galvanoplastia do estado de Minas Gerais e a destinação que estas davam aos resíduos gerados em seus processos. Na Tabela 2 apresenta-se a distribuição das empresas de galvanização por região do estado.

Tabela 2 Distribuição, por regiões, das empresas de galvanização no estado de Minas Gerais

Região do estado	Nº de empresas	(%) do total
Sul de Minas	51	16,40
Triângulo Mineiro	44	14,10
Vale do Aço	15	04,80
Zona da Mata	44	14,10
RMBH*	158	50,60
Total	312	100,00

\*RMBH= Região Metropolitana de Belo Horizonte, MG  
Adaptado de Coutinho, Campos e Rocha (2007)

Percebe-se que existe uma grande concentração das empresas nas regiões RMBH, Sul de Minas, Triângulo Mineiro e Zona da Mata. A importância da RMBH está na fabricação de automóveis e grande área construída, além de ser o centro consumidor estadual. O Sul de Minas tem sua economia desenvolvida e trabalha como pólo produtor de peças e manufaturados. O Triângulo Mineiro tem sua participatividade explicada pelos seus portos secos e aplicações em construções rurais, enquanto a Zona da Mata tem economia fortemente ligada à produção de móveis tubulares.

A distribuição das empresas de galvanoplastia, de acordo com a finalidade dos produtos processados, pode ser observada na Figura 16.

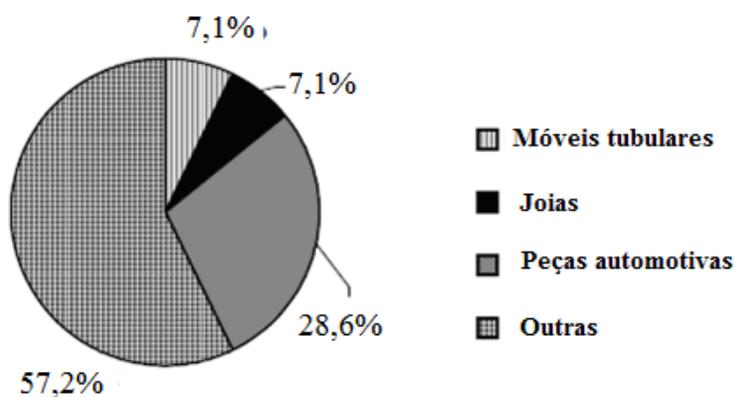


Figura 16 Distribuição percentual das empresas de acordo com os principais produtos processados no setor de galvanoplastia  
Adaptado de Coutinho, Campos e Rocha (2007)

A partir da análise da Figura 16 é notável a variedade de aplicações da galvanoplastia, uma vez que 57,2% das empresas de galvanoplastia têm fins diversos. O ramo de peças automotivas também apresenta grande participação, sendo responsável por 28,6%, tendo seu ponto central na RMBH, devido à grande concentração de empresas de grande porte ali localizadas. Os ramos de joias e móveis tubulares também são mostrados em destaque, uma vez que têm grande representatividade no contexto nacional (COUTINHO; CAMPOS; ROCHA, 2007).

A destinação dos resíduos das empresas de galvanização pode ser observada na Tabela 3.

Tabela 3 Destino dado aos resíduos pelas indústrias de galvanoplastia do estado de Minas Gerais

Destinação dada ao resíduo sólido	Nº de empresas	Empresas (%)
Armazém central de resíduos de terceiros	00	00,0
Armazenado na própria empresa	08	57,1
Enviado para aterros sanitários	02	14,3
Enviado para reciclagem	00	00,0
Não armazenado/descarte direto	04	28,6
Total	14	100,0

Adaptado de Coutinho, Campos e Rocha (2007)

Pela análise da Tabela 3 observa-se que a pequena quantidade de empresas que destinam corretamente seus resíduos (14,3% enviam para aterros sanitários) é, no mínimo, preocupante. Empresas que armazenam os resíduos dentro da própria empresa (57,1%) muitas vezes o fazem de forma errônea, sem abrigo da chuva ou em contato direto com o solo, promovendo a contaminação do solo e água. Outro dado bastante relevante é a quantidade de empresas que fazem o descarte de seus resíduos sem nenhum tratamento prévio, cerca de 28,6% (COUTINHO; CAMPOS; ROCHA, 2007).

O desenvolvimento de metodologias economicamente/ambientalmente viáveis para a destinação adequada do lodo galvânico de modo a satisfazer a necessidade de pequenas, médias e grandes empresas de galvanização é muito importante, pois a grande quantidade de material gerado e a toxicidade desse material apontam para a indústria galvânica como uma grande “vilã” ambiental.

A grande oferta de LG no mercado é significativa e as empresas do setor galvânico apresentam grande dificuldade de dispor adequadamente esse material. Na Figura 17 observam-se dados sobre a grande oferta de LG no mercado.

**Sistema FIRJAN**  
Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro

**Competitividade**  
Responsabilidade Social

**Soluções para sua empresa**

**Lodo contendo metais pesados**

PRODUTO	APLICAÇÃO	QUANT.	PERIOD.	CÓD.
Oferta - grátis				
Hidróxido de ferro com 60% umidade	Transf. em óxido de ferro, incorporação em artefatos cerâmicos	24 m³	Mensal	38
Lodo contendo ferro	-	0,2 t	Mensal	19
Lodo contendo metais pesados	-	5500 kg	Semestral	401
Lodo de sulfato de alumínio	Coprocessamento, olarias, indústrias de plástico etc.	1,5 t	Anual	138
Lodo físico-químico	-	8,9 t	-	143
Lodo galvânico	-	400 kg	Mensal	119
Lodo galvânico composto basicamente de óxido de ferro e zinco	Formulação, coprocessamento, cerâmica	20 t	Mensal	16
Lodo orgânico de pescado proveniente de tratamento primário com 55% de umidade	Compostagem	100 t	Mensal	10
Lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes galvânicos	Coprocessamento, cerâmica, asfalto, cimento e formulação	500 kg	Mensal	204
Lodo proveniente de estação de tratamento rico em matéria orgânica e sais de cálcio	Utilização de adubo	30 t	Mensal	89

Figura 17 Recorte da página da bolsa de resíduos da Fundação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO - FIRJAN, 2011)

Na Figura 16 observam-se duas empresas oferecendo lodo galvânico, sendo uma com um montante de 400 kg mensais e outra com 20 t mensais. Essas enormes quantidades mensais exemplificam o problema vinculado às empresas galvânicas.

Como já discutido, empresas grandes, geralmente, dão o destino adequado a seus resíduos, entretanto, as de pequeno porte, muitas vezes, têm dificuldades de dar o destino correto a seus resíduos, por terem orçamento limitado. Nas Figuras 18 e 19 mostram-se, respectivamente, as instalações de operação, nas quais são realizados o tratamento das peças e a disposição dos resíduos gerados em uma pequena empresa.



Foto: Luciana Soares Nogueira

Figura 18 Setor de tratamento superficial de peças de uma pequena empresa de galvanização

As péssimas condições de trabalho e segurança, as rudimentares instalações e a aparente falta de capacitação dos profissionais para o trabalho agravam ainda mais o problema da contaminação pelos resíduos das empresas de pequeno porte do setor de galvanização.



Foto: Luciana Soares Nogueira

Figura 19 Disposição a céu aberto de lodo galvânico de uma pequena empresa

Na Figura 19 nota-se o grande problema relacionado com o denominado “armazenamento dentro da própria empresa”, pois, na grande maioria das vezes, essa armazenagem é realizada de maneira inadequada.

### **2.3 Toxicidade**

A toxicidade indica quão nociva é uma substância quando penetra no organismo, por ingestão, inalação ou absorção cutânea. A toxicidade de uma substância depende da dose e/ou do sistema biológico de cada um. Os toxicologistas afirmam que todas as substâncias podem ser tóxicas, conforme a dosagem utilizada. Por isso, os toxicologistas classificam as substâncias,

geralmente, comparando as dosagens nocivas ou fatais à dosagem tipicamente ingerida em relação ao peso.

Existe uma escala contínua de toxicidade relativa com três níveis básicos, que são: (i) substâncias que são essencialmente não tóxicas e que podem ser consumidas numa dosagem de, pelo menos, dez vezes a mais do que normalmente são ingeridas, sem nenhum efeito substancialmente nocivo; (ii) substâncias que são levemente tóxicas e que podem ser consumidas numa dosagem de, pelo menos, três vezes a mais do que normalmente são ingeridas e (iii) substâncias tóxicas que têm potencial de causar efeitos adversos, mesmo no limite normal de uso e que podem causar efeitos nocivos significativos ou fatais, se consumidas em quantidades pequenas de até três vezes a dosagem usual (ORESCANIN, 2009a, 2009b).

A absorção e/ou a acumulação de metais pelas plantas e pela macropedofauna favorece a inserção dos contaminantes na cadeia trófica, prejudicando a saúde dos ecossistemas. A transposição de contaminantes para a flora pode inviabilizar o consumo humano dos vegetais cultivados e a inserção de microrganismos patogênicos no ambiente pode modificar a atividade microbiana do solo, bem como causar sérios efeitos negativos à saúde humana. Além disso, a lixiviação química dos solos, promovida pela ação da água pluvial, pode disseminar a contaminação para aquíferos e sistemas fluviais vizinhos, alterando o funcionamento ótimo desses ecossistemas (CHANG; KIM, 2007; WONG et al., 2001).

A análise química do contaminante em amostras geoambientais trata somente da concentração do elemento ou substância tóxica e não reflete a sua real biodisponibilidade. Entretanto, essas abordagens analíticas não permitem a avaliação da toxicidade decorrente da atuação simultânea de distintos poluentes presentes no ambiente, bem como não levam em consideração seus efeitos ecológicos sobre a pedosfera. Nesse sentido, testes ecotoxicológicos (ou

bioensaios) constituem uma alternativa interessante na determinação da fração biodisponível dos contaminantes e dos níveis de toxicidade ambiental por meio do monitoramento de efeitos letais, morfológicos, comportamentais, fisiológicos, citogenéticos e bioquímicos nos organismos expostos aos poluentes (AN; YANG, 2009; BAJDA, 2005; XU et al., 2010).

Para avaliar de maneira sistemática os efeitos tóxicos de contaminantes em ecossistemas aquáticos e terrestres, são utilizados testes de ecotoxicidade, que consistem na avaliação da disponibilidade da substância tóxica à biota (AN; YANG, 2009). Esses testes constituem uma ferramenta versátil e barata de avaliação dos efeitos de substâncias potencialmente prejudiciais sobre os organismos vivos (KOBETICOVA; HOFMAN; HOLOUBEK, 2010).

Os testes de ecotoxicidade, geralmente, são regulamentados pelos órgãos de proteção ambiental, como a *Environmental Protection Agency* (EPA), que é a agência de proteção ambiental dos EUA. Em avaliações de risco ecológico, distintos organismos terrestres (oligoquetas, colembolas, vegetais) e aquáticos (algas, poliquetas, microcrustáceos e peixes) são utilizados como biondicadores, de modo a abranger diferentes níveis tróficos e diagnosticar os impactos nos ecossistemas (BARAL et al., 2006).

Um bioindicador pode ser mais valioso se detectar os agentes poluentes ou tóxicos em mais de um ambiente (aquático, terrestre e atmosférico). Além disso, devem permitir a detecção de muitas classes de danos e diversos tipos de células.

Entre os vários testes de ecotoxicidade existentes, destaca-se o com alface (*Lactuca sativa*), que é o mais utilizado devido à sua fácil reprodução, alta representatividade e baixo custo das sementes utilizadas (ANDRADE; DAVIDE; GEDRAITE, 2010).

### 2.3.1 *Lactuca sativa*

Popularmente conhecida como alface, a *Lactuca sativa* é uma hortaliça, utilizada na alimentação humana desde cerca de 500 a.C.. Originária do leste do Mediterrâneo, é mundialmente cultivada, com inúmeras variedades de folhas, cores, formas, tamanhos e texturas (SOUZA et al., 2005).

A estrutura utilizada como semente é um fruto simples seco indeiscente, chamado aquênio (Figura 20), que contém uma semente aderida no pericarpo num único ponto na região do funículo. Os aquênios da alface se apresentam pontiagudos, de formato oval, elíptico ou espatulado, com estrias longitudinais na superfície e comprimento variável de 2 a 5 mm (SOUZA et al., 2005).

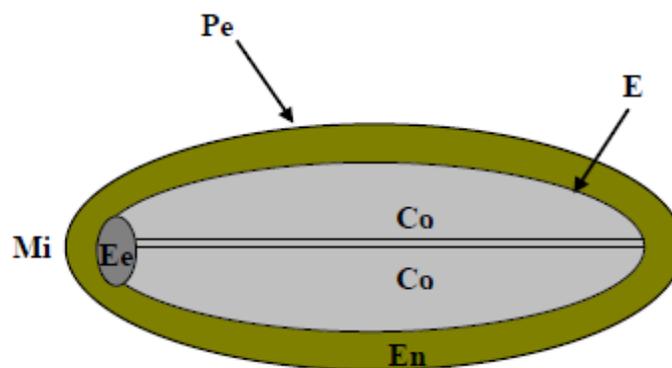


Figura 20 Modelo esquemático da composição dos tecidos da semente (aquênio) de alface

Pe (pericarpo); En (endosperma); Mi (região da micrópila); E (embrião) = Co (cotilédone) + Ee (eixo embrionário)

### 2.3.1.1 Testes de germinação

Em fisiologia de sementes, a germinação é definida como a protrusão da radícula através do pericarpo. Os maiores eventos que ocorrem na pré-germinação e germinação são: absorção de água, ativação enzimática, degradação dos tecidos de reservas, iniciação do crescimento do embrião, ruptura do pericarpo e estabelecimento das plântulas. Em alface, o processo de germinação ocorre na extremidade do eixo embrionário, próximo à região da micrópila (NASCIMENTO, 2002).

Devido à velocidade elevada de germinação e à facilidade de se encontrar sementes com alto percentual de germinação e alta qualidade, a *Lactuca sativa* é, muitas vezes, utilizada em testes de toxicidade. A germinação aparece como uma ferramenta importante para determinar a toxicidade de materiais, uma vez que, caso algum componente presente no meio afete o desenvolvimento, esta toxicidade aparecerá na inibição da germinação e no crescimento radicular.

Entre os fatores do ambiente, a água é o fator que mais influencia o processo de germinação. Com a absorção de água, por embebição, ocorre a reidratação dos tecidos e, conseqüentemente, a intensificação da respiração e de todas as outras atividades metabólicas, que resultam com o fornecimento de energia e nutrientes necessários para a retomada de crescimento por parte do eixo embrionário (VIEIRA; CARVALHO, 1994). Dessa forma, o uso de soluções contendo os contaminantes lixiviados do resíduo alvo pode mostrar a toxicidade deste resíduo (lodo galvânico) ao bioindicador (*Lactuca sativa*).

### 2.3.1.2 Citogenética

A detecção de substâncias potencialmente citotóxicas e genotóxicas e seus prováveis efeitos nos organismos é importante no estudo do impacto que eles podem trazer às populações animal, vegetal e humana. Uma boa alternativa no emprego de bioindicadores é a utilização de organismos fenotipicamente mais sensíveis a lesões no DNA e que expressem, assim, qualquer alteração externa a que sejam submetidos (COSTA; MENK, 2000).

Mutação e recombinação mitótica são mecanismos importantes que levam à perda da heterozigossidade. Estudos sobre os eventos genéticos relacionados com o desenvolvimento de tumores, tais como retinoblastoma, tumores de Wilm e outros. Por esta razão, é essencial um teste de genotoxicidade sensível e capaz de detectar, simultaneamente, as mutações, assim como rearranjo e recombinação mitótica (GUZMÁN-RINCÓN; GRAF, 1995).

A análise de aberrações cromossômicas é um teste de mutagenicidade para a detecção de alterações estruturais. É um dos poucos métodos diretos para mensurar mutações em sistemas expostos a mutagênicos ou carcinogênicos potenciais. Para avaliar os efeitos danosos que os mutagênicos podem causar, é necessário que a amostra esteja em constante divisão mitótica, pois, dessa forma, é possível analisar as etapas da divisão celular, com o objetivo de identificar os efeitos tóxicos e as alterações cromossômicas ao longo do processo de divisão celular. Este teste é realizado em células meristemáticas de *Lactuca sativa*, *Vicia faba* (fava) e *Tradescantia* (lambari). Tem sido amplamente empregado e é rotineiramente utilizado para avaliar o potencial mutagênico de amostras ambientais (SILVA, 2004).

### 2.3.2 Lixiviação

Lixiviação é o processo de extração de uma substância presente em componentes sólidos por meio da sua dissolução num líquido. Os ensaios de lixiviação (Figura 21) são utilizados para determinar ou avaliar a estabilidade química dos resíduos, quando em contato com soluções aquosas, permitindo assim verificar o grau de imobilização de contaminantes. São utilizados tanto para fins científicos, quando se pretende determinar o comportamento de uma substância frente a fenômenos físico-químicos que ocorrem durante uma percolação, como para caracterizar a periculosidade de um resíduo, visando o controle de resíduos sólidos perigosos (VIJAY; SIHOLWALA, 2003).



Figura 21 Teste de lixiviação

Existem vários métodos de lixiviação de resíduos em uso no mundo, os quais simulam as condições que podem ser encontradas nos diferentes cenários de disposição existentes. Em um local de disposição bem gerenciado, o resíduo solidificado é colocado em determinadas profundidades em que se espera que a matriz mantenha sua integridade física. Entretanto, sob certas condições, um monolito pode ficar exposto à água com conseqüente degradação. O meio lixiviante pode ser água subterrânea ou água de chuva infiltrada. Esta água

presente no ambiente pode fluir com velocidade próxima de zero (condições estáticas) ou pode apresentar uma vazão baixa (condições dinâmicas). Portanto, os testes de lixiviação podem ser estáticos, sem troca do líquido lixiviante e com a realização de uma única extração ou dinâmicos, com trocas sucessivas do líquido lixiviante, ou seja, com a realização de duas ou mais extrações (VIJAY; SIHOLWALA, 2003).

Com a variedade de cenários de disposição existentes, um único teste de lixiviação não parece ser adequado para reproduzir as condições de campo. Idealmente, um resíduo deveria ser submetido a agentes lixiviantes semelhantes ao meio de disposição final, isto é, água de chuva, de superfície ou subterrânea presente no local. Na prática, isto é raramente possível pela falta de conhecimento destas condições, a priori (CHANG et al., 2001).

Os órgãos ambientais de cada país estabelecem testes de lixiviação com a finalidade de classificar os resíduos quanto à toxicidade e propõem recomendações e restrições quanto ao tipo de tratamento a ser empregado, quando necessário, visando à disposição final (CHANG et al., 2001).

