



ESTUDO DO APROVEITAMENTO DE RESÍDUO GALVÂNICO DO PROCESSO DE CROMEAÇÃO¹

Marcel Tadashi Izumi²
 Nathalie Carine Christoforo Ribeiro³
 José Deodoro Trani Capocchi⁴
 Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁵

Resumo

O resíduo galvânico resulta do tratamento do efluente gerado no processo de cromeação e contém elevado teor de óxido de metais pesados, dentre os quais o cromo, além de outros compostos. Este resíduo tem gerado grandes custos no seu descarte uma vez que devem ser acomodados em aterros químicos apropriados de elevado custo de manutenção e com grande comprometimento ambiental. No presente trabalho caracterizou-se uma amostra de resíduo de cromeação e realizou-se estudo da redução aluminotérmica dos óxidos presentes visando a obtenção de cromo metálico. Foi realizada a avaliação termodinâmica das reações envolvidas e foram realizadas várias corridas experimentais com diferentes relações estequiométricas de reagentes. As matérias primas e produtos resultantes foram caracterizados por fluorescência de raios x, difração de raios x e microscopia eletrônica de varredura. Verificou-se a efetividade de ocorrência das reações pretendidas e a relação da obtenção de metais resultantes em função dos parâmetros utilizados nas corridas.

Palavras-chave: Resíduo galvânico; Redução aluminotérmica; Cromo metálico; Aproveitamento de resíduos.

STUDY OF THE UTILIZATION OF GALVANIC WASTE FROM CHROMIUM PLATING PROCESS

Abstract

The galvanic waste result from the effluent treatment generated in the chromium plating process, and contains high oxide content of heavy metals, among which chromium and other compounds. This waste generates high cost at its discard because it's discarded in appropriate chemical landfills costly, and with great environmental commitment. In this work a sample of chroming waste was characterized and the aluminothermic reduction of the present oxides was studied in order to obtain metallic chromium. A thermodynamic assessment was performed of the reactions involved and several experiments were performed with different stoichiometric ratios of reagents. The raw materials and resulting products were characterized by x ray fluorescence analysis, x ray diffraction and scanning electron microscopy. The effectiveness of the occurrence of expected reactions and the relation of the metals resulting against the parameters used in experiments were analysed.

Key words: Galvanic waste; aluminothermic reduction; Metallic chromium; Utilization of waste.

¹ Contribuição técnica ao 66º Congresso Anual da ABM, 18 a 22 de julho de 2011, São Paulo, SP, Brasil.

² Graduando em Engenharia de Materiais – Universidade Estadual de Ponta Grossa, Bolsista de Iniciação Tecnológica do CNPq; e-mail: marcel.izumi@gmail.com; (042) 3220 3079;

³ Mestranda em Engenharia e Ciência de Materiais– Universidade Estadual de Ponta Grossa;; e-mail: nccrbr@yahoo.com.br; (042) 3220 3079;

⁴ PhD em Metalurgia pelo Imperial College; e-mail: jdtcapoc@usp.br; (011) 3091 5494

⁵ Doutor em Engenharia EPUSP; e-mail: omcintho@uepg.br; (042) 3220 3079



1 INTRODUÇÃO

A indústria de cromeação é responsável pela geração de resíduos com alto teor de metais pesados, dentre os quais está o cromo, e estes necessitam de descarte em aterros químicos apropriados, visto que são nocivos ao organismo quando absorvidos, e esta operação gera altos custos à indústria de cromeação.⁽¹⁾ Segundo a NBR 10004/2004, o resíduo galvânico é considerado como classe I - perigoso devido sua toxicidade.⁽²⁾ A norma NBR 12235/1992 cita as formas de armazenamento correto de resíduos sólidos perigosos, como no caso do resíduo galvânico.⁽³⁾

