

HELEN CRISTIANE ALVIM DITTÃO

QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM LODO GALVÂNICO

Assis

2011

HELEN CRISTIANE ALVIM DITTÃO

QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM LODO GALVÂNICO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA e a Fundação Educacional do Município de Assis – FEMA, como requisito do Curso de Graduação.

Orientador: Dr Idélcio Nogueira da Silva

Área de Concentração: Química

Assis
2011

FICHA CATALOGRÁFICA

DITTÃO, Helen Cristiane Alvim

Quantificação de cromo em lodo galvânico / Helen Cristiane Alvim Dittão. Fundação Educacional do Município de Assis - FEMA - Assis, 2011.

55p.

Orientador: Idécio Nogueira da Silva.

Trabalho de Conclusão de Curso – Instituto Municipal do Ensino Superior de Assis – IMESA.

Palavras-chave: 1. Cromo hexavalente, 2. Cromo trivalente, 3. Resíduo sólido tóxico

CDD: 660
Biblioteca da FEMA

QUANTIFICAÇÃO DE CROMO EM LODO GALVÂNICO

HELEN CRISTIANE ALVIM DITTÃO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, como requisito do Curso de Graduação de Química Industrial, analisado pela seguinte comissão examinadora:

Orientador: Dr. Idécio Nogueira da Silva

Analisadora: Ms. Patrícia Cavani Martins de Mello

Assis
2011

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus e também a minha família e a todos que colaboraram com o meu trabalho.

AGRADECIMENTOS

A Deus, o que seria de mim sem a fé que eu tenho nele.

Aos meus pais e familiares, que, com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até esta etapa de minha vida.

Ao meu professor orientador, Dr. Idécio Nogueira da Silva, pela paciência na orientação e pelo constante incentivo que tornaram possível a conclusão deste trabalho.

À minha banca, Ms. Patrícia Cavani Martins de Mello pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade.

A todos os professores da FEMA, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta pesquisa.

Aos amigos e colegas: Luiz Zardeto, Lorena de Almeida, Carlos Trigolo, Gilcelene Bruzon, Joelma Mayara Lopes, Érick Rafael, Ruth Pereira Salomão, Amanda Damiani e Nádía Soares, pelo incentivo e pelo apoio constantes.

E a todos que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

José de Alencar

RESUMO

O cromo hexavalente causa sérios danos à saúde humana e ao ambiente, pois é uma substância bioacumulativa. No seu estado trivalente o cromo é benéfico tanto à saúde quanto ao ambiente. O processo de galvanoplastia recebeu esse nome em homenagem ao cientista italiano Luigi Galvani. As indústrias galvânicas utilizam processos eletroquímicos, onde superfícies metálicas são recobertas com outro metal. As indústrias galvânicas geram grandes quantidades de efluentes líquidos, sólidos e gasosos, todos com propriedades muito tóxicas, pois são constituídas de metais pesados. O presente trabalho teve como objetivo determinar a porcentagem total de cromo em resíduo sólido do lodo galvânico proveniente de dois locais da indústria galvânica: um resíduo sólido do lodo do banho de cromo e outro resíduo sólido resultante do lodo das misturas de todos os efluentes da indústria. As análises das amostras foram feitas em triplicata. Após digestão nitroperclórica, as soluções foram diluídas e o cromo foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica. Foi lida a absorvância de cada amostra e através de uma curva padrão foram obtidas as concentrações de cromo. O resíduo sólido do lodo do banho de cromo apresentou 11,08% de cromo total, enquanto que o resíduo sólido resultante da mistura de todos os efluentes apresentou 1,69%. Independente da concentração de cromo o resíduo é classificado como de classe I (tóxico) segundo a norma 10004. Ele é armazenado em aterros industriais adequados. A alta porcentagem de cromo no resíduo proveniente do banho eletrolítico abre a possibilidade da reciclagem deste resíduo ser viável economicamente. A incorporação do cromo no cimento e na cerâmica é também uma alternativa. No entanto são necessários mais estudos sobre a segurança neste tipo de reutilização.

Palavras-chave: 1 - Cromo hexavalente; 2 - Cromo trivalente; 3 - Resíduo sólido tóxico.

ABSTRACT

Hexavalent chromium causes serious harm to human health and the environment cause it's a bioaccumulative substance. In his trivalent state chromium is beneficial to health and the environment. The electroplating process is named in honor of Italian scientist Luigi Galvani. Industries use galvanic electrochemical processes, where metal surfaces are coated with another metal. The galvanic industries generate large quantities of liquid, solid and gas, all very toxic because they are made of heavy metals. This study aimed to determine the percentage of total chromium in the solid waste galvanic sludge from two local electroplating industry: a solid waste sludge from chrome bath and other solid waste sludge resulting from mixtures of all wastewater from industry. Sample analysis was done in triplicate. After Nitropercloric digestion, solutions were diluted and chromium was determined by atomic absorption spectrophotometry. Was read the absorbance of each sample and using a standard curve was obtained concentrations of chromium. The solid residue of the chromium bath had 11.08% of total chromium, while the solid residue resulting from the mixture of all effluents had 1.69%. Regardless of the concentration of chromium this waste is classified as Class I (toxic) according to waste disposal rules 10004. It is stored in appropriate landfills. The high percentage of chromium in the residue from the electrolytic bath opens the possibility of recycling this waste be viable economically. The incorporation of chromium in cement and ceramics is also an alternative. However more research is needed on safety in this type of reuse.

Keywords: 1 - hexavalent chromium; 2 - Trivalent chromium; 3 - Toxic solid residue.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Perfuração do septo nasal.....	18
Figura 2	– Fluxograma do processo galvânico.....	22
Figura 3	– Desenho esquemático de uma célula eletrolítica.....	24
Figura 4	– Apresentação de gancheira.....	25
Figura 5	– Formação de cromo metálico.....	25
Figura 6	- Geração de poluentes no processo galvânico.....	27
Figura 7	– A cal utilizado no processo galvânico.....	29
Figura 8	– O cromo com coloração marrom ocre indicando cromo hexavalente.....	29
Figura 9	– Efluente tratado.....	29
Figura 10	– Tratamento do efluente com polieletrólito.....	30
Figura 11	– Tratamento com polieletrólito.....	31
Figura 12	- Acondicionamento e estocagem de resíduos perigosos.....	34
Figura 13	- Curva padrão.....	46
Figura 14	- Preparo das diluições.....	46
Figura 15	– Pilhas de limão.....	51

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do cromo.....	17
Tabela 2 - Limites especificados para cromo total.....	33
Tabela 3 - Resultado das análises das amostras de resíduo sólido	47

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	14
2.	DESCOBERTA DO CROMO.....	16
2.1	BENEFÍCIOS E MALEFÍCIOS DO CROMO.....	17
2.2	PRESENÇA DO CROMO NA INDÚSTRIA.....	19
3.	GALVANOPLASTIA.....	21
3.1	PRÉ – TRATAMENTO MECÂNICO.....	22
3.2	PRÉ – TRATAMENTO QUÍMICO.....	23
3.3	TRATAMENTO EM UMA CÉLULA ELÉTROLÍTICA.....	24
3.4	A IMPORTÂNCIA DA GANCHEIRA.....	24
3.5	ATUAÇÃO DO CROMO DECORATIVO NA INDÚSTRIA GALVÂNICA.....	25
3.5.1	Processo de cromação.....	26
3.6	EFLUENTES GERADOS PELO PROCESSO GALVÂNICO.....	26
3.6.1	Caracterização do efluente líquido.....	27
3.6.2	Redução de cromatos em meio ácido.....	28
3.7	A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE.....	30
3.8	CUIDADOS NO TRATAMENTO DE CROMO.....	31
3.9	O QUE SÃO RESÍDUOS SÓLIDOS.....	31
3.9.1	Resíduos sólidos de cromo a partir do processo do tratamento efluente líquido.....	34
3.10	TRATAMENTO DO LODO GALVÂNICO.....	35
3.11	ALTERNATIVAS E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS GALVÂNICOS.....	37
3.12	ATERROS INDUSTRIAIS.....	38
3.12.1	Localização de aterros de resíduos industriais perigosos.....	39
3.12.2	Impermeabilização inferior.....	39

3.12.3	Impermeabilização superior.....	40
4.	VANTAGEM NA UTILIZAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE EM BANHOS DECORATIVOS.....	42
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO GALVÂNICO.....	43
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.2.1	Materiais.....	43
4.2.2	Métodos.....	44
4.2.2.1	Coleta do lodo.....	44
4.2.2.2	Digestão da amostra.....	44
4.2.2.3	Espectrofotometria de absorção atômica.....	45
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.	APLICABILIDADE NO ENSINO MÉDIO.....	49
6.1	CONSTRUÇÃO DO EXPERIMENTO.....	51
7.	CONCLUSÃO.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53

1. INTRODUÇÃO

O homem em sua constante busca por alternativas para sua sobrevivência, quase sempre excedeu seus limites, causando danos e transtornos, se preocupando com o meio ambiente somente agora ao se dar conta de cenários dantescos resultantes de seus atos.

O gerenciamento dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias é atualmente um dos principais problemas vivenciados pelas empresas no que tange a área de meio ambiente. Sendo importante ressaltar, que a responsabilidade desse gerenciamento, que tem seu início com a geração indo até a disposição final dos resíduos, é do próprio gerador, ou seja, da própria indústria (CONAMA, Resolução nº 005 de 1993).

O foco deste trabalho será o lodo resultante do processo de tratamento de efluente galvânico que possui metais pesados. Dentre esses metais pesados iremos caracterizar o elemento cromo que mal manuseado implica em risco ao meio ambiente e a saúde da população.

Para tanto, inicialmente falaremos um pouco sobre o processo de descoberta do cromo, seus benefícios e malefícios para o meio ambiente e para a saúde humana, dando sugestões em quais processos pode ser aplicado o resíduo sólido como forma de reaproveitamento sustentável e sua presença na indústria.

Também falaremos do processo de galvanoplastia, onde iremos conhecer o método de cromação acompanhando o tratamento das peças desde o processo químico e mecânico até os resultados finais e satisfatórios da cromação decorativa. Abordaremos os cuidados no tratamento do cromo, o que são os resíduos sólidos resultantes deste processo e qual o tratamento a ser dado ao lodo galvânico bem como as alternativas de destinação de resíduos galvânicos de forma sustentável.