No Brasil, não há uma regulamentação específica de testes de lixiviação para resíduos perigosos de diferentes classes. A norma NBR 10005 Lixiviação de Resíduos da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) é similar ao *Extraction Procedure Test* (EPT), da Agência de Proteção Ambiental dos EUA (EPA), que é de aplicação geral para qualquer tipo de resíduo, abordando um único cenário de disposição e não levam em consideração as características específicas do resíduo *in natura* e tratado.

Na avaliação da lixiviabilidade é feita uma comparação entre a concentração do contaminante no lixiviado e no resíduo bruto. Estes valores indicam a porção de resíduo liberada para o meio. Se o tempo de duração do ensaio é conhecido, então, é possível determinar a taxa de lixiviação do resíduo. O ensaio de lixiviação varia em função da temperatura, do tipo de solução

lixiviante, da relação resíduo/lixiviante, do número de extrações, da superfície específica do resíduo e do grau de agitação utilizado no ensaio (CHANG et al., 2001).

O processo de lixiviação é fundamental para avaliar a periculosidade do resíduo. Se as águas superficiais ou subterrâneas entram em contato com um material, cada um de seus constituintes se dissolve a uma taxa finita (ASAVAPISIT; CHOTLANG, 2004).

A especiação química de cátions nas águas é influenciada, principalmente, por fatores como pH, potencial de oxirredução (Ep), presença de cátions competidores, agentes complexantes orgânicos e inorgânicos, força iônica, etc. A combinação de processos químicos (complexação, precipitação etc) e físicos (sorção e dessorção) controla os mecanismos de fixação e mobilidade dos íons, alterando a qualidade das águas (CHANG et al., 2001).

O pH é um dos principais parâmetros que interferem nas reações de disponibilidade dos metais na água. De maneira geral, com baixos valores, os metais apresentam-se solúveis, enquanto em pH elevados são adsorvidos, complexados ou, ainda, precipitados, quando a concentração dos íons ultrapassa os valores do produto de solubilidade dos cátions (VIJAY; SIHOLWALA, 2003).

## **2.4 Tratamento**

Vários autores fizeram tentativas de estabilizar o lodo galvânico, fazendo com que sua lixiviação fosse amenizada e, conseqüentemente, sua toxicidade.

Borgo (2003) realizou a vitrificação do material a temperaturas de 1.200 °C e 1.400 °C, entretanto, os materiais apresentavam uma lixiviação de metais elevada.

Ponte (2000) diminuiu a quantidade de resíduos gerados em uma empresa de galvanização, promovendo um sistema diferenciado para lavagem das peças, a qual começava pelo banho mais contaminado (Figura 22, à direita), seguindo para banhos menos contaminados, diminuindo, dessa forma, o efeito de arraste.



Figura 22 Sistema de banhos proposto por Ponte (2000)  
(As setas indicam o sentido do fluxo de água nos banhos)

## 2.5 Recuperação

Smith e Foreman (1997) propuseram alguns processos de eletrorecuperação e eletrodialise para a recuperação e a reciclagem de metais da lavagem da solução de chapeamento de galvanoplastia. Aproximadamente 70% do estanho e 90% do Zn foram recuperados por ambos os processos.

Siebenhofer e Schweiger (1997) estudaram a recuperação do Zn a partir da poeira de fundição. O metal era evaporado, reoxidado, precipitado e refinado hidro/eletroquimicamente. O processo, apesar de caro, gerou uma recuperação que variou entre 85% a 91%

Geutskens e Prengaman (1990) desenvolveram um processo de lixiviação sob pressão da poeira de Zn proveniente do alto forno. A lixiviação do Zn foi realizada utilizando-se um licor de ácido clorídrico em dois estágios, sendo o primeiro atmosférico e o segundo sob pressão (autoclave). A melhor condição obtida foi em pH de 2,8, à temperatura de 130 °C, durante 2,5 horas, obtendo-se mais de 98% de eficiência no segundo estágio do processo.

Paiva et al. (2002) estudaram a recuperação do Zn de poeiras de fornos elétricos a arco por diversos tipos de lixiviação alcalina, empregando hidróxido de sódio como o agente alcalinizante. O melhor resultado foi obtido utilizando-se NaOH 6 mol L<sup>-1</sup>, à temperatura de 90 °C, durante 4 horas, na qual se obteve uma recuperação de 74% de Zn.

Existem metodologias de estabilização, em que o LG é coprocessado com outros materiais, diminuindo sua toxicidade. No entanto, ainda existe a necessidade de desenvolver uma tecnologia economicamente viável, em que o LG, além de perder suas características tóxicas, gere receitas para as empresas onde é produzido.

## 2.6 Reutilização

Tendo em vista o grande problema associado ao LG e à quantidade gerada, existe a necessidade de um fim adequado para esse resíduo. Dessa forma, vários trabalhos baseiam-se na reutilização do LG.

Besegio, Villanova e Bergman (2007) produziram material cerâmico com alta resistência utilizando diferentes concentrações de LG e argila, podendo ser empregado na construção civil. Mas, o aumento da porcentagem de LG com relação à porcentagem de argila provocou um escurecimento dos tijolos e uma consequente perda de valor no mercado.

Nascimento (2006) utilizou o lodo galvânico para produção/síntese de material cerâmico de pouca lixiviação, ao misturar partes de lodo galvânico com areia.

Santos, Costa e Ramos (2009) utilizaram o lodo como ativador da vulcanização da borracha. No processo de vulcanização da borracha é utilizado o óxido de Zn ( $ZnO$ ), também presente no lodo galvânico. Dessa forma, poderia o LG ser um promissor catalisador de baixo custo para a vulcanização da borracha. No entanto, o aumento da quantidade de resíduo galvânico com relação ao óxido de Zn padrão ocasionou um aumento da energia de ativação para o processo, como o demonstrado no Gráfico 1.

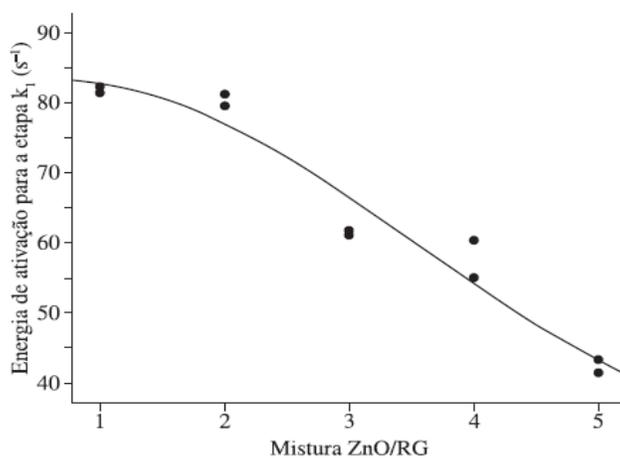


Gráfico 1 Energia de ativação da vulcanização da borracha para diferentes relações de óxido de Zn (ZnO) e lodo galvânico (RG). Adaptado de Santos, Costa e Ramos (2009)

A patente PI 8301512 de 24/03/1983 trata de um processo de recuperação de metal a partir de soluções empregadas em eletro galvanização e galvanização por imersão (LANCY; STEVENS; SASSAMAN, 1983). Esse procedimento recupera os metais em seu estágio de oxidação igual a zero a partir da adição de alumínio e a passagem de uma corrente elétrica para a criação de uma diferença de potencial. O processo obteve resultados bastante promissores, com índices de recuperação de 97,8% (medida com base na massa de material recuperado e a massa do eletrodo original), no entanto, o processo durava de 9 a 15 horas, sendo demorado e bastante oneroso.

## 2.7 Quimiometria

Quimiometria é a área que aplica modelos matemáticos e estatísticos a dados de origem química. Como citado por Kowalski e Seasholtz (1991, p. 130), "as ferramentas quimiométricas são veículos que podem auxiliar os químicos a se moverem mais eficientemente na direção do maior conhecimento".

Muita ênfase tem sido dada aos sistemas multivariados, nos quais se podem medir muitas variáveis simultaneamente, ao se analisar uma amostra qualquer. Nesses sistemas, a conversão da resposta instrumental no dado químico de interesse requer a utilização de técnicas de estatística multivariada, álgebra matricial e análise numérica. Essas técnicas constituem, no momento, a melhor alternativa para a interpretação de dados e para a aquisição do máximo de informação sobre o sistema

Muitos dos algoritmos clássicos de processamento de sinal recorrem, de uma ou de outra forma, a métodos de descorrelação de dados. As vantagens de tais técnicas baseiam-se num princípio relativamente simples: ao descorrelacionar os dados, eliminar-se-á parte da informação redundante em cada dimensão. Os benefícios resultantes são vários: os dados podem ser descritos de uma forma mais concisa, certas características escondidas dos dados podem aparecer depois de transformadas e a distribuição dos dados pode ser representada (aproximadamente) pelas densidades individuais de cada dimensão. Porventura, um dos métodos mais utilizados para a descorrelação de dados é aquele denominado análise de componentes principais (PCA) (FERREIRA et al., 1999).

### **2.7.1 Análise de componentes principais (PCA)**

O objetivo da análise de componentes principais (PCA) é encontrar uma transformação mais representativa e, geralmente, mais compacta das observações. O método de PCA transforma um vetor aleatório  $x \in \mathbb{R}^m$  em outro vetor  $y \in \mathbb{R}^n$  (para  $n \leq m$ ), projetando  $x$  nas  $n$  direções ortogonais de maior variância - as componentes principais. Estas componentes são individualmente responsáveis pela variância das observações e, nesse sentido, representam-nas

mais claramente. Geralmente, grande parte da variância dos dados é explicada por um número reduzido de componentes, sendo possível descartar as restantes sem grande perda de informação (FERREIRA et al., 1999).

Em síntese, a PCA tenta resumir as variáveis originais em poucas novas variáveis, calcular novas variáveis a partir da combinação das variáveis originais. As primeiras novas variáveis calculadas contêm a maior parte da informação e a redução da quantidade de variáveis necessárias para explicar o sistema. Tal redução é vantajosa para compressão, visualização dos dados e redução do cálculo necessário em fases de processamento posteriores, entre outros fatores.

### **2.7.1 Análise de agrupamentos hierárquicos (HCA)**

A HCA interliga amostras com base em suas distâncias em um espaço n-dimensional gerado pelas n-variáveis avaliadas. Ela compara a semelhança entre as amostras conforme sua distância espacial. Supõe, basicamente, que quanto menor a distância entre as amostras, maior a semelhança entre elas (FERREIRA et al., 1999).

Na maioria das vezes, o resultado é apresentado na forma de dendrograma. Na Figura 23 observa-se uma dispersão em duas dimensões de quatro amostras e o dendrograma correspondente ao sistema.

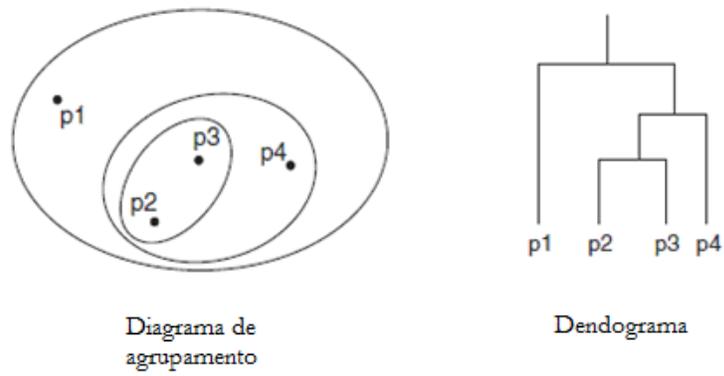


Figura 23 Construção de um dendrograma a partir de um sistema de dispersão em duas dimensões

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material

A amostra de lodo galvânico foi cedida pela empresa A, mostrada na Figura 24, situada em Minas Gerais, Brasil.



Figura 24 Imagem da cidade do interior de Minas Gerais, com destaque para a empresa onde o material foi gerado



Figura 25 Imagem da empresa onde o material foi gerado

Na Figura 25 observa-se a disposição inadequada de materiais (céu aberto) e o rio que ladeia a empresa. A possibilidade de um desastre ambiental é eminente.

### **3.2 Caracterização da amostra**

#### **3.2.1 Composição química**

A composição química do LG foi determinada por espectroscopia de fluorescência de raios x por energia dispersiva (EDX). As análises de EDX foram realizadas utilizando-se um equipamento Shimadzu série EDX-800. O gerador de raios X, com tubo de ródio (Rh), foi operado com uma tensão de 50 kV, corrente de 20 mA, tamanho do colimador de 10 mm de diâmetro, sem

filtros primários e com ar de arrefecimento. A câmara da amostra foi acondicionada a vácuo e o detector foi resfriado a  $-174\text{ }^{\circ}\text{C}$ , usando  $\text{N}_2$  líquido.

A análise foi realizada no Centro de Monitoramento e Pesquisa da Qualidade de Combustíveis, Petróleo e Derivados – CEMPEQC, na Universidade Estadual Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, Araraquara, São Paulo.

### **3.2.2 Análise térmica**

Para a determinação da estabilidade térmica, a amostra foi submetida à análise térmica. O material foi aquecido numa faixa de temperatura situada entre  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de  $\text{N}_2$  e de  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $1.100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sob fluxo de ar sintético, sob taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ . As análises foram realizadas em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH, do Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ) da Universidade Federal de Lavras.

### **3.2.3 Difração de raios X**

As análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas em um aparelho 60 Faxitron HP, modelo 43855AX, com intensidade de radiação de 35 KV, 25 mA de corrente e angulação de 4 a  $100^{\circ} 2\theta$  a uma taxa de  $0,01^{\circ} 2\theta\text{ s}^{-1}$  e tempo de permanência do detector de  $0,5\text{ s }^{\circ}2\theta^{-1}$ . As análises foram realizadas no Departamento de Ciência do Solo da Universidade Federal de Lavras. Os gráficos foram interpretados utilizando-se os softwares Mercury® e Crystallographica®.

### **3.2.4 Titulação dos sítios básicos da amostra**

Para a determinação dos sítios básicos totais presentes no LG, pesou-se 0,1 g do material, colocando-se em contato com 20 mL de ácido clorídrico ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), a 100 rpm por 1 hora. Após esse tempo, a solução foi filtrada e titulada com solução de hidróxido de sódio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), previamente padronizada com biftalato ácido de potássio ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ), na presença de fenolftaleína. O mesmo procedimento foi realizado para a determinação da basicidade do material. No entanto, utilizou-se água Tipo 1 (resistividade elétrica maior que  $10 \text{ M ohm cm}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) em contato com o material, por 1 hora, a 100 rpm.

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Gestão de Resíduos Químicos (LGRQ) da Universidade Federal de Lavras.

### **3.2.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras sólidas foram caracterizadas por meio da espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), utilizando-se pastilha de KBr (300 mg de KBr para 3 mg de amostra) com faixa de varredura compreendida entre  $4.000$  e  $400 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

As análises de FTIR das amostras líquidas foram realizadas utilizando-se a reflectância atenuada (ATR), adicionando-se duas gotas da amostra, previamente homogeneizada, sobre a superfície do cristal reflectante na faixa espectral de  $400$  a  $4.000 \text{ cm}^{-1}$  e resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

As análises foram realizadas no CAPQ da Universidade Federal de Lavras, utilizando-se o equipamento Digilab Excalibul, série FTS 3000.

### **3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A morfologia superficial dos materiais foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), em um aparelho LEO EVO 40XVP, da marca Carl Zeiss SMT, empregando tensão de 25 kV. As amostras foram montadas sobre uma plataforma de alumínio, usando fita de carbono dupla face, sendo, em seguida, cobertas com uma fina camada de ouro em evaporador (Balzers SCD 050). As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura, no Departamento de Fitopatologia da Universidade Federal de Lavras.

### **3.3 Toxicidade**

Para se analisar a toxicidade do LG, o material foi submetido a testes de lixiviação e a testes com bioindicadores.

#### **3.3.1 Lixiviação**

O LG foi submetido a diversas metodologias de lixiviação e as soluções resultantes das filtragens, usando papel de filtro de 0,45 mm de diâmetro de poros, foram submetidas à análise de espectrometria de absorção atômica. Os elementos (Fe, Zn, Mn, Cr e Cu) foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento Spectra AA 110 Varian. As análises foram realizadas no Laboratório de Análise Foliar, no Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras.

Para a realização das metodologias de lixiviação foram seguidos os procedimentos referentes a cada normativa.

### **3.3.1.1 Liviação de resíduos - ABNT (NBR 10.005, 1987)**

Pesaram-se 1,000 g de LG, mantendo-se o pH em 5, utilizando-se ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , por 24 horas de contato sob agitação do tipo “jar test”, em uma proporção de solvente de 16:1. Após o tempo de contato, a solução foi filtrada em papel de filtro com membrana com poros de 0,45 mm. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

### **3.3.1.2 TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*)**

Pesou-se 1,000 g de LG, mantendo-se o pH em 2,88, utilizando-se ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , durante 18 horas de contato, a 30 rpm, com uma razão de solvente de 20:1. Após o tempo de contato, a solução foi filtrada em papel de filtro com membrana com poros de 0,45 mm. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

### **3.3.1.3 ASTM (*American Society for Testing and Materials*)**

Pesou-se 1,000 de LG, mantendo-se o  $\text{pH} < 5$ , utilizando-se ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , por 18 horas de contato, sob agitação do tipo “jar test”, em uma proporção de solvente de 20:1. Após o tempo de contato, a solução foi filtrada em papel de filtro com membrana com poros de 0,45 mm. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

#### **3.3.1.4 XP X 31-210 (*Essai de Lixiviation*)**

Pesou-se 1,000 de LG, colocando-se em contato com água deionizada em uma proporção de solvente de 10:1. Após 8 horas de contato sob agitação a 100 rpm, filtrou-se em papel de filtro com membrana com poros de 0,45 mm. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian. O procedimento foi repetido mais de três vezes com o material retido no papel de filtro.

#### **3.3.1.5 MEP (*Multiple Extraction Procedure*)**

Pesou-se 1,000 de LG, colocando-se em contato com água deionizada mantendo-se em  $\text{pH} < 5$ , utilizando-se uma solução de ácido acético ( $\text{H}_3\text{CCOOH}$ )  $2 \text{ mol L}^{-1}$ , em uma proporção de solvente de 16:1 e, após 24 horas, filtrou-se em papel de filtro com membrana com poros de 0,45 mm.