A análise do resíduo por diferentes métodos de caracterização de materiais indicou elevado teor de óxido de cromo, o qual pode ser reduzido através do processo de redução aluminotérmica do resíduo,⁽⁴⁾ gerando cromo metálico, um produto interessante se analisado pelo ponto de vista econômico uma vez que reduz os custos relacionados ao descarte do resíduo, e também devido ao alto valor agregado do produto. Outras fontes indicam também outros estudos de recuperação de resíduos ricos em cromo, como no caso da recuperação das cinzas da incineração de aparas de couro.⁽⁵⁾ Na indústria coureiro-calçadista as aparas de couro são curtidas ao cromo, sendo de 1,5% a 4% o teor de cromo deste material. São geradas toneladas do resíduo por ano no Brasil devido à produção de calçados.

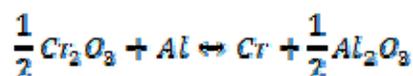
O alumínio é um excelente redutor de vários óxidos devido sua alta afinidade pelo oxigênio,⁽⁶⁾ no entanto seu alto custo torna impossível utilizá-lo em larga escala para a maioria dos casos, salvo as situações em que se exige um grande controle de impurezas ou para a sua utilização com metais de alto valor econômico. Uma das alternativas encontradas é a utilização de resíduo industriais provenientes do processo de lixamento, onde é formado um pó rico em alumínio, como se pode conferir nas análises realizadas no presente trabalho, resultante do processo que dá acabamento às peças de alumínio, eliminando rebarbas. Este resíduo de lixadeira também é de difícil acomodação ou descarte devido à alta afinidade do alumínio pelo oxigênio, e da reação ser altamente exotérmica, tornando o material explosivo se em contato com a umidade. Este trabalho visa o estudo do aproveitamento do resíduo galvânico proveniente de estação de tratamento de efluentes; e de resíduos do processo de lixamento de uma indústria de fundição de alumínio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Uma primeira análise visual do resíduo galvânico indicou três tipos de partículas que formavam o resíduo. Desta forma, realizou-se a análise química semiquantitativa de fluorescência de raios x em um equipamento marca Shimadzu, modelo EDX 700, no intuito de se determinar os principais elementos presentes bem como o seu teor aproximado. Devido a sua diferente coloração encontrada em diferentes camadas do resíduo, este foi separado em três grupos denominados como resíduo galvânico cinza, verde e preto para análise em separado.

Foi utilizada a técnica de difração de raios x por meio de um difratômetro, marca Shimadzu, modelo XRD 6000, para a identificação das fases presentes no resíduo. Também foram realizadas análises térmicas (DTA e TG) em um equipamento DTA/TG marca Netzsch, modelo STA 409, devidamente calibrado. Foram também realizados tratamentos térmicos a 700°C por uma hora em forno mufla.

A redução aluminotérmica foi realizada com os compostos puros (óxido de cromo e pó de alumínio) para uma primeira análise de referência e também com o resíduo galvânico e resíduo de lixadeira. Devido seu caráter fortemente exotérmico,⁽⁶⁾ a reação foi realizada em ambiente externo, em cadinhos de grafite. A redução aluminotérmica do óxido de cromo pode ser representada pela equação química:



A reação foi desencadeada pelo acendimento de um estopim, responsável pelo aumento de temperatura em certa região do material. No presente trabalho foi utilizado o peróxido de sódio, correspondente a 20% da massa total da escória, onde o acendimento é desencadeado através de um algodão embebido em álcool e posto em chamas sobre a mistura. Foi utilizado 20% de excesso de redutor em relação ao cálculo estequiométrico para compensação da oxidação superficial das partículas de alumínio. As reações foram realizadas por meio de corridas com 50g de resíduo galvânico e óxido de cromo.

Com base no produto da redução aluminotérmica do óxido de cromo e alumínio puros, realizou-se as corridas com resíduo galvânico e alumínio puro e com resíduo galvânico e resíduo de lixadeira. Os produtos das reações foram caracterizados via microscopia eletrônica de varredura com microanálise térmica.