A prática do coprocessamento de resíduos na indústria de cimento tem se expandido devido à necessidade crescente de uma destinação ambiental e socialmente mais adequada de resíduos provenientes de diversos processos industriais.

Apresentaremos a caracterização do lodo galvânico, os materiais e métodos utilizados e os resultados da pesquisa. Através da absorção atômica obteremos a percentagem de cromo total dos resíduos gerado ao final do processo de cromação, tendo como objetivo quantificar o cromo presente no lodo galvanico e sugerir um destino sustentável.

Finalizaremos com uma sugestão de aplicabilidade desta pesquisa no Ensino Médio, pois, apesar da falta de laboratórios no ensino público, o professor pode soltar a imaginação e utilizar-se da criatividade e materiais alternativos para realizar experimentos que são tão interessantes quanto os realizados em laboratório.

2. DESCOBERTA DO CROMO

O elemento cromo foi descoberto por Nicolas Louis Vauquelin em 1797 na Sibéria, em 1798 o cromo foi isolado através da redução do CrO_3 com carvão mineral, em temperaturas altas, foi encontrado em um minério de cloração avermelhado a Crocoita, contendo cromato de chumbo PbCrO_4 é facilmente encontrado na Rússia o metal é o sétimo mais abundante no planeta. Denomina-se o nome cromo do grego (Chroma = cor) devido à cor intensa dos seus compostos variando a partir do estado de oxidação, o efeito dessas cores pode ser observado em algumas pedras preciosas, como esmeralda, rubi, safira, a jade essas devem sua beleza à presença do elemento cromo em suas composições (ROCHA, 1983).

A cromita (FeCr_2O_4) é um mineral que contém a manifestação do metal, em abundância na natureza, sendo a África do Sul, União Soviética, Turquia, Filipinas, Finlândia e Índia a maior produtora mundial desse metal (COSTA; et. al, 2010).

Esse elemento químico, de símbolo Cr é pertencente a grupo VI b da tabela periódica, sendo um metal branco, lustroso, duro e quebradiço, de densidade $7,19(\text{cm}^3)^{-1}$ e ponto de fusão 1900°C . Na natureza é raro encontrar o cromo na forma de metal, pois possui um comportamento muito parecido ao do Urânio, Tungstênio e Molibdênio. O cromo quando elevado a temperaturas altas pode se ligar diretamente aos halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio. Porém pode ser solúvel em ácido nítrico e água régia (NASCIMENTO, 1983).

O cromo tem variação de oxidação de -2 a +6, porém as formas, trivalente e hexavalente são as formas mais estáveis desse elemento (VIRGA, 2006).

A tabela 1 mostra as características importantes do cromo (SILVA, 2005).

Propriedade	Cromo
Nº atômico	24
Conf. Eletrônica externa	3d ⁵ 4s ¹
Massa atômica	51,996
Densidade do sólido a 20°C (g/cm ³)	7,188
Volume atômico (cm ³)	7,24
Ponto de fusão (°C)	1900
Ponto de ebulição (°C)	2672
Potencial de ionização	6,76
Raio atômico (Aº)	1,25
Dureza HV(kg/mm ²)	750-1050

Tabela 1 – Característica do cromo. (In. SILVA, 2002, p.07).

Segundo Silva (2002), o cromo, segundo seu potencial padrão, é um metal não nobre e deveria comportar-se como o ferro, quanto às reações corrosivas. Na prática, verifica-se que esse metal se comporta como um metal nobre, devido ao fato de se passivar em meio pouco oxidante e a baixas temperaturas. Por isso é muito usado como material eletrodepositado sobre o ferro e sobre outros metais para evitar a corrosão. É usado principalmente na fabricação de aços especiais e na produção de camadas protetoras por eletrodeposição sobre peças metálicas.

2.1 BENEFICIOS E MALEFICIOS DO CROMO

O site Recicloteca caracteriza o cromo como um metal pesado, utilizado como fonte principal em indústrias de corantes, esmaltes, tintas, ligas com aço e níquel e cromagem de metais, ocasionando como impacto à saúde asma (bronquite) e câncer.

O cromo VI pode ser encontrado em várias formas como: cromato (CrO₄⁻²), dicromato (Cr₂O₇⁻²) ou trióxido de cromo (CrO₃). São ótimos oxidantes em pH ácido (RUOTOLU, 2003).

Cromo VI é um carcinógeno humano reconhecido e muitos trabalhadores são expostos a este composto químico. A fumaça contendo este elemento químico causa uma variedade de doenças respiratórias, incluindo câncer. O contato da pele com compostos de cromo causa dermatite alérgica e, mais raramente, pode provocar ulcerações na pele formando cicatrizes e até perfurações do septo nasal. Há suspeitas de que este composto químico possa afetar o sistema imunológico de seres humanos.

Por suas propriedades, o cromo hexavalente é utilizado para vários ramos da indústria, como na indústria de corantes, de couro e na metalúrgica tendo uma ótima aceitação por suas propriedades de ligas metálicas e como protetoras dos agentes oxidantes ambientais (RIVERA, 1997).

O cromo hexavalente, inclui problemas de toxicidade aguda e crônica no sistema imunológico de seres humanos como: úlceras, perfurações do septo nasal, inflamação da laringe, danos aos pulmões e rins, incluindo a ação carcinogênica como exemplo câncer no pulmão. Sendo tóxico também para muitas plantas, animais aquáticos e bactérias (RIVERA,1997).



Figura 1 - Perfuração do septo nasal Silva (2002, p.14).

O cromo trivalente é essencial ao homem caracterizado como nutriente está presente em baixas concentrações nos alimentos. É recomendado que se consuma 50-200 ug/dia. Dentre os alimentos mais ricos em cromo trivalente está o peixe, lagosta, frango e o levedo de cerveja, a ingestão desse elemento desempenha papel importante no metabolismo da glicose, lipídios e proteínas, porém a falta provoca distúrbios em relação ao metabolismo da glicose, levando aos sintomas da diabete, provocando neuropatia periférica, perda de peso, níveis elevados de colesterol, opacidade da córnea, além de desenvolver doenças cardiovasculares (PEREIRA, *et. al.*, 2010).

2.2 A PRESENÇA DO CROMO NA INDÚSTRIA

Segundo Gianneti (2002), o elemento químico cromo é empregado na indústria, principalmente para fazer aços inoxidáveis e outras ligas metálicas. Na forma do mineral cromita, é empregado na indústria de refratários para fazer tijolos de fornos metalúrgicos. Compostos de cromo produzidos pela indústria química são usados na indústria de tratamentos superficiais (por exemplo, a eletrodeposição de cromo, conhecida na indústria de galvanoplastia e o processo por cromado), manufatura de pigmentos, curtume de couro, tratamento de madeira e tratamento de água (podendo ser usado como inibidor da corrosão na água usada em torres de resfriamento).

Gianneti (2002) relata que cuidados especiais são necessários tanto na manipulação durante o processo industrial como no tratamento dos resíduos. Os resíduos possuem alto poder de contaminação, quando não são convenientemente tratados e simplesmente abandonados em corpos d'água, aterros industriais ou mesmo lixeiras clandestinas. Com facilidade, o cromo atinge o lençol freático ou mesmo reservatórios ou rios que são as fontes de abastecimento de água das cidades. Se o resíduo é degradado no solo, o cromo permanece e pode ser absorvido por plantas que posteriormente servirão de alimento diretamente ao homem ou a animais, podendo por este caminho também atingir o ser humano.

SILVA & NETO (2002) reforçam que:

Na literatura, existem poucos trabalhos no sentido de recuperar metais pesados, principalmente o cromo em lama ou lodo provenientes do tratamento de neutralização /precipitação química. Segundo STOLL *et al.*(1999), o reaproveitamento desses metais consiste num processo antieconômico, tornando-se necessário, a busca de soluções alternativas para a sua disposição final. Uma possibilidade é empregar esse lodo na composição química do cimento e em materiais cerâmicos (BORGES *et al.*, 2000; KELLER *et al.*, 2000). Entretanto algumas pessoas são alérgicas a esses metais pesados, que podem causar edemas quando a pele entra em contato com a pasta úmida do cimento ou com o material cerâmico. Por outro lado, já para BROWNET *et al.* 1986 a recuperação desses metais pesados no lodo merece atenção, pois grande parte desses metais têm valor econômico e também potencial tóxico ao meio ambiente.

3. GALVANOPLASTIA

A galvanoplastia recebeu esse nome em homenagem ao cientista italiano Luigi Galvani, as indústrias galvânicas utilizam processos eletroquímicos, este processo cobre a superfície das peças através de imersão de outro metal que é chama de “banho”, estes banhos pode ser de cromo, anodização, fosforização estanho, cobre, zinco e oxidação preta. O objetivo do processo é aumentar a resistência das pesas para trabalhos mais intensos ou como decoração (SILVA, 2002).

O espaço físico da galvânica tem caráter úmido vindo não só da evaporação das águas de lavagem onde é submetida a limpezas das peças, que passam pelo processo galvânico, mas também pela evaporação obtida das perdas das soluções eletrolíticas. Por ser um ambiente de trabalho arriscado é necessário que os trabalhadores utilizem equipamentos de proteção coletiva e individual (E.P.C e E.P.I) (SILVA, 1991).

Os tanques utilizados na galvanoplastia, por conter substâncias perigosas geralmente são feitos de ferro revestido por cloreto de polivinila, polietileno, borracha ou tanques de fibra de vidro. Esses tanques precisam de um sistema de exaustão que tem por finalidade evitar a contaminação do ar por vapores e névoas tóxicas. Usa-se também, principalmente nos banhos de cromo, bolas de polipropileno ou isopor diminuindo assim a superfície de contato com o ar evitando que se liberem os vapores e névoas tóxicas (SILVA, 1991).