Após esse procedimento, o material retido no papel de filtro foi lavado com uma solução de 1% de ácido sulfúrico e 1% de ácido nítrico em  $\text{pH} 3$ , até atingir uma proporção de solvente de 20:1. O procedimento foi repetido sete vezes com o material retido no papel de filtro. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

### **3.3.2 Fitotoxicidade**

Os experimentos para a determinação da fitotoxicidade foram realizados no laboratório de Genética e Melhoramento de Plantas, no Departamento de Biologia da Universidade Federal de Lavras.

### 3.3.2.1 Sementes

As sementes utilizadas para os testes bioindicadores foram da espécie *Lactuca sativa* ( $2n=2x=18$ ), da variedade crespa Grand Rapids TBR, comercializada pela ISLA® PAK, do lote 28371A.

### 3.3.2.2 Preparo das soluções de Lodo Galvânico/Solo

Para a realização dos testes de germinação, primeiramente, foram preparadas soluções que simulassem a absorção do lodo galvânico pelo solo. Para tanto, o procedimento empregado foi adaptado de Andrade, Davide e Gedraite (2010).

A metodologia consistia da pesagem de diferentes relações de solo e lodo galvânico, totalizando 3 g de material. O solo utilizado no experimento foi coletado numa área de preservação ambiental situada no campus da Universidade Federal de Lavras (UFLA). O solo foi amostrado à profundidade de 10 cm da camada superior do solo, para evitar a coleta de folhas, brotos e raízes. As coletas foram realizadas em três pontos distintos, em um raio de 100 m e as amostras coletadas foram homogeneizadas e peneiradas, selecionando-se a fração entre 30 e 60 mesh, para a realização dos experimentos.

As diferentes proporções de solo e lodo galvânico (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 100% de LG) em relação ao solo foram colocados em contato com 50 mL de solução de  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$ , durante 12 horas, sob agitação de 100 rpm e 12 horas de repouso. Após esse procedimento, a solução resultante foi, então, filtrada em papel de filtro, com diâmetro de poros de 0,45 mm. O  $\text{CaCl}_2$  0,01 mol  $\text{L}^{-1}$  foi utilizado para manter a força iônica naturalmente presente no solo.

### 3.3.2.3 Testes de germinação

As sementes foram dispostas sob papel de germinação em uma placa de Petri de 90 mm. Foram utilizadas 30 sementes aparentemente sadias em cada placa e dispostas de forma aleatória. Os testes foram realizados em estufa escura, a 24 °C e em triplicata.

A cada uma das placas de Petri foram adicionados 7 mL da solução LG/solo. A quantidade de sementes germinadas foi medida nos tempos de 8, 16, 24, 32, 40 e 48 horas de exposição. A inibição da germinação causada pelas diferentes relações de LG/solo foi comparada com o controle (0%). Foram consideradas como germinadas as sementes que apresentavam protrusão da radícula através do pericarpo.

O sobrenadante de cada tratamento (0%, 5%, 15%,...100%) foi submetido a análises de pH e concentração dos metais. Os elementos foram quantificados pela técnica de absorção atômica, em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

A montagem do experimento e a disposição das sementes na placa de Petri são mostradas nas Figuras 26 e 27.



Figura 26 Montagem do experimento de germinação



Figura 27 Sementes de *Lactuca sativa*, durante os experimentos de germinação

#### 3.3.2.4 Análises citogenéticas

Para o restante dos testes foram escolhidos os pontos de 0% (controle), 15% e 50%, de forma a melhor explicar todo o intervalo.

A montagem dos experimentos foi similar ao demonstrado no item 3.3.2.3, “Testes de germinação”. Após 48 horas de exposição, foram coletadas raízes por volta de 0,5 cm de comprimento, colocadas em solução fixadora de etanol (99,8%) e ácido acético glacial (3:1 v/v) e mantidas, a 4 °C, durante 24 horas, para promover a fixação.

Após esse procedimento, as sementes foram lavadas duas vezes, em água destilada. Depois das lavagens, as raízes foram imersas em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de reagente de Schiff (pararosanilina 1% em metabissulfato de sódio 4% em ácido clorídrico 0,25 mol L<sup>-1</sup>), durante 12 minutos, a 60 °C. Esse procedimento foi realizado para romper as paredes celulares, fazer a hidrólise e promover a coração. Lavou-se por mais duas vezes, utilizando-se água destilada a 4 °C, para interromper o processo de hidrólise e remover o HCl e o excesso de reagente de Schiff.

Após esse procedimento, foram coletados os meristemas das raízes. As lâminas para microscopia foram feitas a partir da técnica de esmagamento. As lâminas foram observadas em microscópio óptico Olympus, modelo CX41.

### **3.4 Tratamento e recuperação**

#### **3.4.1 Abertura da amostra**

Foram avaliados seis diferentes tipos de abertura, em triplicata (com água régia, nitroperclórica, sulfúrica, ultrassônica, fluorídrica e triácida), para analisar qual abertura seria a melhor para o LG.

Para análise da eficiência da abertura, o papel de filtro com diâmetro de poros de 0,45 mm, utilizado nas filtrações, era pesado antes e depois da filtragem, e a quantidade retida no papel era considerada como material insolúvel para aquelas condições. Os elementos (Fe, Zn, Mn, Cr e Cu) foram quantificados pela técnica de absorção atômica em um equipamento de Spectra AA 110 Varian.

##### **3.4.1.1 Água-régia**

Pesou-se cerca de 1,000 g do material em balão de fundo chato, de 125 mL de capacidade e adicionaram-se 3 mL de água, a fim de formar uma pasta (BERROW; STEIN, 1983). Adicionaram-se, em seguida, 9 mL de ácido clorídrico concentrado e 3 mL de ácido nítrico concentrado. Deixou-se a mistura em ebulição branda sob refluxo por duas horas. Após o resfriamento, o condensador de refluxo foi lavado com 30 mL de água. Filtrou-se a solução para balão volumétrico de 25 mL e lavaram-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido nítrico 2 mol L<sup>-1</sup> pré-aquecido (em torno de 50 °C). Deixou-se esfriar e diluiu-se até a marca (menisco) do balão com ácido nítrico 2 mol L<sup>-1</sup>.

### 3.4.1.2 Nitroperclórica

Pesou-se cerca de 1,000 g do material em balão de fundo chato de 125 mL de capacidade. Adicionaram-se, em seguida, 8 mL de ácido nítrico 67% e, após conectar o balão a um condensador de refluxo, deixou-se a mistura em ebulição branda, até não ser observada a evolução de  $\text{NO}_2$  (assegurando-se, dessa forma, que toda a matéria orgânica havia sido eliminada). Adicionaram-se à solução 4 mL de ácido perclórico 72%. A mistura foi levada à ebulição em manta de aquecimento. Após resfriamento, filtrou-se a solução (com papel de filtro previamente lavado com ácido nítrico) para balão volumétrico de 25 mL e lavou-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido nítrico 10% v/v, que foi usado também para completar o volume até a marca do balão (SCOTT, 1978).

### 3.4.1.3 Sulfúrica

Pesou-se cerca de 1,000 g do material em balão de fundo chato de 125 mL de capacidade. Adicionaram-se, em seguida, 12 mL de solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9 mol  $\text{L}^{-1}$  e, após conectar o condensador de refluxo, levou-se a mistura à ebulição, em manta de aquecimento, por duas horas. Após resfriamento, filtrou-se a solução para um balão volumétrico de 25 mL e lavaram-se o papel de filtro e o resíduo com alguns mililitros de ácido sulfúrico 10% (v/v), que foi usado também para se completar o volume até o menisco do balão (EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA - EMBRAPA, 1979).

#### **3.4.1.4 Ultra-sônica**

Pesou-se 1,000 g do material, adicionaram-se 20 mL de água deionizada e realizou-se a abertura usando vibrações ultrassônicas por 1 hora. O aparelho utilizado foi um Unique Sonic Clean. Depois de realizada a abertura, o material foi filtrado em papel de filtro de 0,45 mm de diâmetro de poros e o filtrado recebido em balão volumétrico de 50 mL e o seu volume foi ajustado até o menisco.

#### **3.4.1.5 Fluorídrica**

Pesou-se cerca de 1,000 g do material em béquer de polipropileno de 125 mL de capacidade. Adicionaram-se, em seguida, 15 mL de solução de HF P.A. 35,1% ( $20,77 \text{ mol L}^{-1}$ ). O material foi vedado utilizando-se papel filme de PVC para evitar a evolução de gases e mantido sob agitação, de 150 rpm, durante 2 horas. Após esse tempo, o material foi filtrado em papel de filtro de 0,45 mm de diâmetro de poros e recolhido em um recipiente plástico, no qual foi diluído 200 vezes, para que fosse alcançada uma concentração segura (informações contidas na ficha sobre segurança de produtos químicos do HF fornecida pelo fabricante) de HF (inferior a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para procedimentos em vidraria. Depois de diluída, a solução teve seu volume ajustado em balão volumétrico de 1.000 mL (LANGMYHR; PAUS, 1968).

#### **3.4.1.6 Tri-ácida**

Pesou-se cerca de 1,000 g do material em béquer de polipropileno de 125 mL de capacidade. Adicionaram-se, em seguida, 5 mL de solução de HF P.A. 35,1% ( $20,77 \text{ mol L}^{-1}$ ), 3 mL de ácido nítrico 67% e 3 mL de ácido

perclórico 72%. O material foi vedado utilizando-se papel filme de PVC para evitar a evolução de gases e mantido sob agitação, de 150 rpm, durante 2 horas. Após esse tempo, o material foi filtrado em papel de filtro de 0,45 mm de diâmetro de poros e recolhido em um recipiente plástico, no qual foi diluído 100 vezes, para que fosse alcançada uma concentração segura (informações contidas na ficha sobre segurança de produtos químicos do HF fornecida pelo fabricante) de HF (inferior a  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) para procedimentos em vidraria. Depois de diluída, a solução teve seu volume ajustado em balão volumétrico de 1.000 mL (LECHLER; ROY; LEININGER, 1980; LIM; JACKSON, 1982).

### **3.4.2 Precipitação seletiva e recuperação dos componentes**

Para realizarem-se as metodologias de tratamento e recuperação do LG, o material, inicialmente, foi submetido a uma abertura utilizando o ataque triácido. Para tanto, 10 g de LG foram colocados sob agitação mecânica, com 110 mL de solução triácida, durante 2 horas. Após esse procedimento, a solução foi filtrada e a parte insolúvel foi seca em estufa e seu peso anotado para medir-se a eficiência da abertura. Após essa abertura, a parte solúvel do material passou por diversos procedimentos, os quais são mostrados na Figura 28.

Depois da abertura com o ataque triácido, o pH da solução foi ajustado para pH 8, utilizando-se NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$ . Com o ajuste do pH 8, houve a formação do precipitado “1” e um sobrenadante “2”. Ao precipitado “1” foi adicionado NaOH  $3 \text{ mol L}^{-1}$  até pH 12, ocorrendo a formação de um precipitado “1.1” e um sobrenadante “1.2”. Ao sobrenadante “1.2” foi adicionado  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%) a quente, para promover a formação de cromato de potássio. As quantidades de cromato ( $\text{CrO}_4^-$ ) e Mn ( $\text{Mn}^{+2}$ ) presentes em solução foram medidas pela técnica de absorção atômica.

À solução “2” foi adicionada a solução de tioacetamida 3% a quente, como um gerador de sulfeto ( $S^{2-}$ ), ocorrendo a formação de um precipitado (ZnS) (precitado 2.1) e um sobrenadante (sobrenadante 2.2). Ao precipitado 2.1 foi adicionado  $H_2O_2$  (30%) a quente para promover a conversão do ZnS para  $ZnSO_4$ .

Ao sobrenadante 2.2 foram realizados dois testes para verificar a presença de Cu. Primeiramente, adicionou-se  $NH_4OH$   $3 \text{ mol L}^{-1}$  para promover a formação do complexo tetramincobre (II). A concentração final de Cu foi determinada por espectroscopia de absorção atômica. Os sólidos das etapas 1, 1.1 e 2.1 foram caracterizados por XRD.

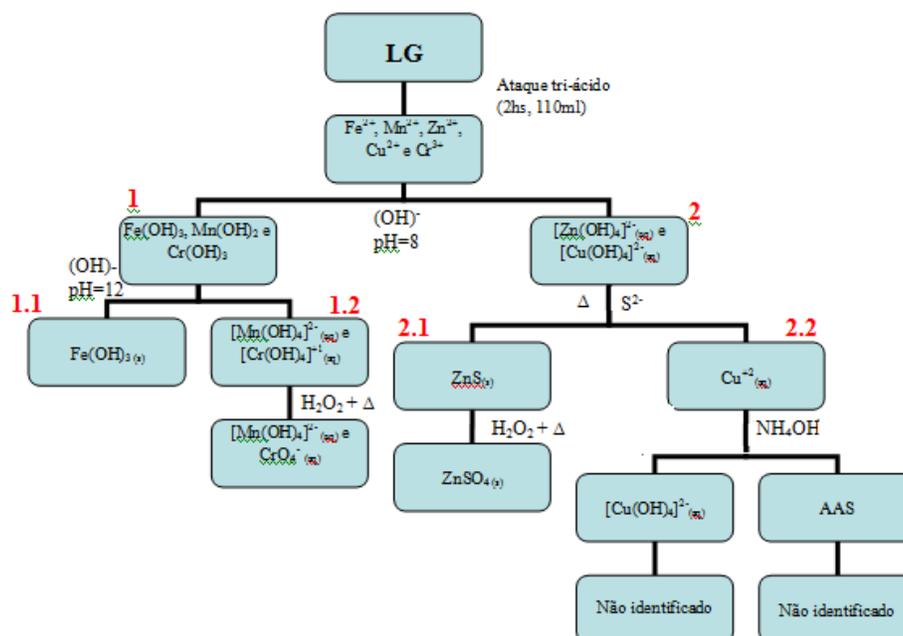


Figura 28 Fluxograma do tratamento e recuperação do LG

A solução de  $ZnSO_4$  foi utilizada nos demais testes de galvanização de materiais, para testar a possibilidade de reintrodução dessa solução ao processo.

### 3.5 Reutilização

Para analisar a possibilidade da reintrodução da solução de  $ZnSO_4$  no processo de galvanização foram realizados ensaios de galvanização com a solução recuperada e com uma solução sintética. A solução recuperada é chamada de solução 2.1 do item 3.4.2. A solução sintética foi preparada seguindo as indicações para confecção de bijuterias galvanizadas da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, a CETESB (2005).

A solução sintética foi preparada com  $150 \text{ g L}^{-1}$  de  $ZnSO_4$  e  $40 \text{ g L}^{-1}$  de  $ZnCl_2$ . Tanto a solução sintética quanto a solução recuperada tiveram seu pH ajustado para 5,6-5,8.

Realizou-se a galvanização de pregos de aço ABNT 1030 (C=0,3%, Mn=0,8-0,9%, P=0,03% e S=0,05%), aplicando-se uma fonte de energia de 12 volts e uma corrente de 4 a 6 amperes, durante 5 segundos, utilizando cada uma das soluções (recuperada e sintética). O esquema do experimento é mostrado na Figura 29. A quantidade de Zn depositada em cada prego foi medida pesando-se antes e após a galvanização.

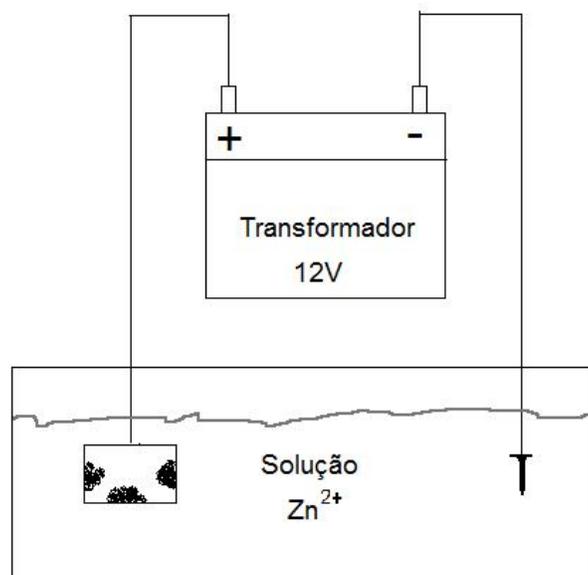


Figura 29 Esquema do sistema de galvanização utilizado

### 3.5.1 Testes de corrosão do produto galvanizado

Para verificar a eficiência do processo de galvanização a partir da solução recuperada, fez-se um experimento qualitativo em que dois pregos, um galvanizado a partir da solução recuperada e outro não-galvanizado, foram colocados em um papel embebido com uma solução contendo 10% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% e  $30 \text{ g L}^{-1}$  de NaCl (concentração salina marinha).

### 3.5.2 Testes de corrosão da camada de proteção dos produtos obtidos

Para comparar a eficácia dos processos de galvanização utilizando a solução recuperada, uma solução sintética e um prego não galvanizado foram preparados com  $1.000 \text{ mL}$  de  $\text{HCl}$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e colocados em contato com os

pregos sem galvanização (controle), galvanizado a partir da solução recuperada (GR) e galvanizado a partir da solução sintética (GS), sob agitação do tipo *jar-test*. O experimento foi realizado em triplicata e é mostrado na Figura 30.



Figura 30 Teste de corrosão com pregos sem galvanização (controle), galvanizado a partir da solução recuperada (GR) e galvanizado a partir da solução sintética (GS)

A perda de massa foi medida por meio da pesagem dos pregos nos tempos de 1 e 2 horas de exposição.

### 3.6 Software de análises quimiométricas

A versão do software livre Octave® utilizada foi a 3.2.2, obtida em <http://www.gnu.org/software/octave/download.html>.

Na análise HCA foi utilizada a distância euclidiana para agrupamento das amostras, utilizando-se a fórmula:  $\|a - b\|_2 = \sqrt{\sum_i (a_i - b_i)^2}$ . A forma de agrupamento entre os pontos foi do tipo *average*, que realiza ligação entre os pontos, levando em consideração a interação com o grupo.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Caracterização do material**

O LG utilizado nesta pesquisa apresentava coloração marrom-escuro, pó fino, pH básico 12-13 e não apresentava cheiro e unidade. O material foi peneirado em peneira de 9,5 mm para homogeneização, não restando resíduos grosseiros na peneira. A fim de se conhecer melhor a composição, a estrutura e a morfologia do LG, foram empregadas técnicas para caracterizá-lo.

#### **4.1.1 Composição química**

Foi realizada uma análise de fluorescência de raios X por energia dispersiva (ED-XRF). A concentração de cada um dos elementos foi estimada pelas das intensidades dos raios X característicos emitidos ( $\kappa\alpha$  e  $\kappa\beta$ ) e os espectros são mostrados no Anexo I.