3 RESULTADOS

A análise química semiquantitativa de fluorescência de raios x indicou cromo como principal elemento do resíduo, como se pode observar na tabela 1. Verifica-se que o maior teor de cromo encontra-se nos resíduo de coloração preta e esverdeada além da presença de ferro, chumbo, cobre e alumínio provenientes do processo de cromeação.⁽¹⁾ A presença de enxofre e silício é proveniente do processo de tratamento do efluente.⁽⁷⁾

Tabela 1. Resultados da fluorescência de raios x realizada no resíduo galvânico bruto

Resíduo Galvânico Cinza		Resíduo Galvânico Preto		Resíduo Galvânico Verde	
Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)	Composto	Teor (%)
Cr	55,4	Cr	75,8	Cr	81,0
Fe	20,9	Fe	8,2	Fe	8,2
Pb	7,0	S	6,5	S	5,3
S	5,9	Al	3,1	Si	2,0
Al	4,1	Si	2,5	Cu	1,6
Si	3,5	Cu	1,7	Pb	1,0
Cu	1,5	Pb	1,6	Zn	0,8
Zn	0,7	Zn	0,4	Ti	0,1
Ti	0,5	Ni	0,2		
Sn	0,4				

A difração de raios x do resíduo galvânico como recebido não apresentou picos de difração provavelmente em função das finas partículas formadas na precipitação durante o tratamento de fluentes^(7,8) além do alta grau de voláteis presentes o que dificultou a sua identificação por esta técnica.

A análise termogravimétrica do resíduo apresentada pela figura 1, indicou uma perda da ordem de 50% da massa do resíduo original sendo a maior perda com ocorrência até 700°C. Com este resultado, realizou-se tratamento térmico a 700°C por 1 hora por meio de três corridas de amostras do resíduo e em seguida realizou-se a difração de raios X do produto final.

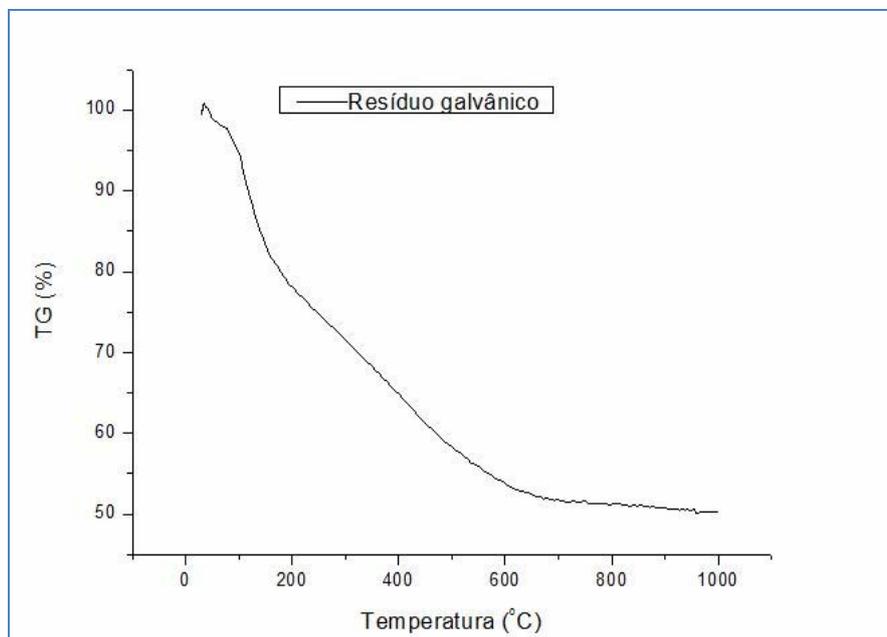


Figura 1. Análise Termogravimétrica realizada no resíduo galvanizado.