Para formular a idéia de um processo galvânico, é necessário que conheçamos uma linha de produção. Utilizaremos o processo de cromação de uma empresa da região de Ourinhos-SP como referencial de nosso estudo. As peças que chegam da estamparia onde elas tomam formas geométricas no nosso caso puxadores de armário e de portas de blindex contém rebarbas, graxa ou óleo e podem estar oxidadas. Para uma perfeita eletrodeposição sobre a superfície metálica, as peças devem estar limpas e lisas, para esse fim é preciso duas etapas: pré-tratamento mecânico e químico (SILVA 1991).

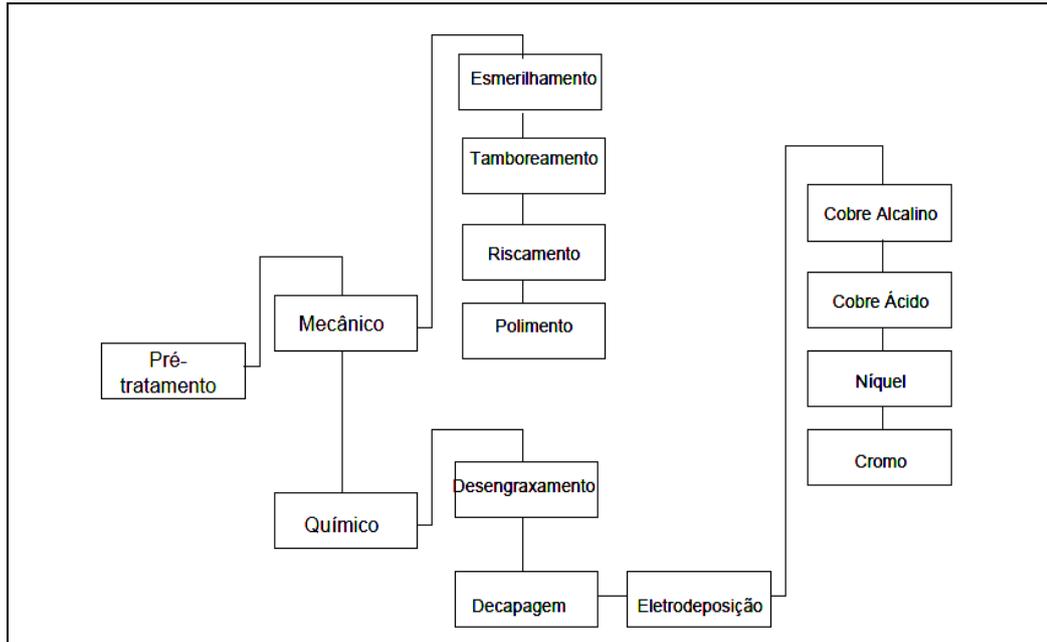


Figura 2 – Fluxograma do processo galvanico. (In. SILVA, 1991, p.15).

3.1 PRÉ-TRATAMENTO MECÂNICO

Na etapa mecânica, removem irregularidade das peças utiliza técnicas de esmerilhamento, tamboreamento, riscamento, vibração, escovação, lixamento, polimento e jateamento e preparação manual. O processo alisa e limpa a superfície das peças, riscamento alisa utilizado escovas de aço ou vibra, esmeril utiliza lixas (CASAGRANDE, 2009, p.08).

Casagrande (2009, p.08) define os seguintes procedimentos, jateamento: processo que utiliza área para retirar resíduos de tratamentos térmicos; esmerilhamento: remove rebarbas; polimento: plaina - se e fecha as superfícies não plainas da superfície do metal; tamboreamento e vibração: este processo tem a finalidade de tirar rebarbas de pequenas pesas em grande quantidade.

Processo manual: por suas formas adquirindo ângulos de difícil acesso, são tratadas manualmente a limpeza é feita por escovas de aço, limas tem como objetivo tirar arestas cortantes (CASAGRANDE, 2009,p.08).

Esta etapa a quantidade de pó gerada pelo polimento é grande, para melhor atender as necessidades dos trabalhadores necessita de malhas filtrantes como sistema de exaustão (SILVA, 1991).

3.2 PRÉ-TRATAMENTO QUÍMICO

Na etapa pré – tratamento químico, as peças são presas as gancheiras colocadas em uma haste chamadas de barramento podendo ser de cobre ou latão utilizando-se preso no meio dos tanques que contém as soluções eletrolíticas ou também conhecido como banhos, dividindo-se em processos de desengraxamento alcalino e eletrolítico e decapagem alcalina e ácida (SILVA, 1991).

O desengraxe consiste num tratamento que retira as graxas e óleos utilizando solventes orgânicos para esse fim; gasolina, querosene tri e tetracloroetileno.

O desengraxamento alcalino sendo o processo que tem por finalidade deixar a peça limpa para que a eletrodeposição metálica seja concluída com ótima aderência e sem manchas. Podem ser utilizadas as seguintes substâncias para o desengraxante alcalino, hidróxido de sódio ou potássio, fosfato de sódio, carbonato de sódio e glutamato e citrato de sódio (SILVA, 1991).

No desengraxe eletroquímico: a peça é colocada em um meio catódico, anódico ou alternando em meio alcalino (CASAGRANDE, 2009).

O processo de decapagem eletrolítica pode se classificar em alcalino ou ácida, onde o primeiro consiste em eliminar resíduos do esmerilhamento e o segundo remover cascas de fundição de peças (óxidos formados em pontos de solda). (SILVA, 1991).

Ao fim de cada etapa, as peças sempre são lavadas com água de (SILVA, 1991).

3.3 TRATAMENTO EM UMA CÉLULA ELÉTROLÍTICA

Para Casagrande (2009), a etapa de tratamento é realizada em uma célula eletrolítica, onde a peça a ser tratada é ligada ao pólo negativo de uma fonte de corrente contínua, tornando-se cátodo, no qual ocorre a deposição. O eletrodo ligado ao pólo positivo da fonte de corrente será o ânodo. Além do cátodo e do ânodo, é necessário uma solução contendo os íons metálicos a serem depositados sobre o cátodo. Esta solução é chamada de eletrólito, solução ou simplesmente banho; assim como representa a figura 3.

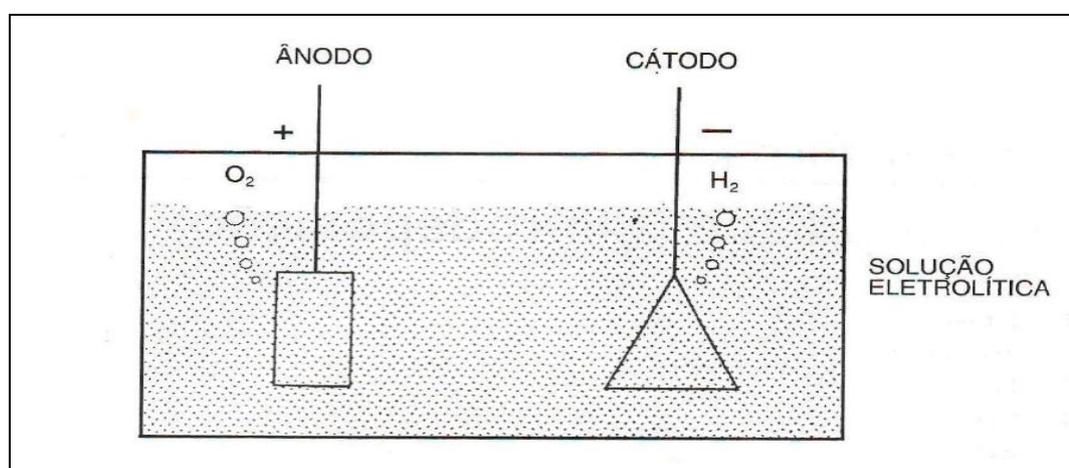


Figura 3 - Desenho Esquemático de uma célula eletrolítica. (In. CASAGRANDE, 2009, p.10).

3.4 A IMPORTÂNCIA DA GANCHEIRA

A gancheira tem importante papel para a fixação da superfície nas peças, pois uma gancheira mal feita ou mal posicionada pode trazer perdas das peças. Deve ser confeccionada da melhor forma possível para transportar a alta densidade de corrente relativa usada na deposição de cromo. A gancheira deve ser revestida com plastissol a fim de evitar arraste excessivo do banho de cromo evitando perda. O bom posicionamento das peças na gancheira evita acúmulo de gás hidrogênio (JUNIOR, SILVA, 2010). A figura 4 apresenta uma gancheira.



Figura 4 - Apresentação de gancheira.

3.5 ATUAÇÃO DO CROMO DECORATIVO NA GALVÂNICA

O cromo decorativo deposita-se na superfície das peças por uma fina camada de cromo. Sobre o material básico deposita-se primeiro uma camada de cobre, em seguida uma camada de níquel e cromo. Em outros processos as peças recebem apenas as camadas de níquel. O aço inox recebe apenas o cromo.

Silva (2002) aponta que, “o processo químico é uma reação de oxiredução, onde o metal é oxidado a sua valência normal (+2 ou +3) e o cromo hexavalente é reduzido ao estado trivalente”.

O mesmo autor ainda diz que na indústria galvânica de peças decorativas, a película depositada sobre as peças tem característica fina com o objetivo de evitar manchas e embelezar a peça. Na figura 5 pode-se constatar a formação de cromo metálico.

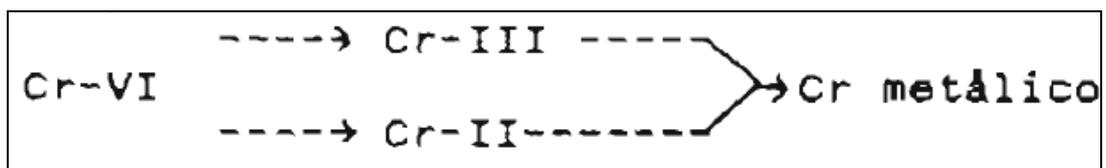


Figura 5 - Formação de cromo metálico (In SILVA, 1991, p.18).

3.5.1 Processo de cromação

O ácido crômico é a substância que constitui o banho de cromo decorativo é obtido a partir de óxido de cromo (VI) em ácido sulfúrico. Para obter uma eletrodeposição (camada metálica depositada sobre uma superfície metálica) uniforme e eficaz, é interessante se aplicar uma densidade de corrente catódica, o catodo é o eletrodo onde ocorre às reduções, produzindo hidrogênio (peças presas na gancheiras é o catodo) (SILVA, 1991).