A partir da área obtida para as emissões  $\kappa\alpha$  e  $\kappa\beta$  foi medida a concentração dos elementos. Os resultados com as porcentagens referentes a cada elemento são mostrados na Tabela 3.

Pela análise da Tabela 3 percebe-se que o LG era composto por metais pesados, principalmente Fe, Zn e Mn. A presença de alguns metais menos comuns, como escândio e o actínio, pode ser explicada pelo uso desses metais em ligas metálicas ou, mesmo, da contaminação dos minérios de Fe e Zn por esses metais. A presença de Cu e Cr é significativa e ocorre pelo uso desses metais em banhos específicos.

Tabela 3 Teor de metais no LG

Metal	% na amostra
Fe	64,691
Zn	18,916
Mn	7,342
Ca	3,648
K	3,422
Ac	0,747
Cr	0,680
Cu	0,291
Sc	0,263
Total	100

#### 4.1.2 Análise térmica

As medidas de termogravimetria/análise térmica diferencial (TG/DTA) foram tomadas, a fim de se avaliar a estabilidade térmica do LG. Os resultados se encontram no Gráfico 2, em que a curva superior representa a TG e a inferior, a DTA.

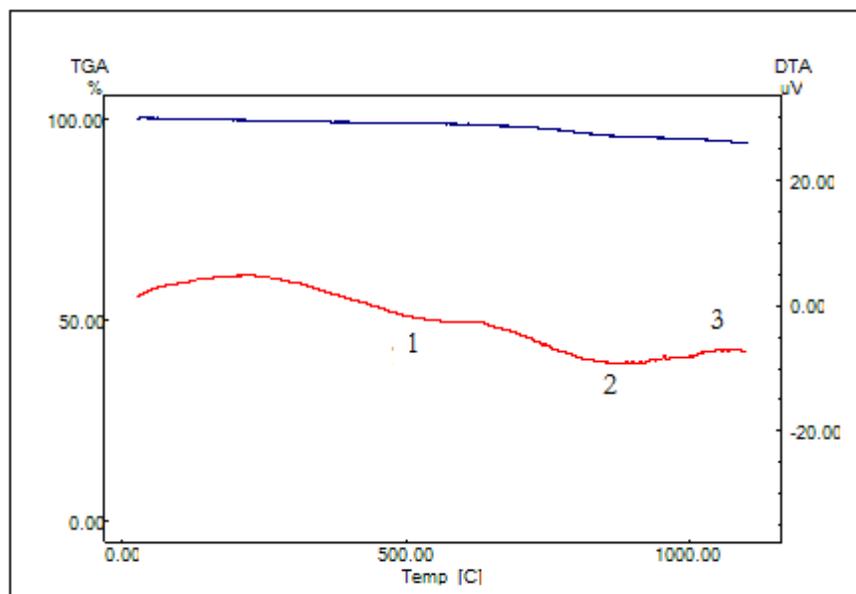


Gráfico 2 Análise térmica do LG: TG (-) e DTA (-)

Conforme observado, o LG pode ser considerado um material com elevada estabilidade e um teor de cinzas bastante elevado, em torno de 93%.

O pico endotérmico (1) entre 450 °C e 550 °C pode estar associado ao processo de perda de carbono inorgânico volátil, presente em carbonatos. O pico endotérmico (2) entre 700 °C e 800 °C pode estar associado ao processo de desidroxilação dos óxidos presentes no LG, como o FeOOH ou o MnOH<sub>2</sub>. O pico exotérmico (3) situado entre 1.000 °C e 1.100 °C pode ser explicado pela ruptura da estrutura cristalina dos compostos presentes no LG, aumentando a entropia (grau de desordem do sistema), sendo, dessa forma, favorável termodinamicamente e liberando energia.

### 4.1.3 Difração de raios X (XRD)

A fim de se verificar as fases e os compostos presentes no LG, foram realizadas análises por difração de raios X. Os resultados da análise de XRD são mostrados no Gráfico 3.

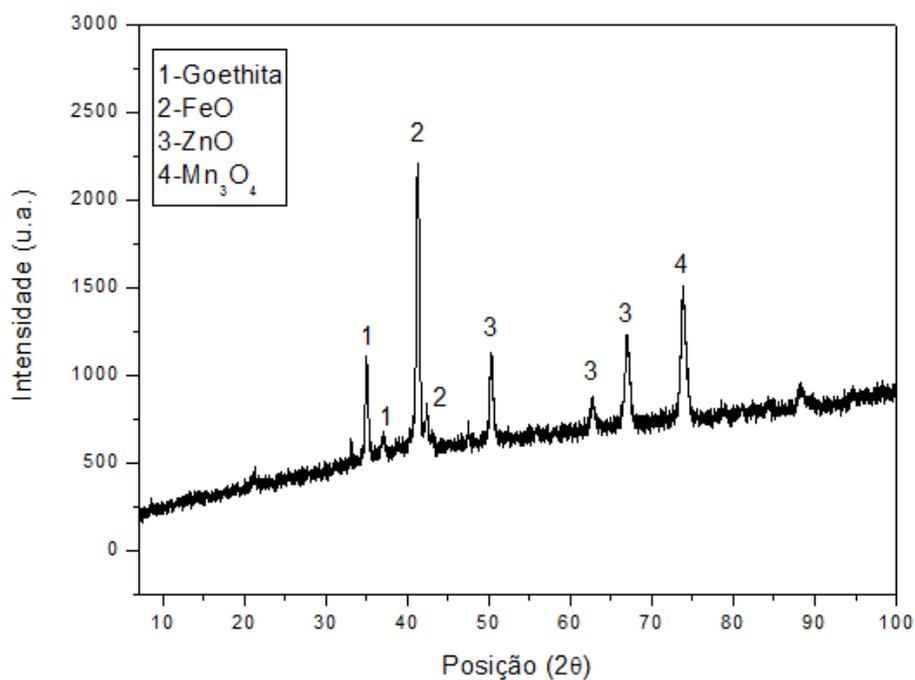


Gráfico 3 Difratoograma de raios X do LG

O Gráfico 3 evidencia a presença de óxidos metálicos no material, principalmente de Zn, Fe e Mn, percebendo-se a presença de znicita (ZnO), wuestita (FeO), goethita ( $\alpha$ -FeOOH) e óxido de Mn ( $Mn_3O_4$ ).

#### 4.1.4 Determinação dos sítios básicos

Foram determinados os sítios básicos totais e a basicidade do material para avaliar se as características básicas do material estavam disponíveis para reações que acontecem naturalmente quando o material está exposto às intempéries, como a chuva ácida. Na Tabela 4 mostram-se os resultados de basicidade para o LG.

Tabela 4 Basicidade do LG

Método	[OH <sup>-</sup> ]
Basicidade do material	0,631 $\mu\text{mol g}^{-1}$
Sítios básicos totais	15,6 $\text{mmol g}^{-1}$

Pela análise da Tabela 4 observa-se que a basicidade do material não está relacionada à presença direta de OH<sup>-</sup> no material e sim a compostos que apresentem características básicas, como os óxidos metálicos identificados pela análise de XRD.

A basicidade do material está relacionada à presença de óxidos metálicos (FeO, ZnO e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), uma vez que a basicidade encontrada com a água Tipo 1, em que foi avaliada apenas a basicidade do material, foi bem inferior à do método mais drástico, que utiliza HCl, em que se avaliam todos os compostos passíveis de reagirem com ácido.

Esta característica confere ao resíduo um alto potencial de lixiviação dos metais pesados, pois pode ser solubilizado com águas levemente ácidas, muito comuns em grandes centros, onde existe uma alta concentração de compostos sulfurados e nitrosos, que diminuem o pH da água.

#### 4.1.5 Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A fim de se analisar a composição química e fazer a elucidação da forma como estão ligados foi realizada uma análise de espectroscopia vibracional na região do infravermelho. O espectro obtido para o LG é mostrado no Gráfico 4.

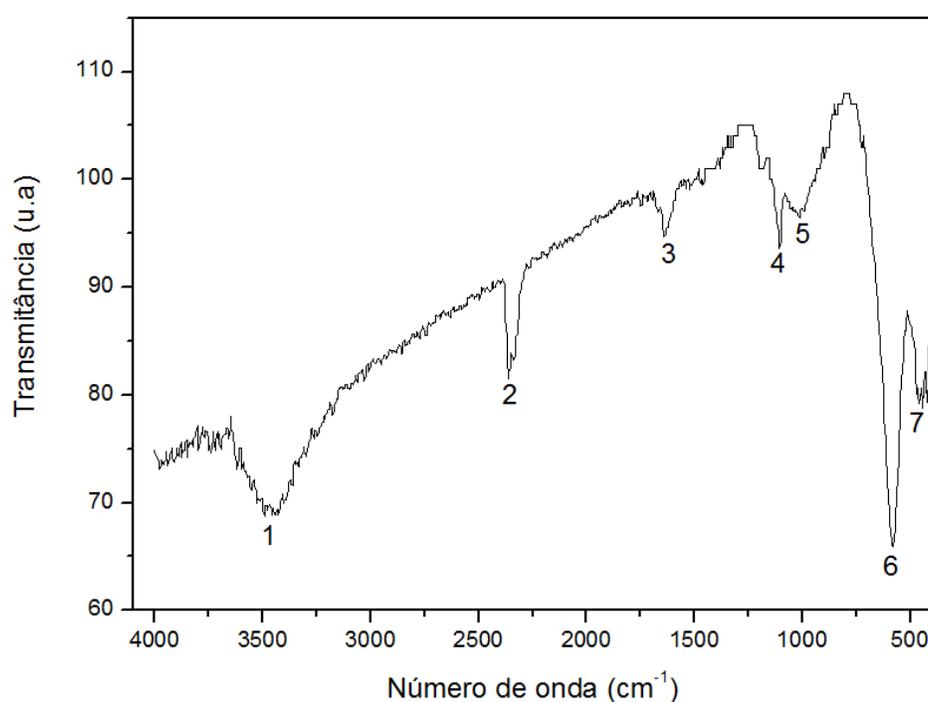


Gráfico 4 Espectro de absorção na região do infravermelho do LG

No Gráfico 4 observa-se uma banda (1) entre  $3.200 \text{ cm}^{-1}$  e  $3.600 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento O-H. Observam-se também bandas referentes à água (2) e ao  $\text{CO}_2$  (3), em  $1.530$  e  $2.400 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, a formação de uma banda (5) entre  $1.300 \text{ cm}^{-1}$  e  $1.100 \text{ cm}^{-1}$ , referente a sulfóxidos e na região entre  $650$

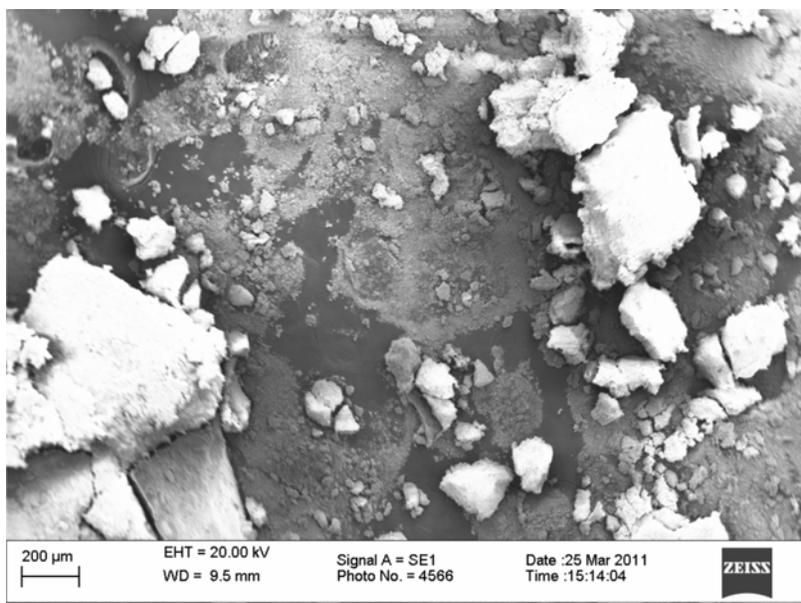
$\text{cm}^{-1}$  e  $450 \text{ cm}^{-1}$ , existe a formação de bandas (6 e 7) intensas referentes a estiramentos dos metais presentes na amostra.

A ausência de bandas C-C e C-H ( $1.300$  e  $1.400 \text{ cm}^{-1}$ ) no Gráfico 4 e o alto teor de cinzas do Gráfico 2 indicam a inexistência de compostos orgânicos no LG.

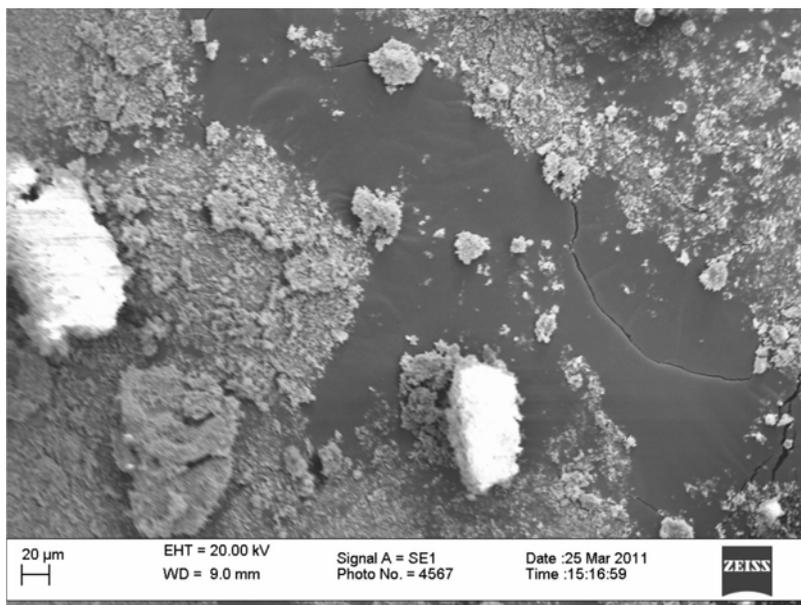
Segundo Makó et al. (2006), as bandas (4) entre  $1.100$  e  $830 \text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas a Si-O, embora em nenhuma das análises realizadas tenha sido detectada a presença de silício.

#### **4.1.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

As micrografias para a amostra do LG são mostradas nas Figuras de 31(A) e 31(B). O LG é caracterizado como um material não poroso, com partículas irregulares, com tamanho de grãos com cerca de  $400\text{-}200 \mu\text{m}$  para partículas maiores e de  $20 \mu\text{m}$  para as menores.



(A)



(B)

Figura 31 Micrografia do lodo galvânico com ampliação de (A) 200 vezes (B) 1.500 vezes

## 4.2 Toxicologia

A fim de verificar os efeitos tóxicos da disposição inadequada de lodo galvânico, foram realizados estudos de lixiviação e estudos utilizando bioindicadores.

### 4.2.1 Lixiviação

Foram realizadas seis metodologias de lixiviação para simular diferentes tipos de disposição do LG. Na Tabela 5 mostra-se a normativa usada, o país onde ela vigora, o meio lixiviante e o tipo de simulação promovida por ela.

Tabela 5 Características dos testes de lixiviação e país onde vigora

Normativa	País	Meio lixiviante	Simula
NBR 10.005	BRA	Estático	Disposição em aterro sanitário
TCLP	EUR	Estático	Simula a codisposição
ASTM	EUA	Estático	Disposição sob chuva ácida
XP	FRA	Dinâmico	Simula disposição em aterro industrial com vazamentos
MEP	EUA	Dinâmico	Disposição em aterro mal planejado com chuva ácida

No Gráfico 5 mostra-se a quantidade lixiviada, em unidades de concentração ( $\text{mg L}^{-1}$ ), para cada um dos cinco metais de interesse neste estudo.

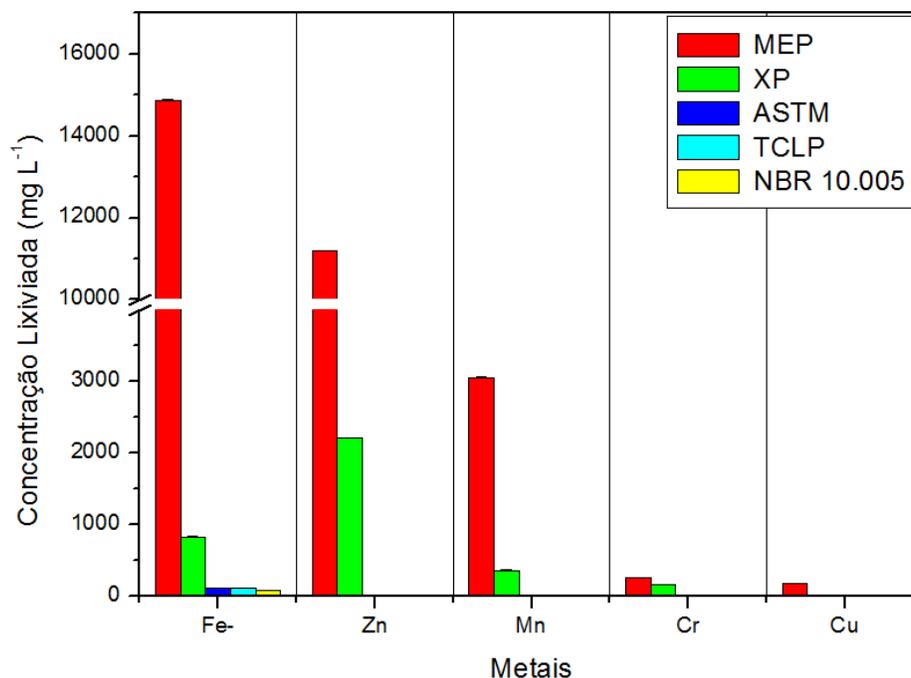


Gráfico 5 Comparação entre os testes de lixiviação para o LG

Como já esperado, pela severidade do procedimento (simulação de chuva ácida em aterro mal planejado), os métodos dinâmicos apresentaram maiores quantidades de metais lixiviados (MEP e XP).

A quantidade lixiviada aumentou com o decréscimo do pH e do uso de ácidos minerais para manter o pH. A lixiviação foi maior em meio dinâmico que em meio estático, devido às trocas do líquido lixiviante.

Toda vez que é trocado o líquido lixiviante que está em contato com o LG, para haver um equilíbrio entre a parte solúvel e insolúvel, promove-se a solubilização dos metais presentes no LG e, assim, o somatório da concentração das etapas de lixiviação nos métodos dinâmicos é maior que a lixiviação realizada em uma única etapa para os meios estáticos.

Para uma melhor visualização das quantidades lixiviadas pelos métodos NBR 10.005, TCLP e ASTM, foi construído o Gráfico 6.