A pesagem do resíduo galvanizado antes e depois do tratamento térmico a 700°C, indicou uma redução de massa de aproximadamente 50% (Tabela 2) para as três corridas, o que indica uma perda de voláteis: água e outras substâncias orgânicas possivelmente pois o resíduo, durante a sua produção é mantido a céu aberto; além de sulfetos provenientes do processo de tratamento do efluente.⁽⁷⁾

Tabela 2. Perda ao fogo referente ao tratamento térmico de 700°C

	Massa (g)		
	Cadinho 1	Cadinho 2	Cadinho 3
Resíduo antes do tratamento	120	120	120
Resíduo Tratado a 700°C/1h	62,22	61,75	59,33
Perda ao fogo (%)	48,15	48,54	50,56

Como se pode observar no difratograma apresentado na Figura 2, as análises indicaram uma grande quantidade de óxido de cromo presente no resíduo com picos de grande intensidade e bem definidos.

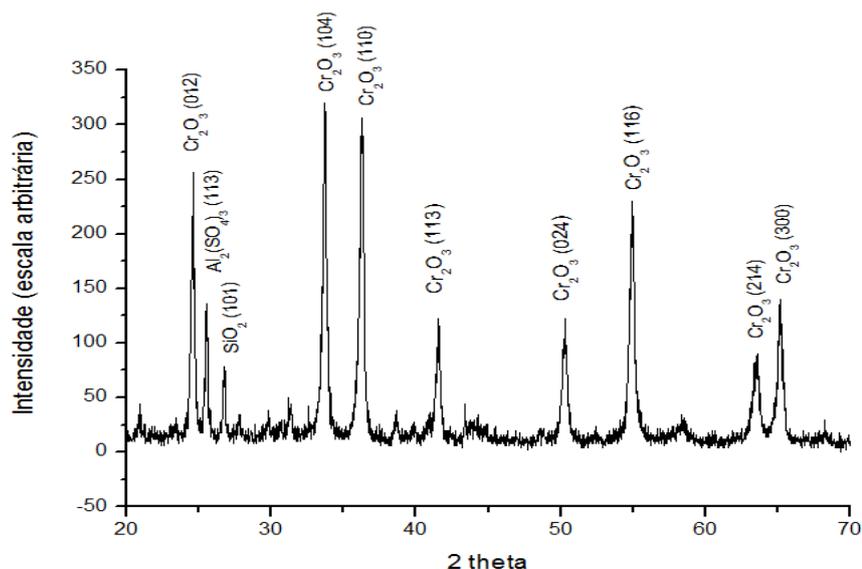


Figura 2. Difratoograma obtido do resíduo galvânico tratado a 700°C por 1 hora.

O resultado da análise térmica diferencial no resíduo de lixadeira é apresentada na Figura 3. Pode-se observar um pico endotérmico entre 500°C e 600°C, inferior à temperatura de fusão do alumínio (660°C) uma vez que o resíduo de lixadeira provém de uma liga fundida do sistema Al-Cu-Si conforme comprovado pela análise química por fluorescência de raios x apresentada pela Tabela 3.