O autor citado acima ainda relata que, a camada metálica que se deposita sobre a superfície da peça preparada com banho de níquel, níquel e cobre ou aço inox, seja concluído com sucesso, é necessário que utilize os métodos de densidade de corrente de 7 a 20 A/dm².

A corrente anódica é um eletrodo onde ocorrem as oxidações nos banhos de cromo, utiliza-se o anodo de chumbo, de caráter insolúvel para manter as concentrações dos íons metálicos que constitui o banho.

Reação generalizada que pode ocorrer no anodo (SILVA, 1991):



3.6 EFLUENTES GERADOS PELO PROCESSO GALVÂNICO

Conforme SILVA (2002), os processos da galvanoplastia geram efluentes de três características diferentes, gasosa, líquida e sólida.

Efluentes líquidos são gerados por descarte de banhos, e água de lavagem de gancheiras após cada processo galvânico. O efluente tem coloração e temperatura acima da temperatura ambiente, emitindo gases tóxicos. Os efluentes sólidos são o resultado da precipitação a partir do tratamento do efluente líquido. Resíduo sólido gerado denomina-se lodo ou lama galvânica, podendo ter colorações como azul, verde, laranja, branco leitoso, marrom acinzentado (SILVA, 2005).

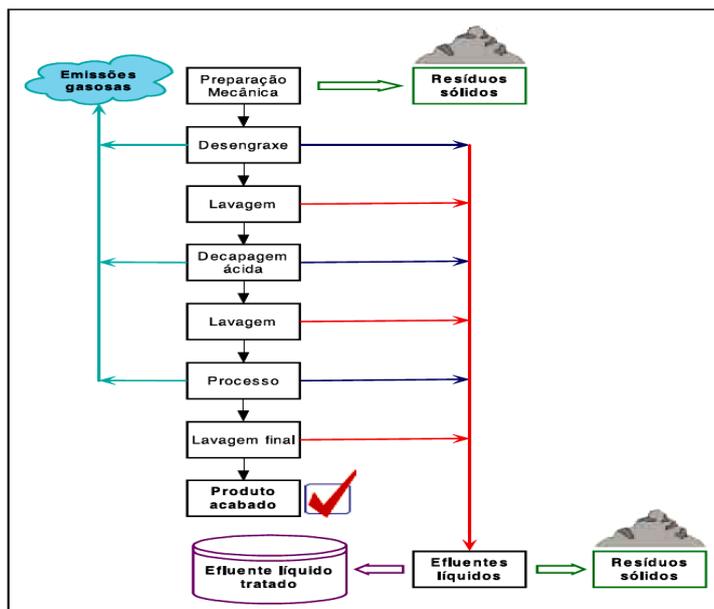


Figura 6 - Geração de poluentes no processo galvanico (In. SILVA, 2005, p.15).

3.6.1 Caracterização do efluente líquido

Os resíduos líquidos vindo da lavagem das peças a cada processo de eletrodeposição dos banhos, são conhecidas como efluentes. O efluente contém poluentes tóxicos, podendo acumular em toda a cadeia alimentar trazendo sérios riscos tanto para o meio ecológico e a saúde humana. (BERTORELI, 1977).

Para um tratamento mais eficaz o efluente deve ser canalizado e encaminhado através de tubulações até os tanques, evitando misturas não favoráveis ao seu tratamento. (BERTORELI, 1977).

O princípio básico do tratamento de efluentes físico – químico é transformar cromo dissolvido na forma iônica em outro produto que não seja solúvel em água. Este produto são os hidróxidos metálicos. Para a formação destes hidróxidos basta que adicionemos aos efluentes íons hidroxilas (provenientes de cal e da soda cáustica). Todos os metais com exceção ao cromo hexavalente (Cr^{6+}) reagem com facilidade em contato com hidroxilas (OH^-). O metal cromo é a única exceção, pois somente reage com o (OH^-) se estiver na forma trivalente (Cr^{3+}). Portanto, a primeira etapa no tratamento do cromo, deve-se baixar o pH com ácido sulfúrico para $\text{pH} = 2,0$, e reduzi-lo de Cr^{6+} para Cr^{3+} , com o auxílio de um agente redutor (SILVA, 1991).

O agente redutor que utiliza para o redução do cromo VI, e o metabisulfito de sódio a 10% (Na₂S₂O₅) (BORGES, *et. al.*, 2003).

Borges, et al, 2003 demonstra que o metabisulfito de sódio em a água, forma bisulfito de sódio: Na₂S₂O₅ + H₂O → NaHSO₃.

A redução ocorre em meio ácido convertendo o cromo VI em III, 4H₂CrO₄+6NaHSO₃+3H₂SO₄ → 2Cr₂(SO₄)+ 3Na₂SO₄+10H₂O.

Formação do precipitado hidróxido crômico a partir de hidróxido de cálcio.

Cr₂(SO₄)₃ + 2Ca(OH)₂ → 2Cr(OH)₃ + 3CaSO₄ (BORGES, *et. al.*, 2003).

3.6.2 Redução de cromatos em meio ácido

De acordo com Borges, *et. al.* (2003), o processo de redução com metabissulfito reage em meio ácido, quanto mais ácido estiver o meio mais rápido reduz o Cr⁶⁺ para Cr³⁺. Observa-se uma variação na coloração do marrom ocre ao verde, que identifica a existência de cromo III. O efluente no estado trivalente se torna menos prejudicial ao meio ambiente. Após a redução, acontece a neutralização, responsável pela formação de hidróxidos metálicos, pela adição de hidroxilas proveniente de solução alcalina óxido de cálcio (cal) deixando em agitação. A adição de CaO consisti em proporcionar as condições ótimas para precipitação dos hidróxidos.

O mesmo autor ainda destaca que, a floculação, processo que agrega os coágulos em suspensão vindo da precipitação dos hidróxidos, tornando-os maiores e de maior peso acelerando a velocidade da decantação. Isso ocorre devido à adição de polieletrólito (SILVA, 2005).



Figura 7 - A cal utilizada no processo galvânico.



Figura 8 – O cromo com coloração marrom ocre indicando cromo hexavalente.



Figura 9 - Efluente tratado evidenciando a presença de cromo trivalente pela cor verde.

3.7 A UTILIZAÇÃO DE POLIELETRÓLITOS NO TRATAMENTO DE EFLUENTE

A utilização de polieletrólito no tratamento de efluente tem grande importância.

Os Polieletrólitos tem cadeia molecular muito extensa e são polímeros, e podem ser classificados em catiônicos, aniônicos e não-iônicos e diluídos em água se ionizam obtendo cargas positivas classificando-se como catiônico. Os aniônicos de forma semelhante aos catiônicos obtêm cargas negativas, os não-iônicos não se ionizam em água por isso não são polieletrólitos. (SILVA, 2005).

O polieletrólito tem a propriedade de atrair partículas sólidas menores, assim como um ímã atrai partículas de ferro, esse fenômeno ocorre graças ao grande peso molecular. A esse fenômeno chamamos de floculação (SILVA, 2005).



Figura 10 - Tratamento do efluente com polieletrólito.

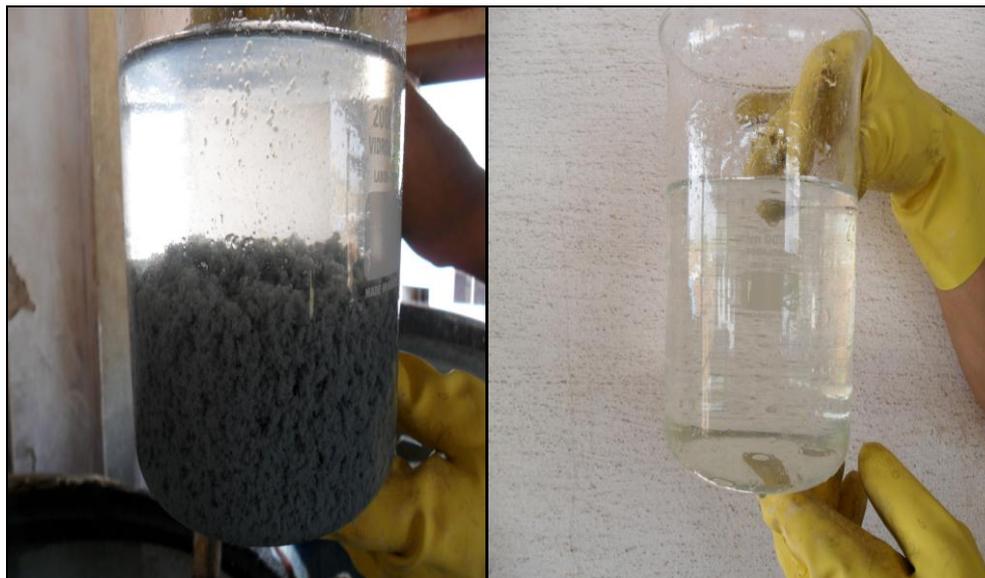


Figura 11 - Tratamento com polieletrólito.

3.8 CUIDADOS NO TRATAMENTO DE CROMO

Para Gonzáles (2010, p.07), quando a redução com metabissulfito é realizada em meio fortemente ácido, com pH menor que dois, a reação química gera ácido sulfuroso (H_2SO_3), podendo também se decompor em dióxido de enxofre. Sob diversas circunstâncias, o gás que sai do processo vai para atmosfera. Seu cheiro é irritante e desagradável e, em contato com os olhos e pele, pode causar irritação e severas queimaduras.

3.9 O QUE SÃO RESÍDUOS SÓLIDOS

Segundo ABNT, NBR 10004/04 (2004, p.07) resíduos sólidos: são resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na

rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviável em face à melhor tecnologia disponível.

Silva (2002, p.15) aponta que os resíduos sólidos podem ser classificados como Resíduo classe I (perigoso); Resíduo classe II (não inerte) e Resíduo classe III (inerte), segundo a NBR-10004. Essa classificação está baseada na análise do lixiviado (NBR-10005) e do solubilizado (NBR-10006) nas amostras de resíduos coletadas, segundo a NBR-10007. O processo de lixiviação tem finalidade avaliar o potencial químico do resíduo como cromo, chumbo, cádmio, fenóis, fluoretos. Os resíduos que não atenderem ao permitido passará por processos de tratamento para que possa ser utilizado em outro meio, como aterro sanitário entre outros.