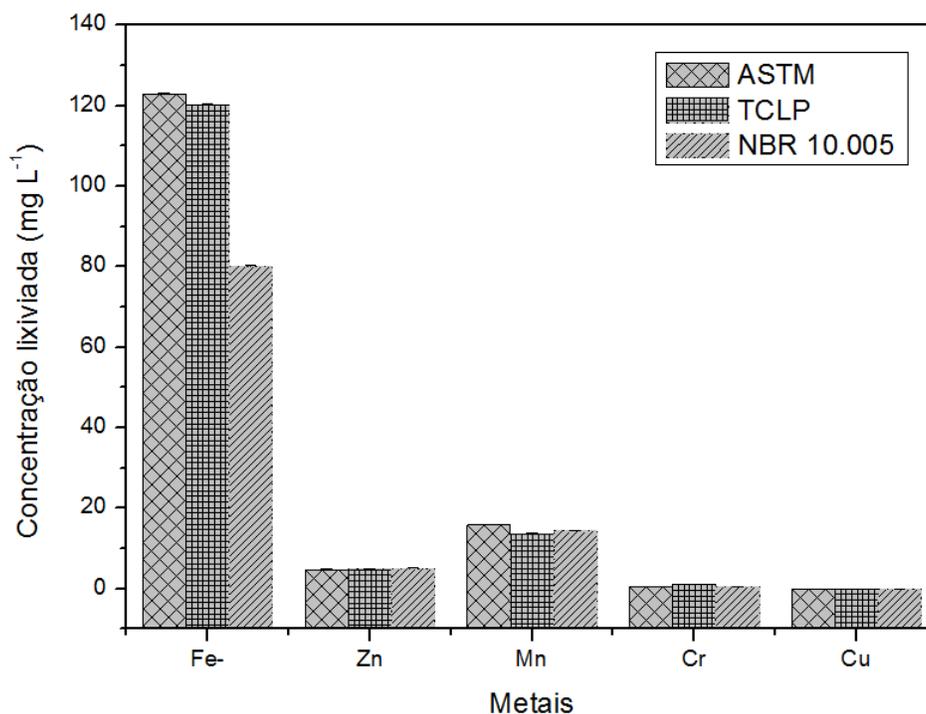


Gráfico 6 Comparação entre os testes de lixiviação para o LG, com destaque para as normativas em meio estático

No Gráfico 6 nota-se que a quantidade de Fe lixiviada aumentou em relação à NBR 10.005, uma vez que o procedimento da TCLP é realizado em pH 2,88, que ocasiona o aumento da lixiviação. Observa-se, ainda, uma similaridade entre o método ASTM com o método TCLP, a qual se deve, principalmente, ao pH baixo, à proporção de solvente, ao uso de ácidos minerais e ao tempo de contato em que os procedimentos são realizados.

O Fe foi o elemento mais lixiviado, pois apresenta uma solubilidade elevada em água e por ser o metal mais abundante no LG. Zn e Mn também

apresentaram lixiviação elevada, devido às suas concentrações no LG, cerca de 18% e 7%, respectivamente.

A concentração lixiviada de Cr e Cu foi alta em comparação com o Zn (corresponde a ~18% do LG). A menor lixiviação do Zn demonstra que este elemento está presente em formas menos solúveis, enquanto Cu e Cr, que, mesmo em pequenas quantidades no LG (~0,3 e ~0,7%, respectivamente), lixiviaram muito, estão em formas mais solúveis.

Considerando-se a concentração no lixiviado em relação à concentração no LG ( $[\text{lixiviado}]/[\text{LG}]$ ), percebe-se que os metais que estão presentes em formas mais solúveis seguem essa ordem de solubilidade:



A maior solubilização de Cu e Cr pode ser ocasionada por sua menor concentração, não alcançando assim um ponto de saturação da solução lixiviante.

A quantidade de metais pesados lixiviados pelo LG foi consideravelmente alta, demonstrando a toxicidade relacionada a ele e a necessidade de uma disposição adequada para este material, pois, uma vez disposto de forma inadequada, pode ocasionar a contaminação do solo e água.

#### **4.2.1.1 Quimiometria**

Para se fazer o reconhecimento dos padrões presentes nos testes de lixiviação aplicados ao LG, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquicos e os resultados são apresentados no Gráfico 7.

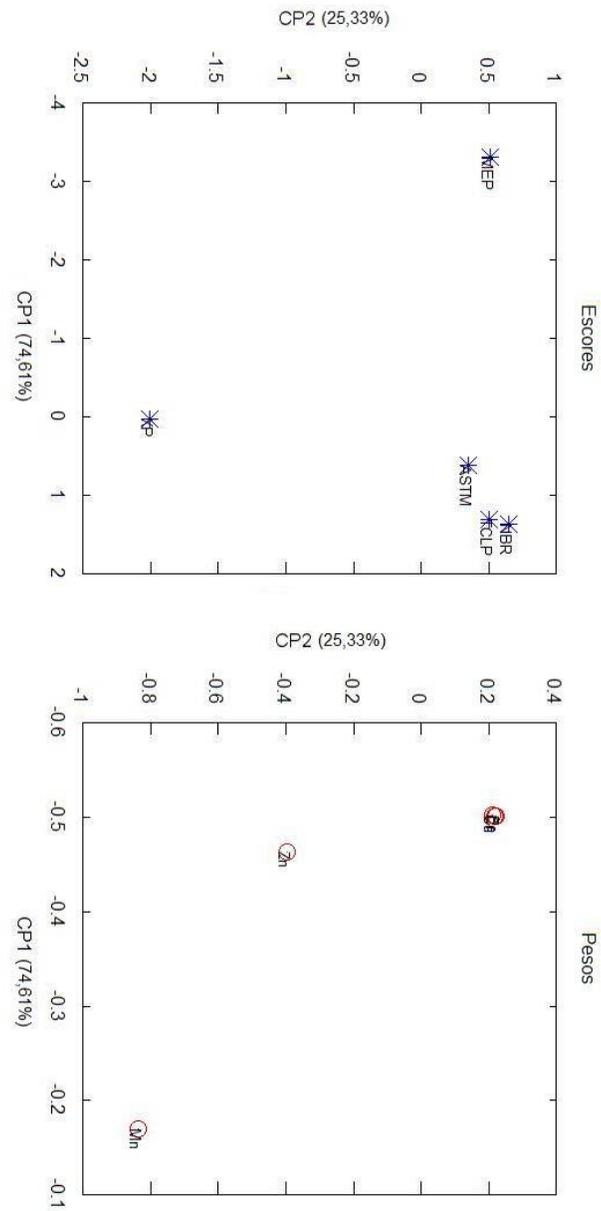


Gráfico 7 Pesos e escores para os testes de lixiviação aplicados ao LG

Pela análise do gráfico de pesos percebe-se um agrupamento entre os testes estáticos (NBR 10.005, TCLP e ASTM) e uma distância considerável destes tratamentos para os demais (XP e MEP). Na análise do gráfico de escores, as concentrações de Fe, Cr e Cu variaram num mesmo padrão nos testes de lixiviação, havendo forte sobreposição entre essas variáveis. Pela análise dos dois gráficos percebe-se que os teores de Fe, Zn, Cr e Cu foram decisivos para a separação do teste MEP dos demais, enquanto a separação do teste XP dos demais ocorreu principalmente pela concentração de Mn.

Para se avaliar a distância euclidiana dos valores de pesos e escores foi construído o Gráfico 8.

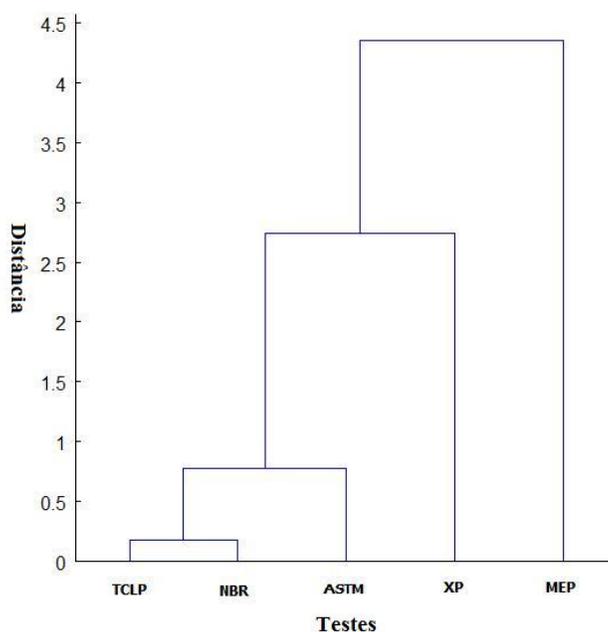


Gráfico 8 Dendrograma da PHA dos testes de lixiviação aplicados ao LG

Como pode ser verificado no Gráfico 8, a distância euclidiana entre os testes TCLP e NBR 10.005 é pequena. Esse grupamento apresenta uma proximidade com o teste ASTM. Esse novo grupamento (TCLP + NBR + ASTM) possui uma grande distância dos demais, sendo mais próximo, no entanto do XP.

A similaridade entre os testes de lixiviação estáticos foi elevada, mostrando que estes testes demonstram resultados parecidos. O meio dinâmico promove uma maior lixiviação dos metais presentes no LG e os resultados mostrados pelos testes são relativamente distintos.

O meio dinâmico é mais comumente encontrado em condições reais, em que a solução lixiviante é constantemente trocada, seja por chuvas ou pela simples movimentação da água, como lençóis freáticos, rios, etc.

A maior lixiviação promovida pelos meios dinâmicos é bastante preocupante, pois a passagem dos metais pesados presentes no lodo para o meio aquático aumenta seu potencial de contaminação do meio ambiente, podendo ser absorvido por plantas, animais aquáticos ou mesmo ingeridos na forma solúvel, podendo ser bioacumulados e biomagnificados.

#### **4.2.2 Fitotoxicidade**

Os testes de fitotoxicidade são importantes para caracterização de resíduos potencialmente tóxicos, pois permite interpretar o grau de nocividade de um certo composto para as plantas, que estão em contato direto com o solo, sendo base da cadeia alimentar em muitos casos e fonte de absorção de contaminantes.

#### 4.2.2.1 Testes de germinação

Foram realizados testes de germinação utilizando diferentes relações de solo e LG (0%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 50% e 100%). O lixiviado líquido de cada proporção foi analisado quanto ao valor de pH e aos teores de metais presentes, e os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de pH e concentração dos metais no lixiviado (em mg L<sup>-1</sup>)

Amostra	pH	Fe	Zn	Mn	Cr	Cu
0%	6,64 (±1,1)	3,42 (±0,65)	0 (±0)	0,011 (±0,01)	0 (±0)	0 (±0)
5%	7,24 (±0,13)	13,33 (±0,71)	0,941 (±0,023)	0,34 (±0,02)	0,002 (±0,001)	0 (±0)
10%	7,72 (±0,21)	30,55 (±2,45)	1,29 (±0,01)	0,85 (±0,52)	0,096 (±0,01)	0 (±0)
15%	7,97 (±1,32)	45,12 (±3,23)	1,78 (±0,2)	1,327 (±0,12)	0,152 (±0,012)	0 (±0)
20%	7,95 (±0,14)	50,17 (±1,74)	2,12 (±0,21)	2,451 (±1,21)	0,190 (±0,23)	0 (±0)
25%	8,60 (±0,17)	56,12 (±0,67)	3,14 (±0,13)	4,642 (±0,13)	0,237 (±0,74)	0 (±0)
50%	8,90 (±0,35)	83,12 (±0,26)	4,87 (±1,13)	9,98 (±2,13)	0,543 (±0,328)	0 (±0)
100%	9,37 (±0,78)	115 (±4,12)	7,15 (±2,1)	16,72 (±1,36)	0,8832 (±0,115)	0 (±0)

Para se fazer o reconhecimento dos padrões presentes nos extratos lixiviados dos testes de germinação, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquicos e os resultados são apresentados no Gráfico 9.

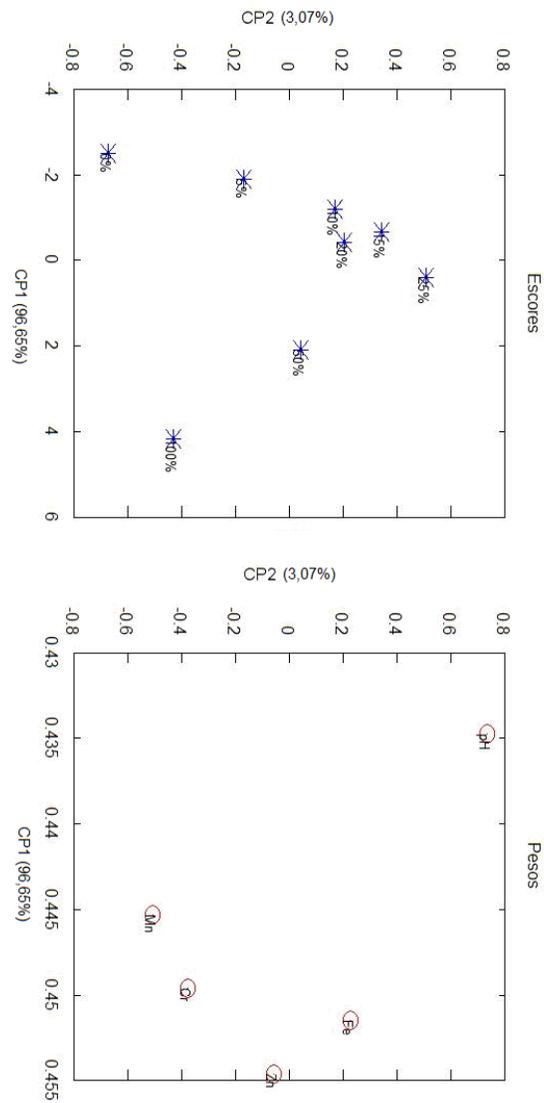


Gráfico 9 Pesos e escores para o extrato lixiviado dos testes de germinação

Pela análise do Gráfico 10 conclui-se que os teores de Fe e Zn tiveram comportamento parecido, evidenciando que sofrem lixiviação por esse processo de forma similar. Os teores de Cr e Mn também apresentaram comportamentos similares. O valor de pH foi decisivo para a separação dos grupos intermediários (10%, 15%, 20% e 25%) dos dois grupos extremos (0% e 5%; 50% e 100%), mostrando que os grupos intermediários lixiviam de forma similar.

Para analisar a toxicidade do LG para com as sementes de *Lactuca sativa*, o material foi submetido a testes de germinação e os resultados são mostrados no Gráfico 10.

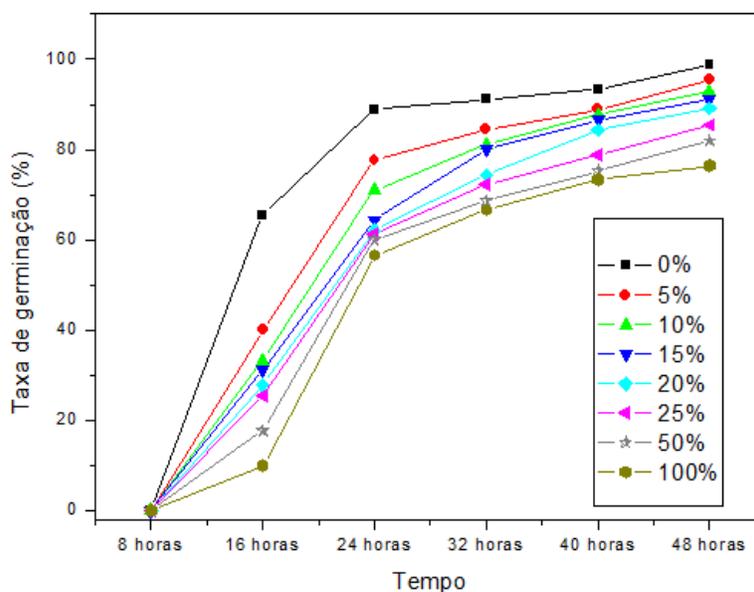


Gráfico 10 Taxa de germinação de sementes de *Lactuca sativa* expostas ao LG em diferentes proporções

Pela análise do Gráfico 10 observa-se que o aumento da porcentagem de LG promove uma inibição da germinação das sementes, mostrando sua toxicidade para com essa espécie. Essa inibição é mais notória nas primeiras

horas de teste, o que, se transposto para o meio ambiente, pode representar um crescimento retardado ou, mesmo, não germinação de espécies vegetais.

Analisando-se os valores finais de germinação (48 horas), observa-se uma tendência, pois com o aumento da porcentagem de LG ocorre uma diminuição da germinação. Para analisar melhor esse resultado, foi construído o Gráfico 11, que mostra a curva de germinação.

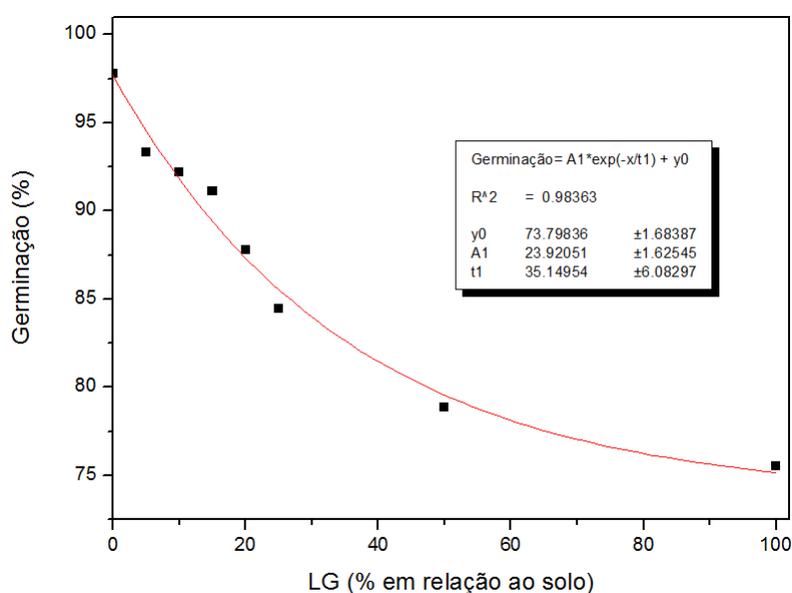


Gráfico 11 Curva da taxa de germinação após 48 horas de exposição em função do teor de LG

Pela análise do Gráfico 11, percebe-se uma relação exponencial entre a taxa de germinação e a porcentagem de LG, mostrando que o aumento “X” de LG no solo ocasiona uma diminuição linear da germinação das sementes de *Lactuca sativa*.