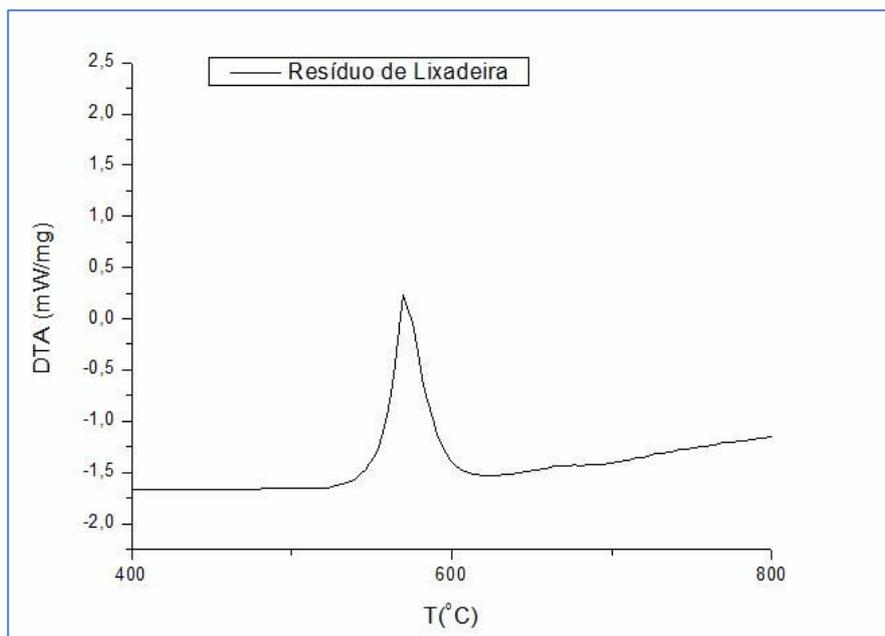


Figura 3. Análise Térmica Diferencial (DTA) realizada no resíduo de lixadeira.

Tabela 3. Resultados da fluorescência de raios x para o resíduo de lixadeira

Resíduo de Lixadeira	
Composto	Teor (%)
Al	72,5
Cu	10,0
Si	6,2
Fe	2,9
Zr	2,7
Zn	2,1
S	1,1
Mn	0,8
Ca	0,6
K	0,4
Ti	0,3
Ni	0,2
Cr	0,2

As corridas de aluminotermia das misturas de óxido de cromo com alumínio puro; resíduo galvânico com alumínio puro e resíduo galvânico com resíduo de lixadeira; realizadas conforme procedimento descrito anteriormente, resultou em uma efetiva redução do óxido presente em cada mistura sendo que verificou-se uma variação da intensidade da reação conforme esta sequência, em função da diminuição da quantidade de reagentes (óxido de cromo e alumínio) existente em cada corrida. Esta intensidade foi verificada visualmente pela intensidade luminosa tipicamente exibida por este tipo de reação conforme ilustrada pela Figura 4.

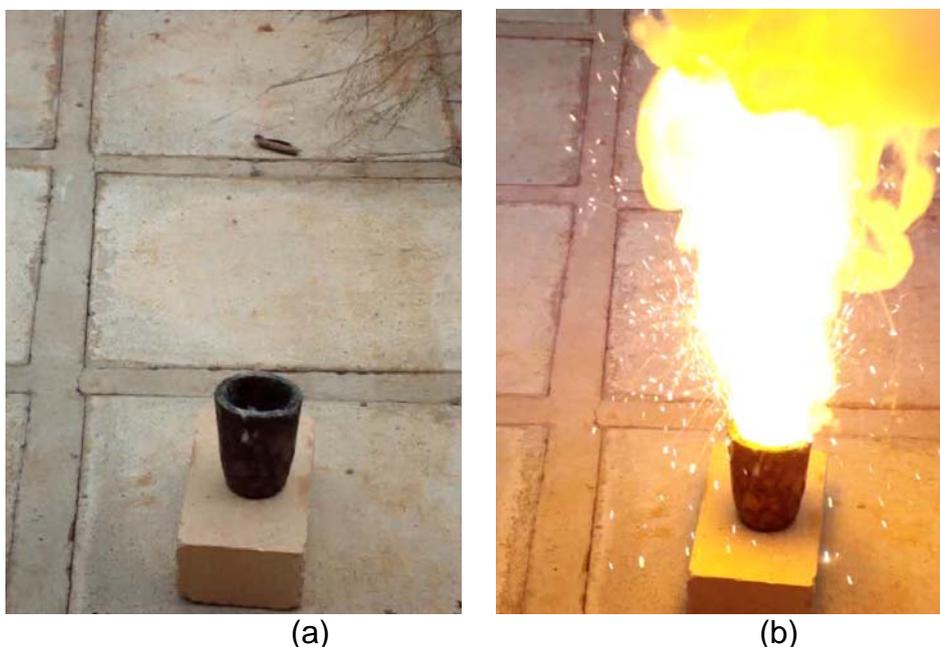


Figura 4. Imagem do cadinho (a) antes e (b) durante a reação aluminotérmica do resíduo galvânico e resíduo de lixadeira.