Silva (2005),

descreve que, são classificados como classe I ou perigosos, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

Segundo ABREU (2006), em junho de 1990, foi publicada a definição de resíduos perigosos, em particular, estão as restrições para os resíduos de cromo (D007/40 CFR, parte 261.3 – Definição de Resíduos Perigosos), onde ficou estabelecido que se o teor de cromo total para uma amostra representativa do resíduo sólido no extrato líquido for maior ou igual a 5mg/L, este é perigoso. A EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) estabelece Métodos de Ensaio e limites específicos para a caracterização dos resíduos, visando determinar quais propriedades são importantes à saúde e ao meio ambiente, sendo que os resíduos sólidos que ultrapassem os limites especificados pela lei, quanto às propriedades de ignição, corrosão, reatividade e toxicidade EP serão considerados como resíduos perigosos.

A tabela a seguir mostra alguns exemplos dos limites especificados para cromo total, cromo trivalente e cromo hexavalente perante algumas legislações.

LEGISLAÇÃO	MEIO	LIMITES
NBR 10004 ^(29,95)	sólido (extrato lixiviado) solo	5mg/L (Cr total) 100mg/Kg (Cr VI)
CONAMA ⁽⁵⁰⁾	água	0,50mg/L (Cr III) 0,05mg/L (Cr VI)
U.S. EPA ^(32,14,63)	sólido (extrato lixiviado)	5mg/L (Cr VI)
	água para consumo humano	50µg/L (Cr total)
	água para ambientes aquáticos	100µg/L (Cr total)
<i>Califórnia Code of Regulations</i> ⁽¹⁴⁾	resíduo sólido ou solo	2500mg/kg (Cr III) 500mg/kg (Cr VI)
	água	560 mg/L (Cr III) 5mg/L (Cr VI)
República Federativa da Alemanha ⁽²³⁾	solo	100mg/kg (Cr total)
	água (despejos industriais)	2mg/L (Cr total) 0,5mg/L (Cr VI)
	ar	1 a 5 mg/m ³ (Cr total)
Legislação Européia ^(19,90)	água	0,2 - 0,5mg/L (Cr VI)
	solo (seco)	150-250mg/kg (Cr III)
Legislação Inglaterra ⁽²⁸⁾	solo (agricultura)	500mg/kg solo ácido (CrIII) 1000mg/kg solo alcalino (CrIII)

Tabela 2 – Limites especificados para cromo total, Cr (III) e Cr (VI) segundo algumas legislações. (In. ABREU, 2006, p. 43).

3.9.1 Resíduos sólidos de cromo a partir do processo do tratamento efluente líquido

A maioria dos metais é removida do efluente na forma de hidróxido. A eliminação desse resíduo constitui-se atualmente num dos maiores problemas a serem resolvidos, uma vez esse resíduo seja manipulado de forma inadequada e levados ao solo, dando chance ao perigo de contaminações de lençóis de água subterrâneos. (SILVA, 2002)

Recém precipitados, os hidróxidos ocupam um volume muito grande e contém alta porcentagem de água. Pode ser feita uma remoção mecânica de 90% do volume passando por filtro – prensa, mas contendo ainda 65% a 70% de água (SILVA, 2005). “Secando-se o lodo saído do filtro-prensa, pode-se alcançar uma nova diminuição de volume de até 60% (transformação dos hidróxidos metálicos presentes no lodo em óxidos)” (SILVA, 2005 p.26).

Algumas empresas destinam de forma econômica os resíduos sólidos, de forma adequada após saírem do filtro - prensa aplicando-se técnica estocagem (SIMAS, 2007). A figura 12 aponta a maneira adequada de se estocar os resíduos perigosos.



Figura 12 - Forma adequada de acondicionamento e estocagem de resíduos perigosos (In. SIMAS, 2007, p.68).

O aterro industrial é uma técnica de disposição final de resíduos industriais no solo, tem por objetivo causar menos impacto à saúde e ao meio ambiente, são feitas valas no solo com sistemas de impermeabilização, onde se deposita os resíduos de forma compactada, esses aterros têm classificação I resíduos perigosos, por isso são cobertos por uma estrutura metálica que impossibilita o risco de contaminação do lençol freático pela água das chuvas.

A estocagem do resíduo sólido em longo período pode trazer problemas como grandes acumulações de estocagem de resíduos perigosos, outra alternativa é o aterro industrial (SIMAS, 2007).

Segundo o mesmo autor citado anteriormente, num futuro próximo poderão haver dificuldades em dispor tais materiais, pois as áreas disponíveis para o aterro industrial podem não crescer na mesma proporção da geração dos resíduos industriais gerados. Por esse motivo é interessante reciclar (GONÇALVES, FERRER, 2002).

3.10 TRATAMENTO DO LODO GALVÂNICO

Segundo Schneider (et al., 2001), os resíduos galvânicos, sendo considerados perigosos, exigem tipos de tratamentos diferenciados e disposições tecnicamente adequadas.

Independentemente dos tipos de material que os constitui, os lodos devem ser tratados ou dispostos em instalações localizadas dentro da própria indústria ou fora dela e transportados dos locais de geração até essas instalações. Existem métodos de tratamento e destinação de lodos, sendo que um dos mais usados é a disposição em aterros industriais. Muito embora, em alguns casos particulares, seja possível dispor em aterros resíduos com teor de umidade superior a 85%, geralmente só se aceitam materiais com baixo teor de umidade e com uma certa capacidade de suporte. Os métodos mais comumente utilizados para desidratação de lodos são a centrifugação, os filtros-prensa, a filtração a vácuo e os leitos de secagem (SCHNEIDER et al., 2001).

De acordo com Borgo (2005), Asavapisit e Chotklang desenvolveram uma pesquisa para descobrir o potencial de solidificar o lodo galvanico numa matriz de cimento contendo poeira de incinerador (PFA *pulverized fuel ash*) e alcalis ativados (Na_2SiO_3 e Na_2CO_3). A mistura foi composta por 30% de cimento e com 70% do PFA. As concentrações dos dois alcalis ativados foram de zero, 4%, 6% e 8% em peso. Os resultados obtidos foram um aumento na resistência das amostras contendo a mistura de cimento e PFA com os alcalis. Além disto, o metal não lixiviado dos resíduos solidificados com 8% de Na_2CO_3 foi menor do que a concentração nas amostras de 4 % de Na_2SiO_3 . Isto acontece provavelmente porque o pH dos lixiviados dos resíduos solidificados com 8% de Na_2CO_3 , na faixa entre 8.4 e 9.8, foi adequada para estabilizar mais hidróxidos metálicos. A conclusão foi de que há um aumento na força de resistência das amostras desenvolvidas com cimento e PFA na presença de alcalis ativados (Na_2SiO_3 e Na_2CO_3) e foi considerada maior do que as amostras sem estes compostos. A máxima força obtida foi nas concentrações de 4% e 8 % de Na_2SiO_3 e Na_2CO_3 , respectivamente. A adição do lodo galvânico diminui a resistência da amostra. As concentrações de Pb, Cd e Cu no lixiviado estão abaixo das detectadas no ensaio de absorção atômica e as concentrações de Cr, Zn e Fe foram detectadas. As quantidades de Cr, Zn, e Fe no lixiviado tendem a crescer quando ocorre aumento do pH. Os resultados mostram que as concentrações de Cr (5 mg/l), no lixiviado, excede ao valor da regulamentação da EPA quando o lodo galvânico é adicionado com mais de 10% e 20%.

Ract, Espinoza e Tenorio (2003) estudaram a possibilidade de coprocessar¹ lodos galvânicos, contendo metais pesados em fornos de clínquer. Vale ressaltar que lodos galvânicos são classificados como resíduos perigosos pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), desde 1987. Em suas análises químicas da matéria-prima e do lodo galvânico, os pesquisadores verificaram que o teor de Cu e Ni aumentaram de 2 ppm e 58 ppm para 2,4 e 1,2% (p/p) respectivamente com a introdução dos lodos galvânicos em relação à matéria prima do clínquer. A partir

¹ Co-processamento, por definição, é a técnica que permite a queima de resíduos em fornos de cimento mediante dois critérios básicos: reaproveitamento de energia, para que o material seja utilizado como substituto ao combustível, ou reaproveitamento como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer (HANDA e SCHILING, 2003).

desses resultados, Ract, Espinoza e Tenorio (2003) realizaram testes de queima da matéria prima do clínquer e misturas contendo 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 5% (p/p) de lodos galvânicos. Os resultados dessa análise indicaram que quanto maior a concentração de lodos galvânicos, maior a tendência de redução de temperatura quando acontece a formação de $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (silicato de cálcio) e a formação de líquido. Por outro lado, os autores observaram que concentrações de lodos galvânicos acima de 2% (p/p) não afetaram as reações de clinquerização. Ract, Espinoza e Tenorio (2003) observaram ainda que 100% (p/p) do Ni e 99% (p/p) do Cu incorporaram-se na matriz do clínquer durante o processo de queima.

3.11 ALTERNATIVAS DE DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS GALVÂNICOS

Simas (2007) relata que, com o intuito de resolver ou minimizar o problema, o mercado dispõe de algumas alternativas para o tratamento destes resíduos.

O mesmo autor diz que quanto ao tratamento e destinação sugeridos para alguns resíduos perigosos em virtude da extrema diversidade dos tipos de resíduos perigosos e da grande faixa de variação da concentração de seus constituintes, na norma não existe uma regra geral para determinar qual processo de tratamento ou de disposição final é o mais adequado para um resíduo em especial.

Simas (2007),

Na escolha de um método de tratamento ou de disposição final será absolutamente necessário conhecer em detalhe as características do resíduo, sua origem, seus constituintes e a faixa de variação desses constituintes. Como esse conhecimento é muitas vezes impraticável são indispensáveis ensaios prévios da eficiência do processo e estudos de sua viabilidade técnico-econômica. Os processos de tratamento têm como objetivo submeter o resíduo a reações físicas, químicas ou biológicas para fazer com que o mesmo perca suas características de periculosidade, para redução de volume ou mudança de alguma propriedade física ou química. Todos os métodos quando aplicados geram uma quantidade maior ou menor de rejeitos que, dependendo de suas características, deverão ser dispostos em um aterro industrial ou em um aterro sanitário. Por exemplo: entende-se a incineração como um tratamento físico-químico (oxidação controlada a altas temperaturas) que gerará cinzas e pós ou lodos de

sistemas de controle de poluição atmosférica, os quais deverão ser dispostos em um aterro industrial.