Ao analisar-se a equação da curva descrita no Gráfico 11, percebe-se que, para o controle (0% de LG), a germinação é de aproximadamente 97%,

próximo aos 95% informado pelo fornecedor das sementes de *Lactuca sativa*, mostrando que o experimento simula as condições normais de germinação em solo convencional.

O índice de velocidade de germinação (IVG) foi determinado utilizando-se a fórmula de Maguire (1962).

$$IVG = G1/N1 + G2/N2 + \dots + Gn/Nn$$

em que G1, G2, Gn = número de sementes germinadas na primeira, segunda, até a última contagem e N1, N2, Nn = número de horas desde a primeira, segunda, até a última contagem. Para a análise estatística, utilizou-se o teste de Tukey, a 5% de probabilidade, com delineamento de blocos ao acaso em arc sen  $\sqrt{X}$  para a comparação das médias. Os resultados obtidos referentes ao IVG utilizando o teste de Tukey a 5% de probabilidade são mostrados no Gráfico 12.

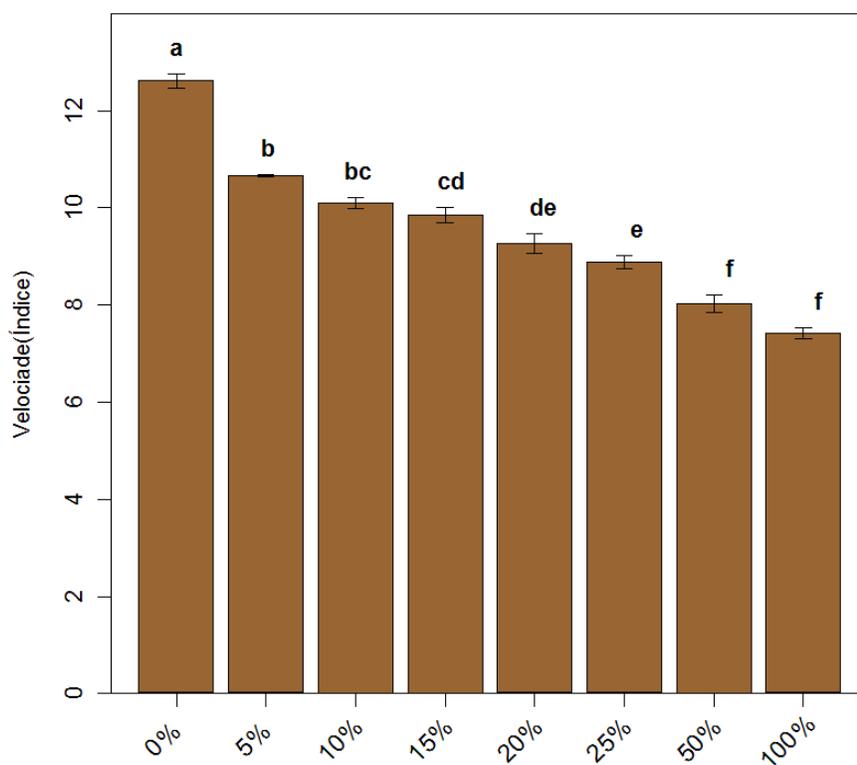


Gráfico 12 Índice de velocidade de germinação para amostras com diferentes porcentagens de LG

Pela análise do Gráfico 12 percebe-se a formação de 6 grupos diferentes pelo teste Tukey a 5% (a, b, c, d, e, f). A amostra com 0% ficou no grupo “a”, 5% e 10% no grupo “b”, 10% e 15% no grupo “c”, 15% e 20% no grupo “d”, 25% no grupo “e” e 50% e 100% no grupo “f”. As amostras intermediárias (10, 15 e 20%) tiveram comportamento parecido, fazendo parte de mais de um grupo

Analisando-se os valores de IVG observa-se uma tendência, pois, com o aumento da porcentagem de LG, houve diminuição do IVG. Para analisar melhor esse resultado, foi construído o Gráfico 13, a partir dos dados do Gráfico 14m que mostra o comportamento logarítmico do IVG pelas amostras.

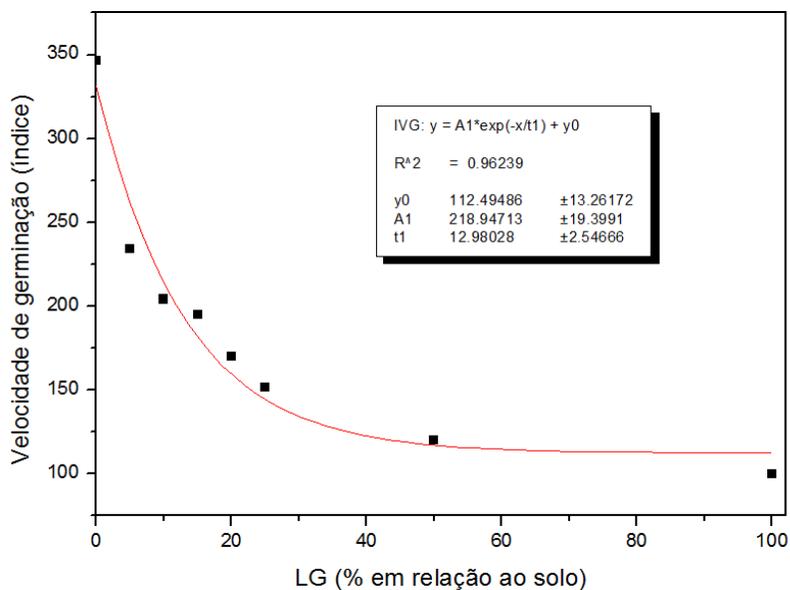


Gráfico 13 Logaritmo do índice de velocidade de germinação para amostras com diferentes porcentagens de LG

Pela análise do Gráfico 13, percebe-se uma relação logarítmica entre a IVG e a porcentagem de LG, mostrando que o aumento de “X %” de LG no solo ocasiona uma diminuição de  $10^x$  na velocidade de germinação das sementes. Este resultado mostra o quão tóxico o LG é e o quanto ele pode retardar ou até impedir a germinação das sementes.

As placas de germinação das amostras contendo 0% e 15% de LG (Figuras 32 e 33, respectivamente) mostram a dimensão da toxicidade do LG para com as sementes de *Lactuca sativa*.



Figura 32 Teste de germinação com 0% de LG



Figura 33 Teste de germinação com 15% de LG

Analisando-se as Figuras 32 e 33, observa-se uma diminuição do crescimento das raízes e da germinação das sementes de *Lactuca sativa*, evidenciando a toxicidade do LG para com esta espécie em questão. O menor tamanho das raízes e a aparência necrosada mostram que, mesmo germinadas, essas sementes dificilmente chegariam a estágios mais desenvolvidos.

#### **4.2.2.2 Citogenética**

Foram escolhidos os pontos de 0% (controle), 15% e 50% de LG para melhor explicar todo o intervalo (0-100%) estudado, uma vez que o ponto 0% foi representado por a, o ponto 15% por c-d e o ponto 50% como f, para o teste de Tukey, a 5% de significância (Gráfico 14).

Para o controle (0%) foi possível observar todas as etapas do ciclo celular mitótico (prófase, metáfase, anáfase e telófase). As imagens são mostradas na Figura 35.

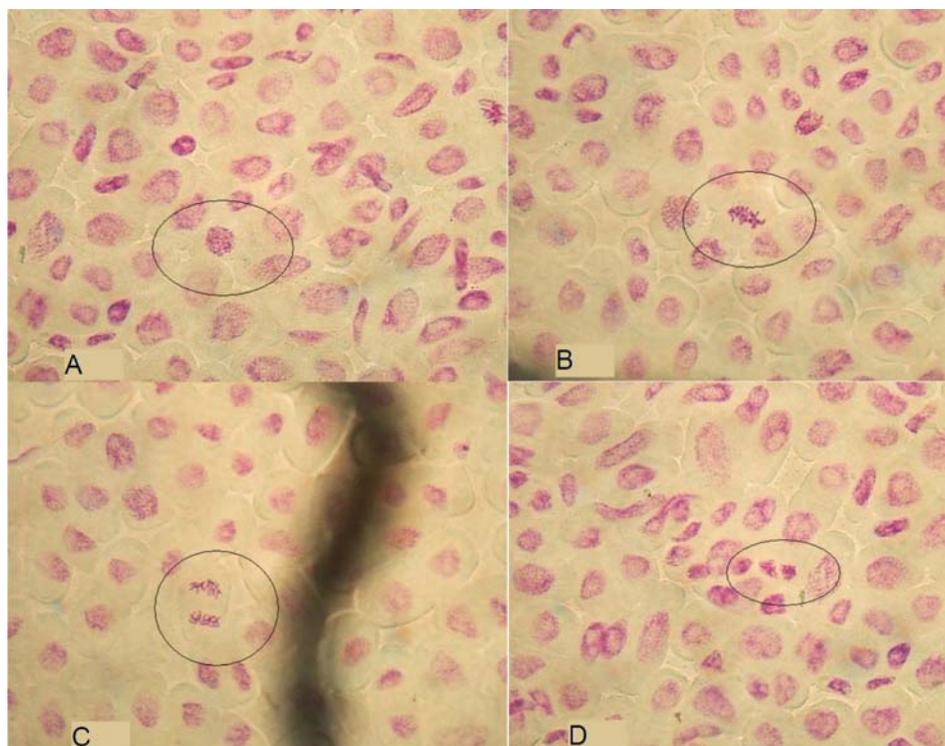


Figura 34 Imagens com 0% de LG  
A (prófase), B (metáfase), C (anáfase) e D (telófase)

Pelas imagens da Figura 34 observam-se as quatro fases do ciclo celular ocorrendo normalmente, não existindo aberrações, mostrando que, na ausência de LG, as células do meristema da *Lactuca sativa* se multiplicaram normalmente.

As imagens mostradas nas Figuras 35 e 36 correspondem aos testes com 15% e 50%, respectivamente.

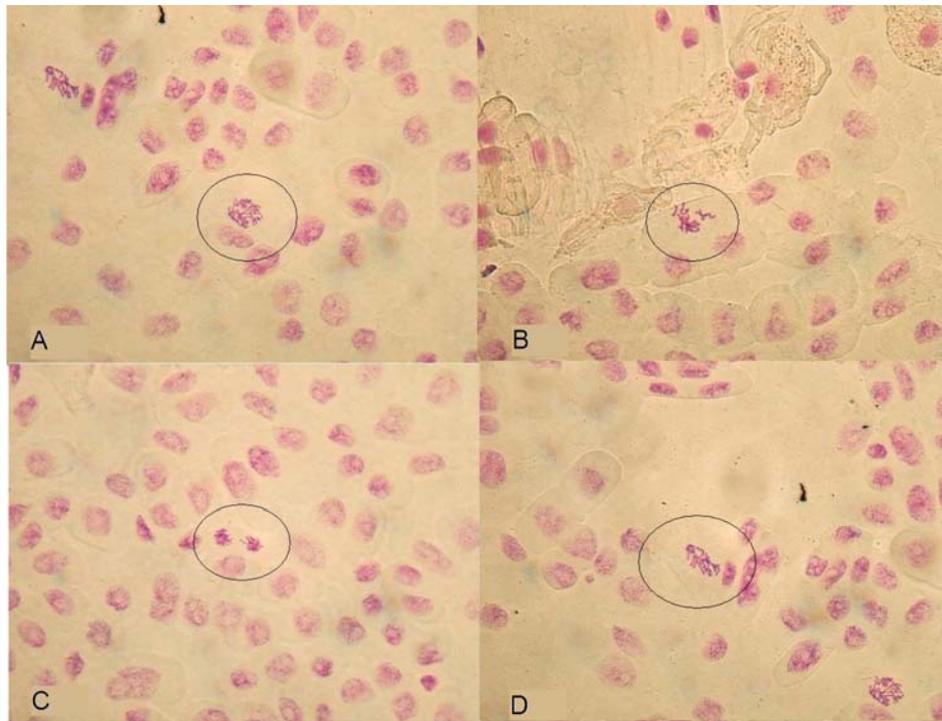


Figura 35 Imagens com 15% de LG

A (prófase com coordenação cromossômica dispersa), B (metáfase com cromossomo perdido), C (anáfase com cromossomo atrasado) e D (metáfase com fuso desordenado)

No teste com 15% (Figura 35) foi possível observar aberrações cromossômicas, como cromossomos dispersos (Figura 35A), cromossomos perdidos (Figura 35B) e cromossomos atrasados e/ou dispersos (Figura 35C e 35D).

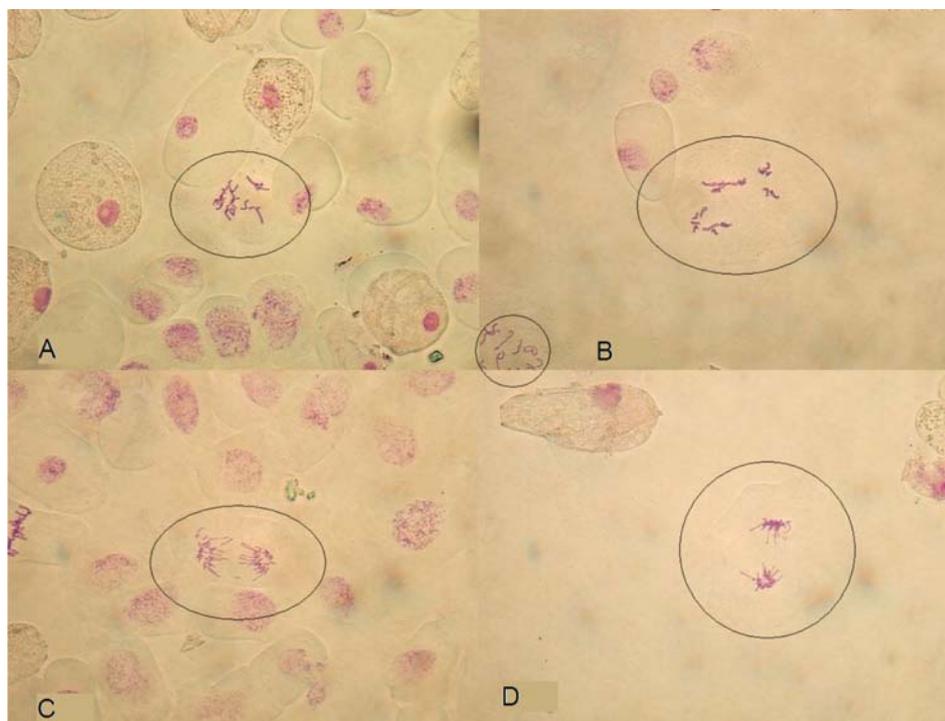


Figura 36 Imagens com 50% de LG

A (C-metáfase), B (C-metáfase), C (anáfase com cromossomo perdido) e D (anáfase com cromossomo perdido e tardio)

No teste com 50% (Figura 36) foi possível observar diversas aberrações cromossômicas, como materiais genéticos espalhados (Figuras 36A e 36B), cromossomos tardios (Figura 36C) e cromossomos perdidos (Figura 36D).

Não foi possível identificar a fase telófase nos testes com 15% e 50%, evidenciando a dificuldade das células em completar o ciclo mitótico devido às aberrações ocorridas nas fases iniciais.

Foram observados apenas fenômenos aneugênicos, em que a perda ou o ganho de cromossomos são ocasionados pela desorganização do fuso mitótico. A partir dessas aberrações observadas pode-se concluir que, além de diminuir a taxa de germinação da *Lactuca sativa*, o LG promove, ainda, desorganização do fuso responsável pela organização do material cromossômico durante a mitose,

podendo ocasionar aos organismos expostos ao LG, efeitos tóxicos ou, mesmo, a mortandade. Esses efeitos tóxicos estão relacionados com falhas no mecanismo de duplicação das células que podem levar à apoptose ou à necrose (morte celular programada, causada por um estímulo patológico) ou, ainda, ao desenvolvimento tumoral.

### **4.3 Tratamento e recuperação**

O LG é um material sólido e metodologias de recuperação e a separação de metais nesse estado são muito difíceis. Metodologias de recuperação em estado líquido são mais rápidas e utilizam reagentes e condições mais simples. Para tanto, o LG foi submetido a diferentes tipos de abertura, para promover a solubilização de seus componentes.

#### **4.3.1 Abertura das amostras**

Foram avaliados diferentes tipos de abertura (com água régia, nitroperclórica, sulfúrica, ultrassônica, fluorídrica e triácida). Os resultados são apresentados no Gráfico 14.

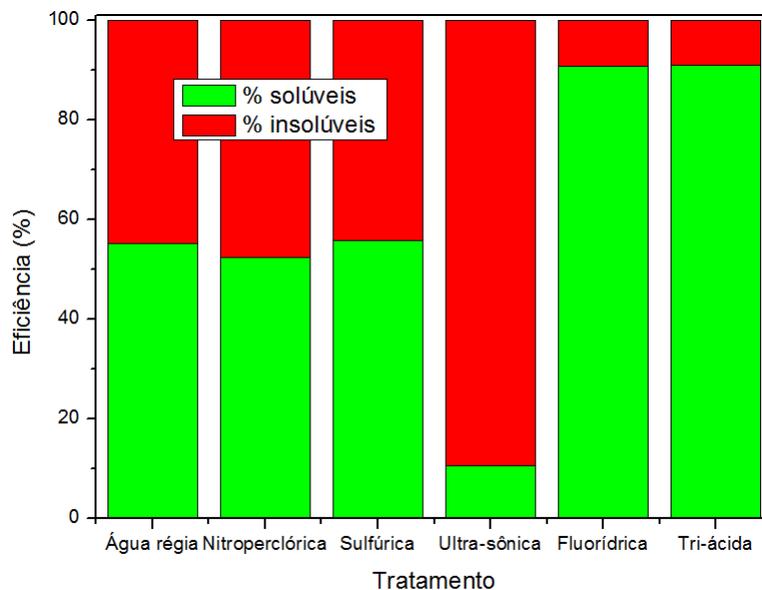


Gráfico 14 Eficiência dos diferentes tratamentos

Os melhores resultados foram obtidos com a abertura triácida (91%), seguidos pela fluorídrica (90%). Essa proximidade entre as amostras pode ser explicada pela presença do HF em ambos os ataques, o que pode ter sido determinante para a grande diferença para os demais tratamentos. A característica oxidante dos ácidos utilizados nos tratamentos com água-régia, solução nitroperclórica e solução sulfúrica promoveu um desempenho parecido. O ataque ultrassônico apresentou o pior resultado, não sendo recomendado. A concentração dos metais no solubilizado em cada uma das aberturas é mostrada no Gráfico 15.