Convém destacar que em todas as corridas foi verificada a efetiva redução do óxido de cromo conforme observada na Figura 5 que ilustra o cadinho logo após o

término da reação e uma bolacha de metal reduzido retirado do fundo do cadinho após o resfriamento.



Figura 5. Imagem do cadinho (a) logo após o término da reação aluminotérmica do resíduo galvânico e (b) produto da reação retirado do cadinho após o resfriamento.

Amostras de escórias do produto da redução aluminotérmica foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com microanálise. A Figura 6 mostra imagem obtida por elétrons retro-espalhados da escória da corrida de resíduo galvânico com resíduo de lixadeira.

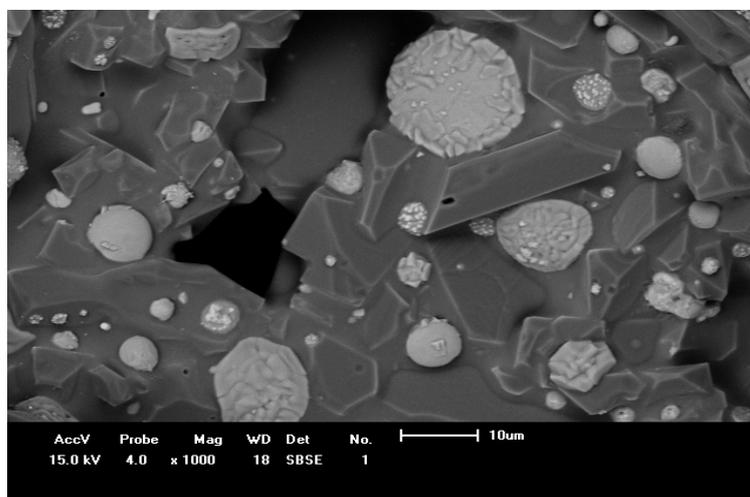
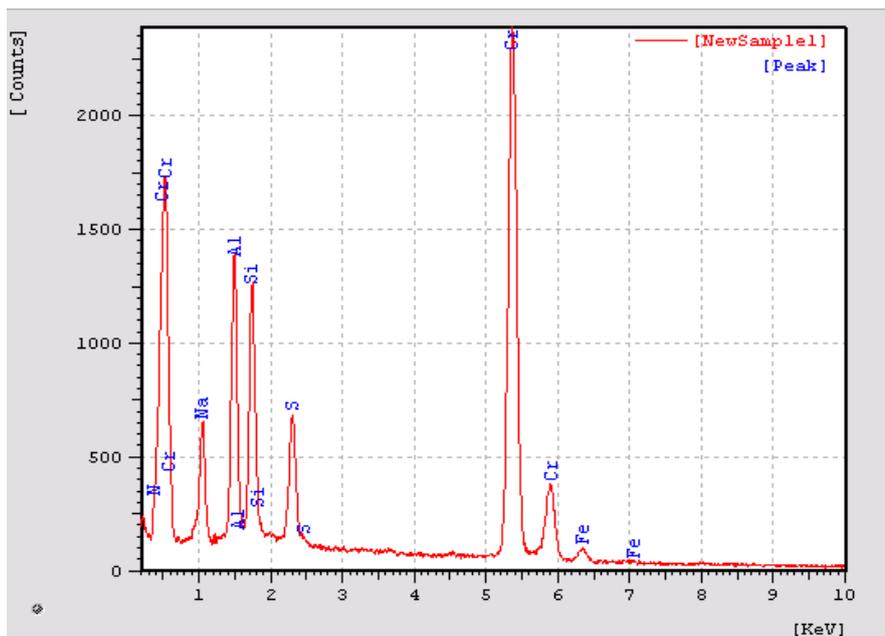
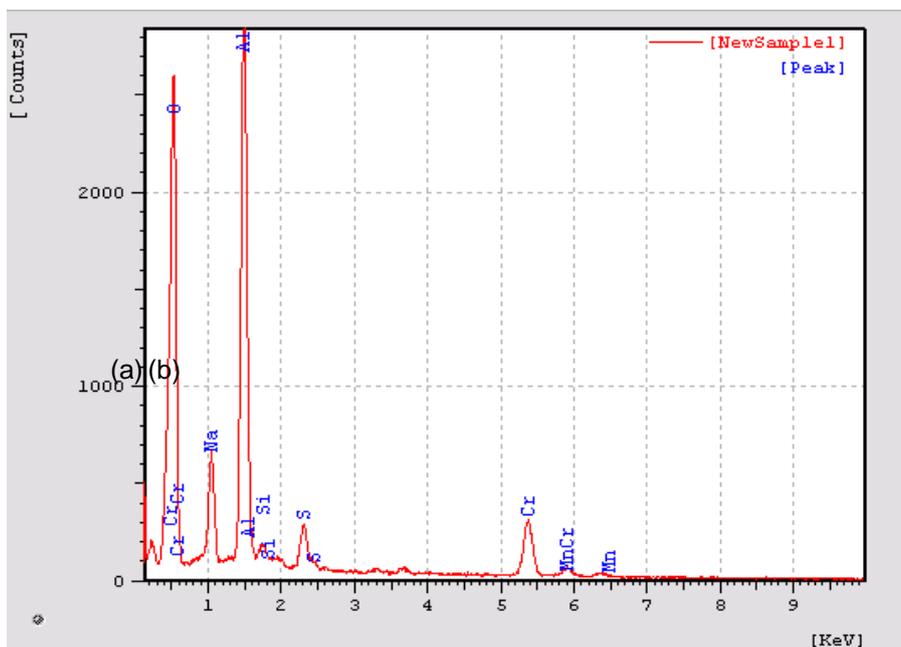