De acordo com Simas (2007),

os pesquisadores ESPINHOSA e TENÓRIO apresentaram no 5º Congresso Brasileiro de Cimento (1999) os resultados dos estudos: do efeito das adições de lodo galvânico no processo de clínquerização, da incorporação de Cr no clínquer e ensaios de lixiviação no clínquer produzido.

Conclusões do estudo:

1. As adições de lodo galvânico seco até 2% da carga não alteram as temperaturas de início de formação do C_2S , do C_3S e da fase líquida e, portanto, não afetam o processo de clínquerização.
2. Os testes de lixiviação mostraram que as concentrações de Cr total e de Cr hexavalente na solução estão abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras, mesmo para concentração de lodo de até 3% da carga.
3. Para adições de até 3% do lodo na carga, a quantidade de Cr_2O_3 encontrada no clínquer foi crescente com adição de lodo. Assim, para essas adições o Cr não apresentou saturação no clínquer.

3.12. ATERROS INDUSTRIAIS

De acordo com o CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA (2011), o aterro industrial é uma alternativa de destinação de resíduos industriais, que se utiliza de técnicas que permitem a disposição controlada destes resíduos no solo, sem causar danos ou riscos à saúde pública, e minimizando os impactos ambientais.

Essa técnica consiste em confinar os resíduos industriais na menor área e volume possíveis, cobrindo-os com uma camada de material inerte na conclusão de cada jornada de trabalho ou intervalos menores, caso necessário.

Os aterros industriais são classificados nas classes I, II ou III, conforme a periculosidade dos resíduos a serem dispostos. Os aterros Classe I podem receber resíduos industriais perigosos; os Classe II, resíduos não-inertes; e os Classe III, somente resíduos inertes.

Célula é módulo de um aterro industrial que contempla isoladamente todas as etapas de construção, operação e controle exigidas para um aterro industrial.

3.12.1 Localização de Aterros de Resíduos Industriais Perigosos

O CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA (2011), diz que os aterros de resíduos industriais perigosos, deverão ser selecionados, preferencialmente, em áreas naturalmente impermeáveis, para construção de aterros de resíduos industriais. Estas áreas se caracterizam pelo baixo grau de saturação, pela relativa profundidade do lençol freático e pela predominância, no subsolo, de material argiloso.

Não é possível instalar aterros industriais em áreas inundáveis, de recarga de aquíferos, em áreas de proteção de mananciais, mangues e habitat de espécies protegidas, ecossistemas de áreas frágeis ou em todas aquelas definidas como de preservação ambiental permanente, conforme legislação em vigor.

Deverão ser respeitadas as distâncias mínimas estabelecidas em norma, a corpos d'água, núcleos urbanos, rodovias e ferrovias, quando da escolha da área do aterro.

A construção de aterros em áreas cujas dimensões não possibilitem uma vida útil para o aterro igual ou superior a 20 (vinte) anos, não deverá ser executada.

3.12.2 Impermeabilização Inferior

Os aterros industriais deverão possuir sistema duplo de impermeabilização inferior composto de manta sintética sobreposta a uma cama de argila compactada, de forma a alcançar coeficiente de permeabilidade menor ou igual a $1,0 \times 10^{-7}$ cm/s, com espessura mínima de 60 centímetros, devendo ser mantida uma distância mínima de 2 metros entre a superfície inferior do aterro e o nível mais alto do lençol freático.

Sobre o material sintético deverá ser assentada uma camada de terra com espessura mínima de 50 centímetros. Na escolha da manta sintética a ser aplicada, deverão ser observados os seguintes aspectos:

- Resistência química aos resíduos a serem dispostos, assim como o envelhecimento à ozona, à radiação, à ultra violeta e aos microorganismos, essas características devem ser comprovadas através de ensaios de laboratório;
- Resistência à intempéries para suportar os ciclos de umedecimento;
- Secagem;
- Resistência a tração, flexibilidade e alongamento, suficiente para suportar os esforços de instalação e de operação;
- Resistência à laceração, abrasão e punção de qualquer material pontiagudo ou cortante que possa estar presente nos resíduos;
- Facilidade para execução de emendas e reparos em campo, em quaisquer circunstâncias.

O sistema duplo de impermeabilização deverá ser construído de modo a evitar rupturas devido a pressões hidrostáticas e hidrogeológicas, condições climáticas, tensões da instalação, da impermeabilidade ou aquelas originárias da operação diária.

O sistema duplo de impermeabilização deverá ser assentado sobre uma base ou fundação capaz de suportá-lo, bem como resistir aos gradientes de pressão acima e abaixo da impermeabilização de forma a evitar sua ruptura por assentamento com pressão ou levantamento do aterro.

3.12.3 Impermeabilização Superior (Cobertura Final)

Segundo o CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA (2011), quando do fechamento de cada célula de um aterro industrial, a impermeabilização superior a ser aplicada deverá garantir que a taxa de infiltração na área seja tão pequena

quanto possível. Desta forma, esta impermeabilização deverá ser no mínimo tão eficaz quanto o sistema de impermeabilização inferior empregado.

O sistema de impermeabilização superior deverá compreender das seguintes camadas, de cima para baixo:

1. Camada de solo original de 60 (sessenta) centímetros, para garantir o recobrimento com vegetação nativa de raízes não axiais;
2. Camada drenante de 25 (vinte e cinco) centímetros de espessura, com coeficiente de permeabilidade maior ou igual a $1,0 \times 10^{-3} \text{cm/s}$;
3. Manta sintética com a mesma especificação utilizada no sistema de impermeabilização inferior;
4. Camada de argila compactada de 50 (cinquenta) centímetros de espessura, com coeficiente de permeabilidade menor ou igual a $1,0 \times 10^{-7} \text{cm/s}$.

4. VANTAGEM NA UTILIZAÇÃO DE CROMO TRIVALENTE EM BANHOS DECORATIVOS

Neste século a grande preocupação das indústrias e empresas deve ser com a preservação do meio ambiente para as futuras gerações, assim, algumas, em decorrência da certificação da ISO², vem realizando diversas ações para adaptação dos seus processos produtivos, com o objetivo principal de atender a requisitos nacionais e internacionais, que estabelecem procedimentos rígidos para monitorar e eliminar componentes nocivos que possam prejudicar o futuro saudável do nosso planeta.

Pode-se citar como exemplo a mudança do tratamento superficial de cromagem dos produtos, onde a indústria deixa de utilizar o componentes químico Cromo Hexavalente (Cr^{6+}) e passa a utilizar o Cromo Trivalente (Cr^{3+}); utilização do Cromo Ecológico, um novo revestimento para os componentes de armários e closets, onde as peças substituem as cromadas, com a vantagem de não utilizarem metais pesados em sua composição, como o cromo, níquel, zinco.

Estas pequenas ações fazem muita diferença e priorizam a Sustentabilidade, Melhorar a Qualidade de Vida, Preservação dos Recursos Naturais e o Equilíbrio Ecológico, resultando na diminuição dos riscos à saúde dos trabalhadores e redução da toxicidade dos efluentes líquidos.

Preocupando-se com o meio ambiente desperta-se a curiosidade de se cromar peças utilizando o cromo trivalente. Esse processo traz muitas vantagens comparado com o cromo hexavalente. Os banhos de cromo trivalente são banhos menos concentrados, fator muito importante comparando com a toxicidade do cromo hexavalente. Sendo menos tóxico, há uma redução do custo do tratamento de

² A expressão ISO designa um grupo de normas técnicas que estabelecem um modelo de gestão da qualidade para organizações em geral, qualquer que seja o seu tipo ou dimensão. A sigla "ISO" refere-se à International Organization for Standardization, organização não-governamental fundada em 1947, em Genebra, e hoje presente em cerca de 157 países. A sua função é a de promover a normatização de produtos e serviços, para que a qualidade dos mesmos seja permanentemente melhorada. Disponível em <http://www.oficinadanet.com.br/area/56/iso_9001>.

efluente gerado pelo processo, pois o banho opera com menor concentração em relação ao cromo hexavalente diminuindo a geração de lodo.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO GALVÂNICO

O lodo galvânico utilizado neste estudo é proveniente de uma empresa metalúrgica que trabalha com cromo decorativo, mais exatamente, do processo de neutralização/precipitação química.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Materiais

- Ácido nítrico PA
- Ácido perclórico PA
- Agitador magnético fisatom Brasil
- Água destilada
- Balança analítica / Modelo: AY220
- Balão volumétrico
- Béquer
- Capela nalgon eq. científicos - Ltda
- Espectrofotômetro de absorção atômica/ Intralab Modelo: AA-1275
- Frasco coletor
- Lâmpada de cátodo oco Spectromax para os elementos: Cr/Ni/Pb/Co
- Luvas

- Papel filtro
- Pipeta
- Proveta
- Sacos plásticos

4.2.2 Métodos

A quantificação de Cromo no lodo galvânico foi realizada em três etapas: coleta do lodo, preparo da amostra e realização da análise.

4.2.2.1 Coleta do lodo

O lodo galvânico foi coletado em uma empresa de peças decorativas da região de Ourinhos – SP. Sendo coletadas duas amostras. A primeira amostra foi retirada após o processo de floculação do efluente líquido do banho de cromo. Este, contendo apenas o cromo, foi chamado de amostra “A”. A segunda amostra chamada de “B” continha, além de cromo, outros metais pesados, pois foi resultante da floculação de uma mistura de todos os efluentes líquidos da fábrica.

4.2.2.2 Digestão da amostra

Esta análise de caráter físico-químico compreende em determinar a concentração de Cr no lodo galvânico. Para a digestão pesou-se cerca de 1 grama das amostras A e B coletadas num béquer de 250,0 mL. Em seguida adicionou-se 5ml de ácido perclórico PA e 30 ml de ácido nítrico PA. A mistura foi aquecida numa chapa de aquecimento até a completa dissolução da amostra. Feita a digestão nitroperclórica, o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico e completou-se o volume para

100 mL. Os ensaios foram realizados em triplicata. Deste modo foram produzidas as soluções A₁, A₂, A₃ e B₁, B₂ e B₃.