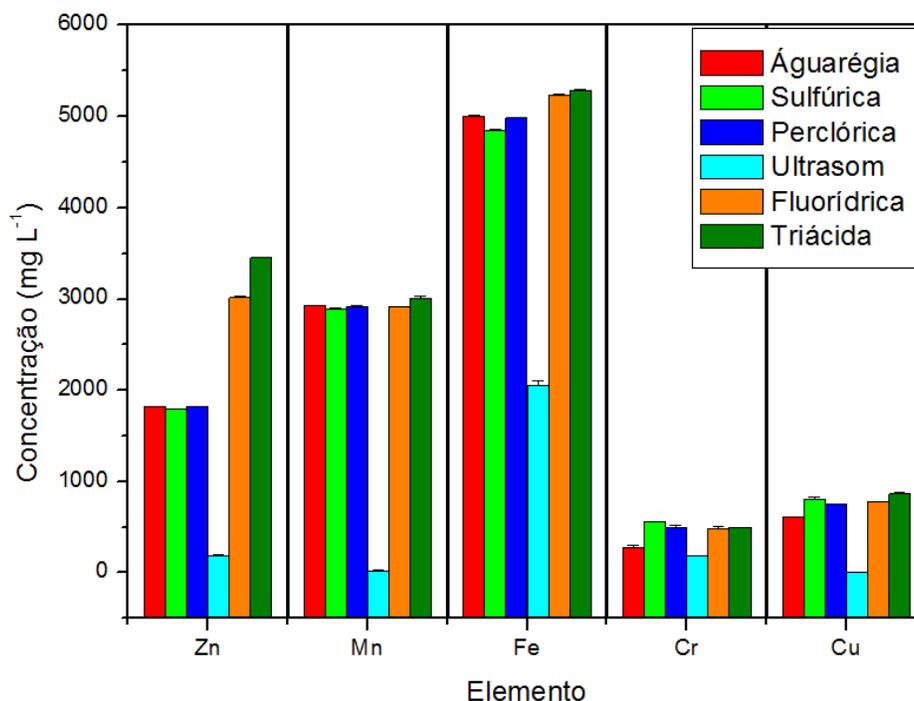


Gráfico 15 Concentração dos metais em cada processo de abertura de amostra

Como já esperado, os ataques fluorídrico e triácido apresentaram maior teor de metais no solubilizado. A concentração de Zn para esses tratamentos foi consideravelmente mais alta, mostrando que a parte solubilizada por esses tratamentos era, principalmente, composta por Zn. Nota-se, ainda, um pequeno aumento na concentração de Fe para os ataques fluorídrico e triácido em relação aos demais. O Fe foi o elemento mais solubilizado por ser o mais abundante no LG e pelo fato de suas formas (FeO e goethita) serem solúveis em ácidos concentrados. O Mn foi bastante solubilizado, com concentrações próximas às de Zn.

Comparando-se os metais isoladamente, percebe-se uma similaridade entre os tratamentos, com exceção do Zn, que apresentou solubilidade elevada para os ataques fluorídrico e triácido, solubilidade essa que pode ser explicada

pela baixa solubilidade do ZnO. Desta forma, apenas tratamentos agressivos, como o fluorídrico e triácido, seriam capazes de colapsar essa estrutura e solubilizar o Zn.

#### **4.3.1.1 Quimiometria**

Para se fazer o reconhecimento dos padrões presentes nos extratos solubilizados das aberturas, foi realizada uma análise de componentes principais (PCA) e de agrupamentos hierárquicos. Os resultados são apresentados nos Gráficos 16 e 17.

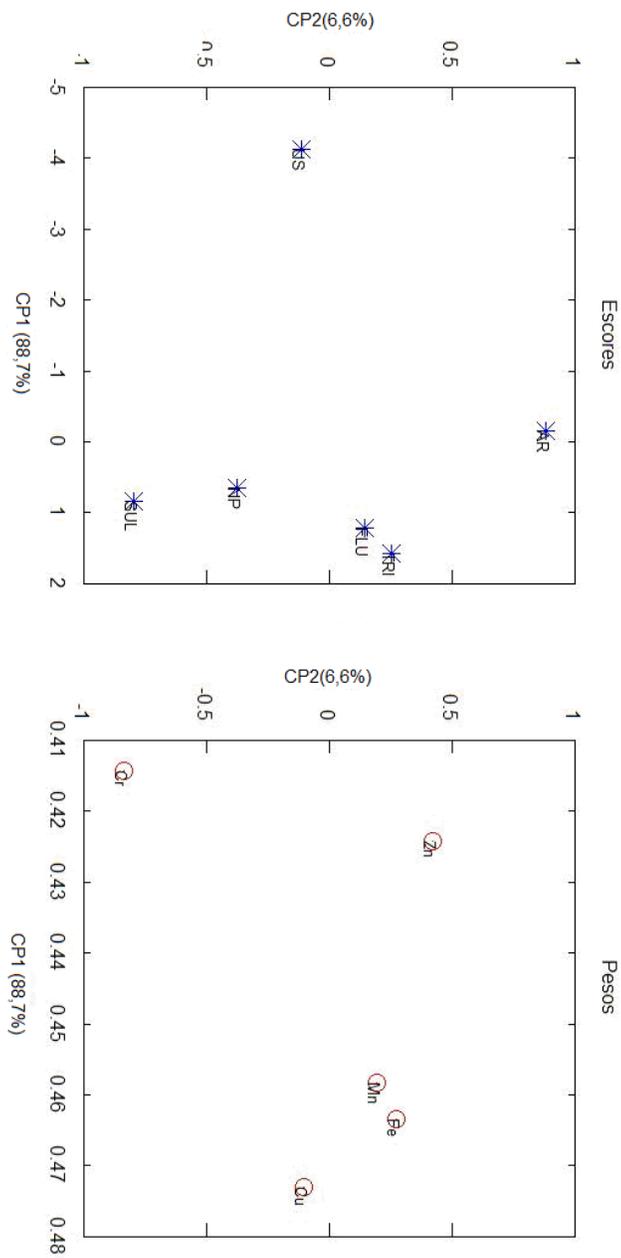


Gráfico 16 Pesos e escores da análise de PCA aplicada às aberturas

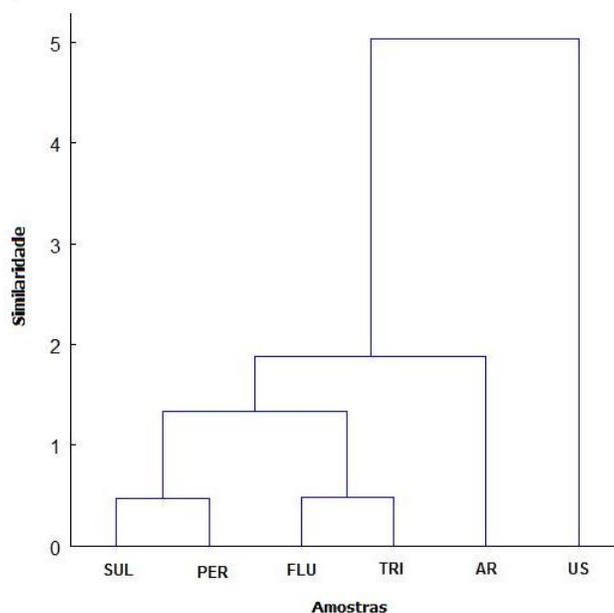


Gráfico 17 Dendrograma da análise de PHA aplicada às aberturas

Pela análise dos Gráficos 16 e 17, percebe-se uma proximidade entre as aberturas fluorídrica e triácida, pela concentração de Mn e Fe similar entre as amostras. Ocorre também a similaridade entre a abertura sulfúrica e a perclórica, pelo fato de ambas apresentarem concentrações próximas de Cu. Essa proximidade ocorre devido ao fato de os ácidos utilizados em cada um dos procedimentos ter características semelhantes ou só variarem na quantidade adicionada. As aberturas com água régia e ultrassom se diferenciaram das demais.

#### 4.3.1.2 Caracterização dos sólidos insolúveis nas aberturas de amostras

Para melhor entendimento da fração insolúvel nos testes de abertura de amostras, foram realizadas análises de difratometria de raios X (XRD) nos

sólidos insolúveis do ataque fluorídrico e triácido. Os resultados são mostrados no Gráfico 18.

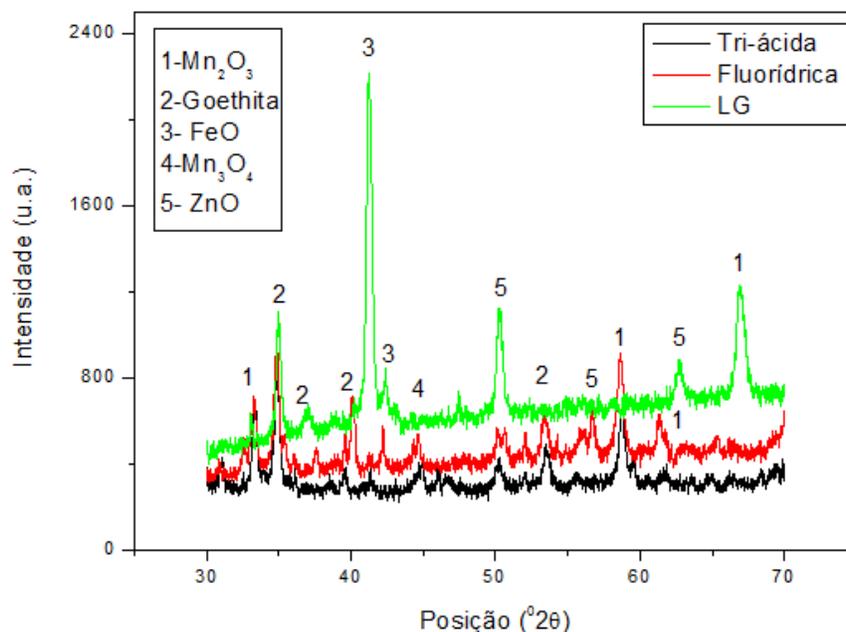


Gráfico 18 Difratoemia de raios X da fração insolúvel dos ataques fluorídrico e triácido

Pela análise do Gráfico 18 percebe-se a presença de óxidos de Fe, Zn e Mn no LG. A fração insolúvel dos ataques fluorídrico e triácido apresenta intensidade inferior à do material original, devido à solubilização maior que 90% de seus compostos. A maior concentração de Fe e Zn no solubilizado triácido em relação às demais aberturas pode ser evidenciada por meio do desaparecimento dos picos em 57 e 63 °2θ, que aparecem no ataque fluorídrico.

A parte insolúvel (óxidos de Fe, Zn e Mn) equivale a 8,6% do LG.

### 4.3.2 Recuperação

Os melhores resultados obtidos com a abertura triácida (91,14%) levaram à utilização dessa abertura nos testes de recuperação. Após a solubilização dos metais, foi possível separá-los por meio de precipitação seletiva, descrita na Figura 37.

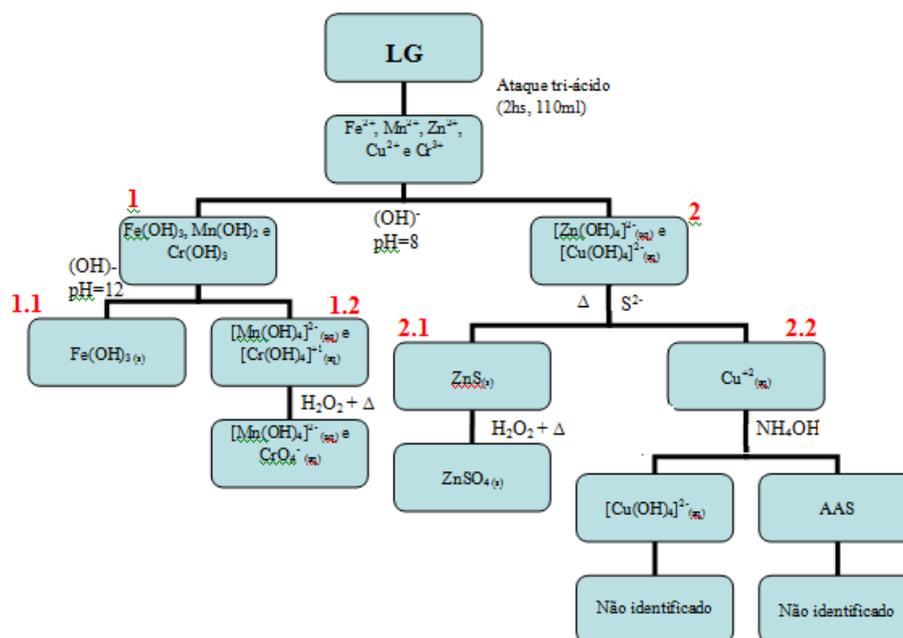


Figura 37 Fluxograma do tratamento e recuperação do LG

Os sólidos das etapas 1 e 1.1 foram caracterizados por XRD. Os resultados são mostrados nos Gráficos 19 a 20, respectivamente.

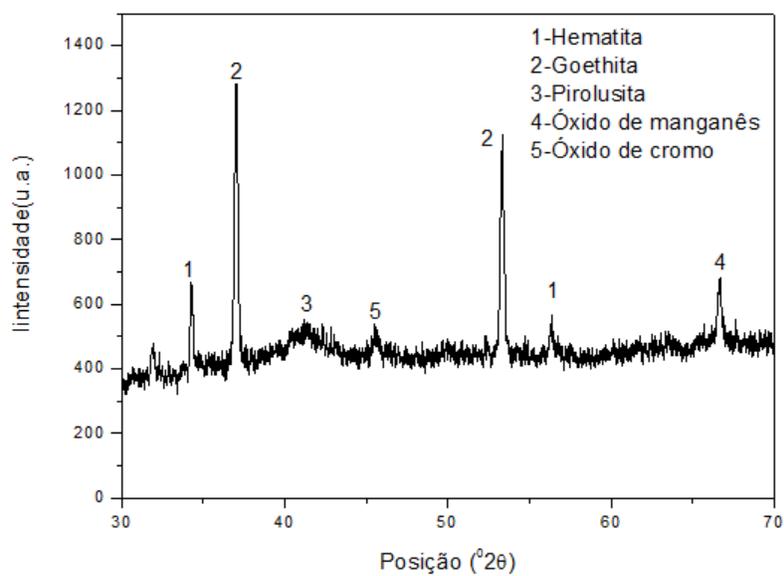


Gráfico 19 Difractometria de raios X do precipitado

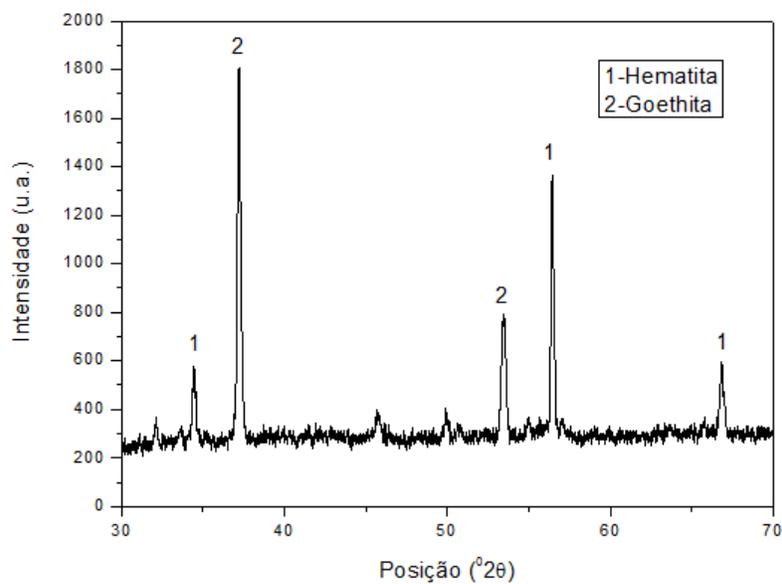


Gráfico 20 Difractometria de raios X do precipitado 1.1

Pela análise dos Gráficos 19 e 20 observa-se a separação eficiente do Mn e Cr do Fe, pois compostos de Mn e Cr aparecem no Gráfico 21 (precipitado 1) e não aparecem no Gráfico 22 (precipitado 1.1). A ausência de compostos contendo Zn nos dois gráficos também comprova que a primeira etapa de separação (Etapa 1 da Figura 24) também foi eficiente.

#### **4.4 Reutilização**

O retorno de componentes de um subproduto (LG), para uma cadeia produtiva (galvanização) mostra-se uma alternativa economicamente e ambientalmente viável, pois, além de diminuir os custos com a destinação de resíduos, diminui os custos com a compra de novos reagentes a base de Zn.

##### **4.4.1 Galvanização a partir do Zn recuperado**

Para se testar o potencial de reutilização da solução de sulfato de Zn ( $ZnSO_4$ ) recuperada na galvanização de novos materiais, foi realizada a galvanização de pregos ABNT 1030.

A galvanização a partir do Zn recuperado na forma de  $ZnSO_4$  foi realizada utilizando-se o sistema demonstrado da Figura 29.

Na Figura 38 podem-se observar o prego a ser galvanizado (a esquerda) e a chapa de Fe de sacrifício (à direita). Destaca-se a formação de gás hidrogênio na superfície do prego sendo galvanizado.



Figura 38 Processo de galvanização

Na Figura 39 observa-se o prego galvanizado e o prego sem galvanização. A camada de Zn formada sobre a superfície do prego confere uma tonalidade cinzenta ao material, sendo notável a diferença entre os dois.



Figura 39 Pregos galvanizado (abaixo) e prego comum (acima)

A massa de material depositada e a espessura da camada depositada foram calculadas levando-se em consideração o volume e a área dos pregos usados no processo e são mostradas na Tabela 7. Esses cálculos foram realizados utilizando-se as equações descritas no item 2.1 Galvanização.

Tabela 7 Massa e espessura da camada depositada

Prego	[Zn] na solução (g L <sup>-1</sup> )	Massa depositada	Espessura da camada depositada ( $\mu\text{m}$ )
Galvanizado recuperado	10,50*	15,78 mg ( $\pm 0,12$ )	1,796 ( $\pm 0,010$ )
Galvanizado sintético	70,99*	8,80 mg ( $\pm 0,73$ )	1,007 ( $\pm 0,023$ )

\*Determinada por AAS

Pela análise da Tabela 7 observa-se uma maior deposição de Zn e, conseqüentemente, uma maior espessura da camada depositada a partir da solução recuperada. A maior deposição no material galvanizado recuperado pode ser explicada pela maior velocidade de migração dos íons Zn<sup>2+</sup> em soluções menos concentradas, pois as repulsões e o impedimento estérico diminuem proporcionalmente com a diluição solução. Com menor repulsão, os íons podem migrar mais facilmente em direção à superfície do prego e são, então, reduzidos e posteriormente depositados.

#### 4.4.1.1 Corrosão do produto galvanizado

Para testar a eficiência e a viabilidade da galvanização da solução recuperada, foram realizados testes de corrosão, comparando-se os materiais

sem galvanização e galvanizados a partir da solução sintética e da solução recuperada.

Na Figura 40 observa-se a montagem do experimento de corrosão de um prego galvanizado e um prego não galvanizado e na Figura 41, a superfície dos pregos galvanizado e comum, após passarem por este experimento.



Figura 40 Teste de corrosão qualitativo com prego não galvanizado (a esquerda) e com prego galvanizado a partir da solução recuperada (a direita)



Figura 41 Prego galvanizado (abaixo) e prego comum (acima)

Percebe-se, pela análise da Figura 41, que o prego comum sofreu uma corrosão considerável, enquanto o prego que sofreu galvanização não apresenta corrosão aparente.

#### 4.4.1.2 Comparação entre os materiais galvanizados

Os testes de perda de massa de materiais expostos a soluções ácidas simulam a corrosão que esses materiais poderiam sofrer, caso expostos a condições normais, só que em um tempo bem menor. Nessa perspectiva foram realizados testes em que pregos não galvanizados (controle), pregos galvanizados a partir da solução de  $ZnSO_4$  recuperada (GR) e pregos galvanizados a partir da solução sintética (GS) foram expostos a  $HCl$   $1\ mol\ L^{-1}$ . Os resultados de perda de massa pelo tempo de exposição são mostrados no Gráfico 21.

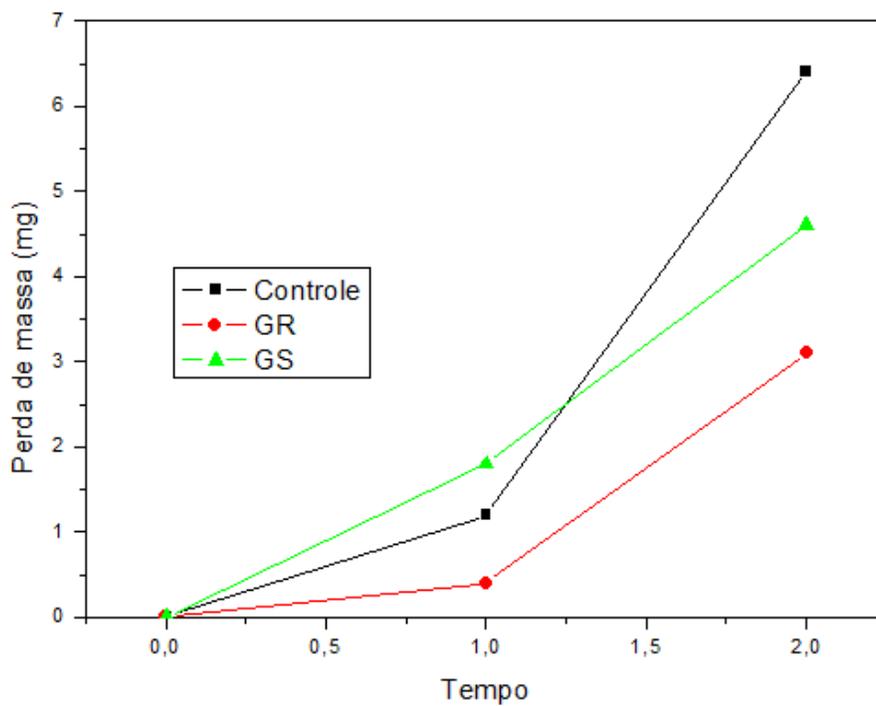


Gráfico 21 Perda de massa dos pregos submetidos ao teste de corrosão

Pela análise do Gráfico 21, percebe-se que o material não galvanizado apresentou maior perda de massa em relação aos demais. Nota-se, ainda, que a menor perda de massa ocorre com o GR, podendo ser explicada pela maior camada formada nesses pregos (Tabela 8) com relação aos pregos GS. A presença de uma maior camada dificulta a reação do ácido com o Fe contido no prego, minimizando, assim, a perda de massa ocasionada pela corrosão.

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados da caracterização do LG mostraram que o material apresenta uma composição altamente inorgânica, baseada em óxidos metálicos, principalmente Fe, Zn e Mn.

Os testes de lixiviação mostraram que o LG apresenta teores de lixiviação elevados em sistemas dinâmicos com pHs baixos, ocasionando a contaminação do solo e água. A maior lixiviação em intervalos mais baixos de pH se deve à presença de óxidos e hidróxidos metálicos no LG.

A toxicidade do lodo galvânico para com o organismo teste (*Lactuca sativa*) foi severa. O aumento da porcentagem de lodo galvânico no solo promovia retardo na germinação das sementes, menor crescimento radicular, atrofiamento radicular e formação de aberrações cromossômicas nas células em processo de mitose. A presença de várias aberrações cromossômicas nas células em mitose pode ocasionar a formação de tumores nas plantas e a morte. Os efeitos tóxicos do material podem ser levados por toda a cadeia trófica, causando efeitos biomagnificantes.

A recuperação dos metais presentes no LG diminui a toxicidade desse material, pois elimina os componentes tóxicos presentes no LG. A reincorporação dos metais ao processo de galvanização apresenta-se como uma alternativa economicamente e ambientalmente favorável, pois promove a diminuição com os custos de disposição do LG e a diminuição dos custos na compra de novos reagentes baseados em  $ZnSO_4$ .

Os produtos galvanizados a partir das soluções recuperadas apresentaram resultados melhores que os não galvanizados e os galvanizados a partir da solução sintética, mostrando a viabilidade da utilização dessa técnica na galvanização industrial.

Ainda são necessários testes em maiores escalas, para se comprovar a eficiência da reintrodução do LG no ciclo produtivo da galvanização, mas os resultados promissores apontam para essa reintrodução.

## REFERÊNCIAS

AGRAWAL, A.; SAHU, K. K. An overview of the recovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. **Journal of Hazardous Materials**, Amsterdam, v. 171, n. 1/3, p. 61-75, Nov. 2009.

AN, Y. J.; YANG, C. Y. Fridericia peregrinabunda (Enchytraeidae) as a new test species for soil toxicity assessment. **Chemosphere**, Oxford, v. 77, n. 3, p. 325-329, Oct. 2009.

ANDRADE, L. F.; DAVIDE, L. C.; GEDRAITE, L. S. The effect of cyanide compounds, fluorides, aluminum, and inorganic oxides present in spent pot liner on germination and root tip cells of *Lactuca sativa*. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, New York, v. 73, n. 4, p. 626-631, May 2010.

ASAVAPISIT, S.; CHOTKLANG, D. Solidification of electroplating sludge using alkali-activated pulverized fuel ash as cementitious binder. **Cement and Concrete Research**, Elmsford, v. 34, n. 2, p. 349-353, Feb. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CONSTRUÇÃO MECÂNICA. **O que é galvanização a fogo: zincagem por imersão a quente**. Disponível em: <<http://www.portaldagalvanizacao.com.br>>. Acesso em: 28 mar. 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 10.004: resíduos sólidos: classificação**. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.

\_\_\_\_\_. **NBR ISO 12.235: armazenamento de resíduos sólidos perigosos**. Rio de Janeiro, 1992. 14 p.

BAJDA, T. Chromatite Ca CrO<sub>4</sub> in soil polluted with electroplating effluents (Zabierzow, Poland). **Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 336, n. 1/3, p. 269-274, 2005.

BARAL, A. et al. Evaluation of aquatic toxicities of chromium and chromium-containing effluents in reference to chromium electroplating industries. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, New York, v. 50, n. 4, p. 496-502, May 2006.

BERROW, M. L.; STEIN, W. M. Extraction of metals from soils and sewage sludges by refluxing with aqua regia. **Analyst**, Cambridge, v. 108, p. 277-285, Feb. 1983.

BESEGIO, T. M.; VILLANOVA, D. L.; BERGMAN, C. P. Obtenção de produtos cerâmicos convencionais a partir de lodo galvânico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 51., 2007, Salvador. **Anais...** Salvador: UFBA, 2007. 1 CD-ROM.

BORGO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. 2003. 141 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambientais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

CHANG, E. E. et al. Comparisons of metal leachability for various wastes by extraction and leaching methods. **Chemosphere**, Oxford, v. 45, n. 1, p. 91-99, Jan. 2001.

CHANG, I. S.; KIM, B. H. Effect of sulfate reduction activity on biological treatment of hexavalent chromium Cr(VI) contaminated electroplating wastewater under sulfate-rich condition. **Chemosphere**, Oxford, v. 68, n. 2, p. 218-226, June 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. **Galvanoplastia de bijuterias**. São Paulo, 2005. 54 p.

COSTA, R. M. A.; MENK, C. F. M. Biomonitoramento de mutagênese ambiental. **Biotecnologia: Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, v. 3, n. 12, p. 24-26, 2000.

COUTINHO, M. L.; CAMPOS, N. L.; ROCHA, F. D. S. Uma visão do setor de zincagem eletrolítica alcalina cianídrica da região metropolitana de Belo Horizonte, MG. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 24., 2007, Belo Horizonte. **Anais...** Belo Horizonte: UFMG, 2007. 1 CD-ROM.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Serviço Nacional de Levantamento e Conservação de Solos. **Manual de métodos de análise de solo**. Rio de Janeiro, 1979.

FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO. **Soluções para sua empresa**. Disponível em: <<http://www.firjan.org.br/data/pages/402880812141515B01214491A73D6776.htm>>. Acesso em: 15 jan. 2012.

FERREIRA, M. M. C. et al. Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Química Nova**, São Paulo, v. 22, n. 5, p. 724-731, set./out. 1990.

- GEUTSKENS, I. R.; PRENGAMAN, R. D. Pressure leaching of zinc-bearing blast furnace dust. In: WORLD SYMPOSIUM ON METALLURGY AND ENVIRONMENTAL CONTROL, 119., 1990, Anaheim. **Proceedings...** Anaheim: The Minerals, Metals & Materials Society, 1990. p. 529-545.
- GUZMÁN-RINCÓN, J.; GRAF, U. *Drosophila melanogaster* somatic mutation and recombination test as a biomonitor. In: BUTTERWORTH, J. et al. (Ed.). **Biomonitoring and biomarkers as indicators of environmental change**. New York: Plenum, 1995. p. 169-181.
- KOBETICOVA, K.; HOFMAN, J.; HOLOUBEK, I. Ecotoxicity of wastes in avoidance tests with *Enchytraeus albidus*, *Enchytraeus crypticus* and *Eisenia fetida* (Oligochaeta). **Waste Management**, Oxford, v. 30, n. 4, p. 558-564, Apr. 2010.
- KOWALSKI, B. R.; SEASHOLTZ, M. B. Recent developments in multivariate calibration. **Journal of Chemometrics**, Chichester, v. 5, n. 1, p. 129-145, Apr. 1991.
- LANCY, L. E.; STEVENS, W. F.; SASSAMAN, F. L. **Processo de recuperação de metal a partir de soluções usadas em eletro galvanização e galvanização por imersão**. BR n. PI 8301512. 24 mar. 1983.
- LANGMYHR, F. J.; PAUS, P. E. The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique: part 1, the analysis of silicate rocks. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 43, p. 397-408, 1968.
- LECHLER, P. J.; ROY, W. R.; LEININGER, R. K. Major and trace element analysis of 12 reference soils by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Soil Science**, Baltimore, v. 130, n. 3, p. 238-241, 1980.
- LIM, C. H.; JACKSON, M. L. Dissolution for total elemental analysis. In: PAGE, A. L. (Ed.). **Methods of soil analysis: chemical and microbiological properties**. 2<sup>nd</sup> ed. Madison: ASA/SSSA, 1982. p. 1-12.
- MAGUIRE, J. D. Speeds of germination-aid selection and evaluation for seedling emergence and vigor. **Crop Science**, Madison, v. 2, p. 176-177, 1962.
- MAKÓ, É. et al. Surface modification of mechanicochemically activated kaolinites by selective leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 294, n. 2, p. 362-370, Feb. 2006.

NASCIMENTO, T. C. F. **Gerenciamento de resíduos sólidos da indústria de galvanização**. 2006. 230 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

NASCIMENTO, W. M. **Germinação de sementes de alface**. Brasília: EMBRAPA Hortaliças, 2002. 23 p.

NOGUEIRA, L. S. **Plano de prevenção de riscos ambientais (PGRA) para empresas de galvanoplastia**. 2008. 32 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.

ORESCANIN, V. et al. Bulk composition and leaching properties of electroplating sludge prior/following the solidification/stabilization by calcium oxide. **Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, New York, v. 44, n. 12, p. 1282-1288, Dec. 2009.

\_\_\_\_\_. Citotoxicity status of electroplating wastewater prior/after neutralization/purification with alkaline solid residue of electric arc furnace dust. **Journal of Environmental Science and Health Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering**, New York, v. 44, n. 3, p. 273-278, Mar. 2009.

PAIVA, P. R. P. et al. Recuperação do zinco de poeiras de forno elétricos a arco por lixiviação alcalina. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 19., 2002. Recife. **Anais...** Recife: UFPE, 2002. 1 CD-ROM.

PASQUALINI, A. **Estudo de caso aplicado a galvanoplastia**. 2004. 98 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia**. Curitiba: UFPR, 2000. Disponível em: <<http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>>. Acesso em: 10 nov. 2011.

PUGAS, M. S. **Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduos de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo**. 2007. 95 p. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

SANTOS, A. C. S.; COSTA, H. M. da; RAMOS, V. D. Efeito de um resíduo do processo de galvanoplastia sobre a vulcanização da borracha natural (NR).

**Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Rio de Janeiro, v. 19, n. 3, p. 255-261, 2009.

SCOTT, K. Cause and control of losses of chromium during nitric-perchloric acid oxidation of aquatic sediments. **Analyst**, Cambridge, v. 103, p. 754-758, 1978.

SIEBENHOFER, M.; SCWEIGER, H. Upgrading of zinc from galvanic sludge and steel furnace dust. **Separation Science and Technology**, New York, v. 32, n. 1/4, p. 759-773, 1997.

SILVA, D. S. da. **Avaliação do potencial clastogênico de dois agroquímicos, utilizando o bioensaio de micronúcleos em Tradescantia pallida (Rose) Hunt. var. purpurea Boom (COMELINACEAE) - TRAD-MCN**. 2004. 44 p. Monografia (Graduação em Ciências Biológicas) - Universidade do Oeste de Santa Catarina, São Miguel do Oeste, 2004.

SMITH, W. H.; FOREMAN, T. Electrowinning/electrostripping and electro dialysis processes for the recovery and recycle of metals from plating rinse solutions. **Separation Science and Technology**, New York, v. 32, n. 1/4, p. 669-679, 1997.

SOUZA, P. A. et al. Características químicas de alface cultivada sob efeito residual da adubação com composto orgânico. **Horticultura Brasileira**, Brasília, v. 23, n. 3, p. 754-757, jul./set. 2005.

VIEIRA, R. D.; CARVALHO, N. M. **Testes de vigor de sementes**. São Paulo: FUNEP, 1994. 164 p.

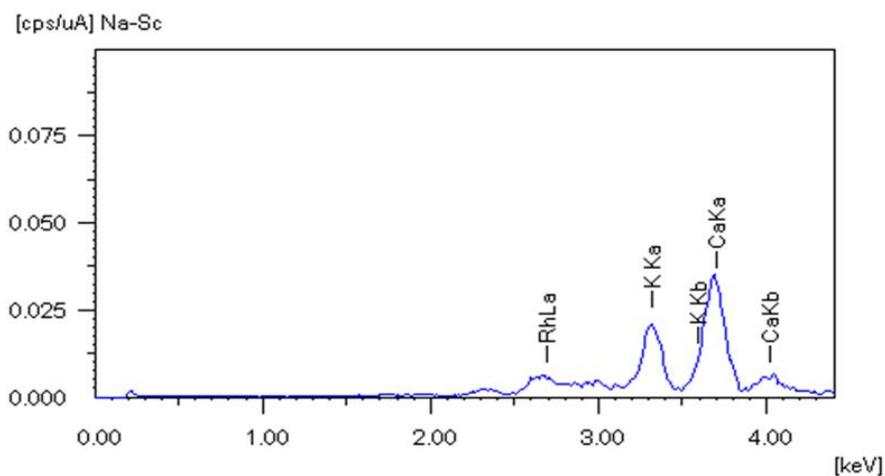
VIJAY, R.; SIHORWALA, T. A. Identification and leaching characteristics of sludge generated from metal pickling and electroplating industries by toxicity characteristics leaching procedure (TCLP). **Environmental Monitoring and Assessment**, Dordrecht, v. 84, n. 3, p. 193-202, June 2003.

WONG, J. W. C. et al. Toxicity evaluation of sewage sludges in Hong Kong. **Environment International**, New York, v. 27, n. 5, p. 373-380, Nov. 2001.

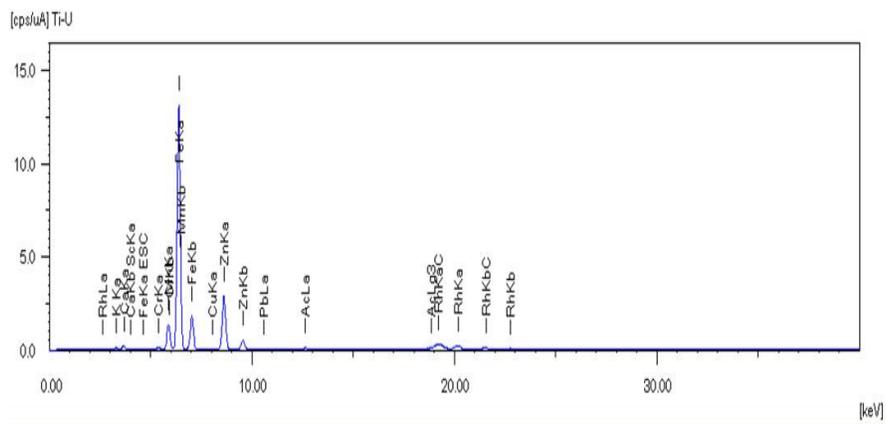
XU, X. et al. Preparation, characterization of wheat residue based anion exchangers and its utilization for the phosphate removal from aqueous solution. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 82, n. 4, p. 1212-1218, Apr. 2010.

## ANEXOS

## ANEXO I



Espectro de emissão por ED-XRF para os elementos situados entre o sódio e o escândio



Espectro de emissão por ED-XRF para os elementos situados entre o titânio e o urânio