Após as soluções A₁, A₂, A₃ e B₁, B₂ e B₃ serem filtradas, transferiu-se 1,00 mL de cada solução para um balão volumétrico de 50,0 mL completando com água. Foram produzidas as soluções A_{1D}, A_{2D}, A_{3D} e B_{1D}, B_{2D} e B_{3D} (diluição de 50 vezes). As soluções A_{1D}, A_{2D}, A_{3D} deram um valor muito alto de absorção. Para que resultasse em valores dentro da curva de calibração, estas soluções foram novamente diluídas. Tomou-se 10,0 mL das amostras A₁, A₂ e A₃ da solução diluída e se completou para 50,0 mL novamente num balão ficando 250 vezes mais diluídas.

4.2.2.3 Espectrofotometria de absorção atômica

Para a quantificação do cromo em espectrofotometria de absorção atômica, foi necessário o preparo de uma solução padrão de cromo.

De uma solução de concentração de 1000 ppm de dicromato de potássio, retirou-se uma alíquota de 50mL e completou-se para 1000 mL, obtendo-se uma solução padrão de 50 ppm.

Posteriormente pipetou-se 0 mL, 2 mL, 4 mL, 6 mL, 8 mL, 10 mL em balões de 50 mL, completando-se seu volume com água destilada. A concentração final das soluções foi de 0, 2, 4, 6, 8, 10 ppm.

Foi lidas as absorbâncias num espectrofotômetro de absorção atômica com lâmpada de cátodo oco para os elementos Cr/Ni/Pb/Co.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As concentrações escolhidas para a construção da curva padrão (figura 13) proporcionaram a obtenção de uma curva padrão com R^2 próximo de 1, indicando que a curva pode ser utilizada com segurança para a determinação de cromo nas amostras.

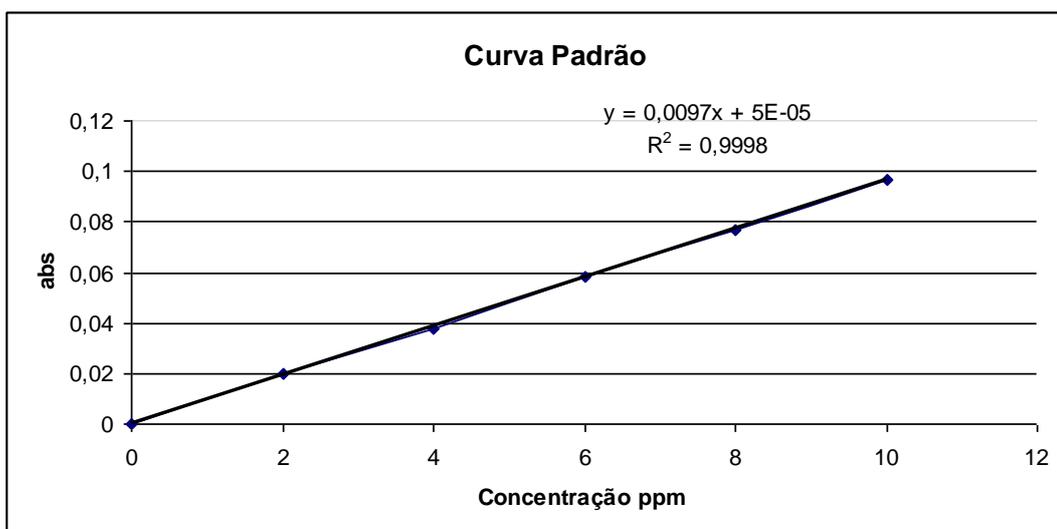


Figura 13 - Curva padrão



Figura 14 – Preparo das diluições para construção da curva padrão.

Para cada amostra diluída foram obtidos valores de absorbância no espectrofotômetro de absorção atômica como listado na tabela 3.

Os cálculos foram efetuados segundo o exemplo que segue para A_1 . Com Absorbância de 0,044, utilizando a curva de calibração de $Y = 0,0097 X + 5 \times 10^{-5}$ obteve-se a curva de concentração de 4,53 ppm de solução A_{1D} diluída 250 vezes lembrando que as amostras B foram diluídas 50 vezes. Deste modo a concentração de A_1 é 1132,5 ppm de cromo total. Visto que o volume total de solução A_{1D} é igual a 100 mL a massa de cromo presente nesta amostra pode ser calculada.

$$\begin{aligned} 1.132,5 \text{ mg} & \quad \text{_____} \quad 1000 \text{ mL} \\ X & \quad \quad \quad \text{_____} \quad 100 \text{ mL} \\ X & = 113,25 \text{ mg de cromo total} \end{aligned}$$

A massa de lodo pesado foi 1,0075 g, resultando em 11,2 % de cromo total.

De modo análogo foram calculadas as porcentagens de cromo total das soluções A_2 , A_3 e B_1 , B_2 e B_3 os resultados são apresentados abaixo juntamente com a média.

A tabela 3 abaixo mostra as massas pesadas, absorbâncias e a porcentagem nas amostras A e B.

Pesagem das amostras	$A_1=1,0075\text{g}$	$A_2=1,2026\text{g}$	$A_3=1,0672\text{g}$	$B_1=1,0036\text{g}$	$B_2=1,0002\text{g}$	$B_3=1,0024\text{g}$
Absorbâncias	$A_{1D}=0,044$	$A_{2D}=0,051$	$A_{3D}=0,048$	$B_{1D}=0,026$	$B_{2D}=0,035$	$B_{3D}=0,038$
% de cromo total	$A_1=11,2$	$A_2=10,91$	$A_3=11,57$	$B_1=1,33$	$B_2=1,79$	$B_3=1,95$

Tabela 3 – Resultado das análises das amostras de resíduo sólido.

As amostras A_1 , A_2 , A_3 são provenientes do mesmo resíduo do banho de cromo. Fazendo-se a média das amostras, foi obtido 11.08% de cromo neste resíduo. Já

para o resíduo B, que é resultado da precipitação de todos os banhos resultou num valor médio de 1,69% de cromo.

Segundo a NBR 10004, o lodo galvânico pode ser caracterizado como um resíduo perigoso classe I (tóxico) por conter cromo hexavalente independente da concentração de cromo hexavalente. Ao mesmo tempo a norma é confusa, pois fornece limites máximos de cromo hexavalente em ensaios de lixiviação que poderiam ser utilizados para classificar os resíduos. Não é possível utiliza

Não é possível relacionar as porcentagens de cromo total obtidas neste com valores desta norma porque não foram feitos ensaios de lixiviação.

Os resíduos galvânicos representam um encargo vultoso para empresas responsáveis por sua geração e disposição, sendo classificados como lixo industrial, resíduos I - perigosos, possuem componentes em altas concentrações que trazem riscos ao meio ambiente quando estocados ou descartados inadequadamente. O resíduo é composto por metais utilizados no processo de galvanização. O aterro industrial classe I é o mais utilizado para armazenar o resíduo sólido galvânico. Uma melhor destinação para este resíduo seria a incorporação ou inertização. No item 2.2 segundo Silvia & Neto (2002), uma sugestão sustentável é utilizar o lodo como artefato de cimento e materiais cerâmicos. A tecnologia da solidificação/estabilização (S/E) utilizando matrizes de cimento tem demonstrado ter uma boa compatibilidade para o tratamento de metais pesados, baseando-se na formação de uma matriz de silicato ou aluminosilicato, dentro da qual os componentes dos resíduos são incorporados. O co-processamento dos resíduos galvânicos induz as fábricas de cimento a uma produção mais segura devido aos investimentos necessários para seu licenciamento para co-processar.

6. APLICABILIDADE NO ENSINO MÉDIO

A manutenção de uma corrente elétrica em um circuito depende do fornecimento contínuo de energia. Isto é feito, em geral, por geradores que são dispositivos transformadores de energia mecânica ou química em energia elétrica.

As pilhas ou baterias são geradores químicos de corrente contínua que se caracterizam por possuírem pólos fixos positivos e negativos.

Nas usinas hidroelétricas, os pólos de seus geradores trocam de sinal (polaridade) 60 vezes por segundo, produzindo “corrente alternada” de 60 ciclos por segundo (frequência igual a 60 Hz).

A química é uma ciência que exige experimentos a fim de complementar a teoria, quando não aplicada pode ser tornar uma matéria abstrata ao entendimento dos alunos do ensino médio.

A justificativa da falta de prática experimental nas aulas é a falta de recurso em relação ao alto custo dos reagentes e matérias utilizados além da complexidade de alguns experimentos.

Para superar tal deficiência desenvolvem-se estudos de práticas de ensino de forma caseiras como alternativa de ensino.

A revista Química Nova na escola, é um exemplos destas técnicas, pois apresentam diversos conteúdos da química com aplicações de atividade prática (OLIVEIRA, 2010).

Aplicando-se práticas para complementação da teoria as aulas ficam mais enriquecidas prendendo a atenção dos alunos por se interessarem ao assunto. Segundo Oliveira (2010)

[...] atividades didáticas representam uma importante ferramenta para fortalecer a articulação da teoria com a prática. Isto é bastante desejável por

favorecer o sucesso do processo de ensino/aprendizagem, o que nem sempre é tarefa trivial, principalmente quando o tema é a Química.

Luigi Galvani (1737-1798), biólogo italiano, constatou em seu laboratório que as pernas de rãs, mesmo mortas, ainda apresentavam contrações musculares quando em contato com metais. Galvani interpretou esse fenômeno como sendo causado pelo que chamou de 'eletricidade animal'.

Para o físico italiano Alessandro Volta (1745- 1827), o fenômeno ocorria devido à eletricidade comum, produzida pelo contato entre dois metais diferentes.

Para provar a sua teoria, empilhou discos de cobre e de zinco, separados por uma solução ácida (eletrólito), que, devido à seu formato, ficou conhecido como "Pilha de Volta". A ele é atribuída a invenção da pilha elétrica, no ano de 1800.

Na presença do ácido, o eletrodo de zinco (Zn) começa a desgastar-se, liberando íons Zn^{++} . Estes íons repelem os íons H^+ , presentes na solução aquosa do eletrólito, em direção ao eletrodo de cobre (Cu) dos quais retiram elétrons para neutralizarem-se.

Assim, o eletrodo de zinco fica negativo (excesso de elétrons) e o de cobre positivo (falta de elétrons). Ligando-se as duas barras por um fio, os elétrons começam a circular, dando origem a uma corrente elétrica contínua.

Como um exemplo, podemos ilustrar a pilha de limão, a pilha que utilizamos no dia a dia produz a corrente elétrica por meio de reações químicas espontâneas. Estas reações químicas resultam na condução de íons livres através de um meio iônico, como ilustra a figura 15.

O experimento da pilha de limão fará o papel de meio iônico (ácido) fazendo contato entre os eletrodos.

O experimento consiste em usar um limão como fonte de energia para uma calculadora simples.

6.1 CONSTRUÇÃO DO EXPERIMENTO

Inicialmente corta-se o limão ao meio, liga-se o fio preto na placa de zinco e no pólo negativo da calculadora, liga-se o fio azul na placa de cobre e no pólo positivo da calculadora, liga-se uma ponta do fio de cor diferente na segunda placa de cobre e a outra ponta na segunda placa de zinco.

Em seguida coloca-se em uma das bandas de limão uma placa de zinco (placa ligada ao fio preto) e uma placa de cobre (placa ligada ao fio de cor diferente) de forma que penetre a superfície do limão, em seguida colocam-se as duas placas restantes (uma de cobre e uma de zinco) na outra banda de limão, depois é só ligar à calculadora.

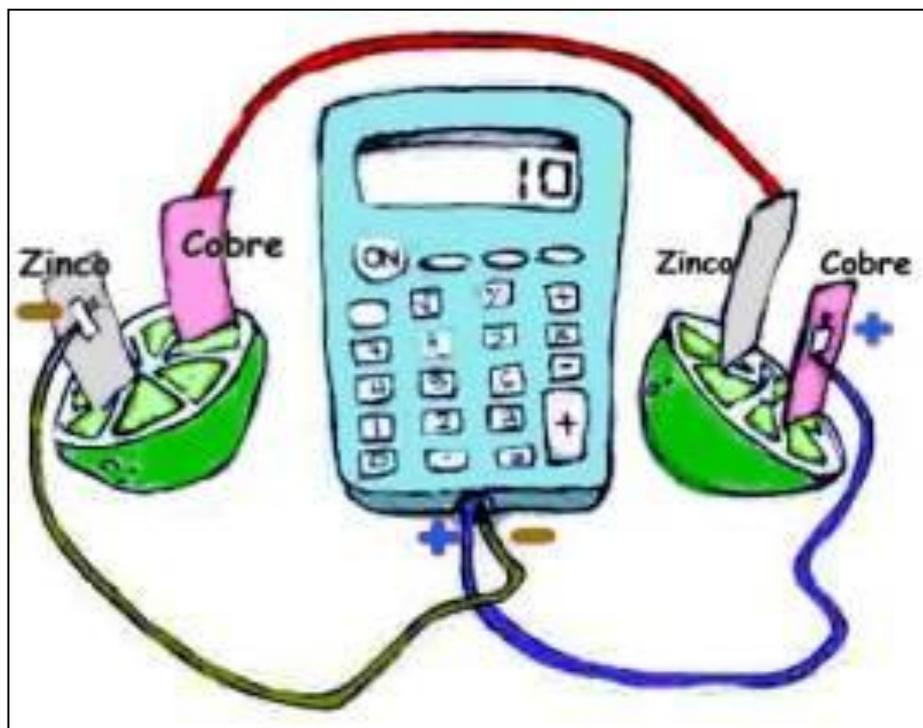


Figura 15 – Pilhas de Limão (In: Projeto Eureka - Show de Física/Experimentos).

7. CONCLUSÃO

Foi possível quantificar o cromo em resíduo sólido de lodo galvânico através de digestão nitroperclórica da amostra, seguida de análise por espectrofotometria de absorção atômica. Na faixa de 0 a 10 ppm foi obtida uma curva de calibração com excelente linearidade.

O resíduo sólido de lodo galvânico proveniente do banho de cromo apresentou 11,08% de cromo total, enquanto que o resíduo sólido proveniente da mistura de todos os banhos que ocorrem na indústria resultou em 1,69% de cromo total. Não foi possível relacionar os valores de cromo obtidos com os dados da norma 10004 porque nesta norma existem dados apenas sobre ensaios de lixiviação. Por ter origem conhecida, esta norma classifica lodo galvânico como resíduo classe I.

A destinação em geral do resíduo é o aterro industrial. No entanto, seria mais adequado o próprio reaproveitamento de cromo pela indústria. Deste modo, o resíduo mais rico em cromo tem maior viabilidade de reciclagem.

Outra opção seria incorporar o cromo em cimento ou cerâmica. Porém faltam estudos conclusivos sobre o assunto.

REFERÊNCIAS

- ABNT NBR 10004:2004. **Resíduos sólidos: classificação**. Disponível em <<http://www.aslaa.com.br/legislacoes/NBR%20n%2010004-2004.pdf>>. Acesso em 18 de out.2011.
- ABREU, Míriam Antônio de. **Reciclagem do resíduo de cromo da indústria do curtume como pigmentos cerâmicos**. Tese de Doutorado da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2006.
- BORGO, Simon Canfield. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal do Paraná, 2005.
- BRESAOLA JUNIOR, Ruben; CARRARA, Silvia Marta Castelo de Moura. **Reuso de águas residuárias geradas em processo de galvanoplastia**. XXVII Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- BRITO, André Luiz Fiquene, et al. **Processo de codisposição de resíduos sólidos industriais de curtume**. Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 7, n. 3, 2002.
- BORGES, M. S., et al. **Tratamento de resíduos galvânicos de laboratório da Universidade Federal do Paraná**. 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, 2005.
- CASAGRANDE, Delci Fátima Meneghetti. **Minimização de impactos ambientais da indústria galvânica através do uso de soluções livres de cianeto**. Dissertação de Mestrado do Centro Universitário Feeval, 2009.
- CAVAZZANA, Tarso Luís; MATSUMOTO, Tsunao. **Sistema floculador de Manta de lodo em aço inoxidável para o tratamento de água de abastecimento**. In: Seminário Brasileiro do aço inoxidável, São Paulo, 2011.
- CENTRO DE INFORMAÇÃO METAL MECÂNICA. **Resíduos sólidos industriais**. Disponível em <http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/3668-resduos-slidos-industriais#.TrbtpXKQInN>. Acesso em 05 nov. 2011.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução N° 005, de 5 de agosto de 1993.
- HANDA, R.; SCHILLING, C. E. M. **Disposição final em aterros**. Disciplina de Gerenciamento de Resíduos Sólidos, Curso de Especialização em Gerenciamento Ambiental na Indústria, SENAI Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional e Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

NASCIMENTO, Rosa Lina Gomes. **Do Comportamento de Cr(III) na precipitação de PbCrO₄**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Química, 1983.

OLIVEIRA, Rando Messias. **Estudo do tratamento de efluente oriundo da produção de condicionador capilar pelo processo eletrolítico**. Trabalho de Conclusão de curso do Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis, 2010.

OLIVIER, Samantha; SOUZA, Sandra Rodrigues. **Redução da toxicidade e alcalinidade de resíduos sólidos industriais do ramo metalúrgico**. 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental.

PIRES, Emerson Luis. **Estudo do comportamento cinético do sistema oxiredutor Cr(IV)HClO₄ por espectrofotometria de absorção visível**. Dissertação de Mestrado da Universidade Estadual de Campinas, 1995.

PROJETO EUREKA. **Show de Física/Experimentos**. Disponível em: <<http://www.rc.unesp.br/showdefisica/experimentos/pilhalimao/pilhalimao.htm>>. Acesso em 25 jun 2011.

RACT, P.G.; ESPINOSA, D.C.R.; TENORIO, J.A.S. **Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker**. *Waste Management*, v. 23, p. 281-285, 2003.

RECICLOTECA. **Tipos de Metal**. Disponível em <<http://www.recicloteca.org.br/Default.asp?ID=28&Editoria=5&SubEditoria=14&Ver>>. Acesso em 18 de out. 2011.

REIMBERG, Adolfo. **Pré-tratamento químico e eletrolítico**. Edição totalmente revista, São Paulo, 2010.

ROCHA, Julio César. **Determinação Seqüencial de Cr (III) e de Cr(VI), por injeção em fluxo contínuo**. Dissertação de Mestrado da Universidade de Campinas Instituto de Química, 1983.

ROCHA, Maria de Fátima Rocha. **Análise do cromo-51 em cromatos**. Dissertação de Mestrado do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, 1979.

SCHNEIDER, V.E.; COSTA, A. R.; MUNIZ, L. A. R.; BEAL, L. L.; PANAROTTO, V. T. **Diagnostico de resíduos industriais perigosos no município de Caxias do Sul – Fase II: caracterização de resíduos galvânicos e de pintura industrial com vistas à valorização e à recuperação**. Instituto de saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, 2001.

SHIRMER, Waldir Nagel, et al. **A química ambiental do cromo e seus compostos**. VII Semana de Engenharia ambiental, Campus Irati, 2009.

SILVA, Márcio A.; JUNIOR, Wady Millen. **Eletrodeposição de cromo decorativo**. Edição totalmente revista, São Paulo, 2010.

SILVA, Paula Tereza de Souza e Silva. **Extração e recuperação do cromo em resíduos sólidos de uma indústria de galvanoplastia**. Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal de Pernambuco, 2002.

SILVA, Sergio. **Determinação de cromo hexavalente no ambiente de trabalho de galvanoplastia e em fluido biológico de trabalhadores**. Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo Instituto de Química, 1991.

SIMAS, Rui. **Levantamento da geração de resíduos galvânicos e minimização de efluentes contendo cianeto**. Trabalho de Conclusão de Curso da Universidade Federal do Paraná, 2007.

VAZ, Luiz Gustavo de Lima. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia**. Trabalho de Pós-Graduação da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, 2007.