Figura 6. Micrografia geral do produto da redução aluminotérmica (resíduo de lixadeira e resíduo galvânico) obtida por microscopia eletrônica de varredura.

Observa-se a presença de estruturas esféricas de tonalidade clara sobre um substrato de coloração mais escura. A microanálise por EDS destas regiões, apresentada na Figura 7, mostrou um forte teor de cromo nas estruturas esféricas indicando a formação deste tipo de estrutura a partir da fase líquida deste metal. A microanálise do substrato, por sua vez, indicou que este consiste no produto da reação de oxidação do alumínio metálico (alumina).



(a)



(b)

Figura 7. Microanálise por EDS dos componentes da escória das reações: (a) partículas esféricas e do (b) substrato .

4 DISCUSSÃO

Dentre as partículas identificadas no resíduo galvanico, aquelas que possuem cromo em maior quantidade são as partículas verdes e pretas, conforme avaliação pela análise semiquantitativa de fluorescência de raios x. Entretanto, o resíduo obtido é rico em cromo e como se mostrou nas reações químicas, é possível sintetizar cromo metálico a partir da redução aluminotérmica, tanto com a utilização dos componentes puros, como com os resíduos galvanico e de lixadeira.

A análise termogravimétrica indicou que é necessário um tratamento térmico antes da reação ser efetivada, devido à presença de substâncias que volatilizaram



após o aquecimento, provavelmente substâncias orgânicas e água. Isto se deve ao fato do resíduo ser recebido em sua forma bruta, sendo que o efluente, quando na empresa, é conduzido em céu aberto e adquire estas substâncias no decorrer do tempo até a central de tratamento de efluentes, quando é feita sua coleta.

O resíduo de lixadeira apresentou grande quantidade de alumínio, uma vez que o alumínio em pó é caro se obtido de forma artificial.

As imagens obtidas por microanálise de EDS indicam a formação de cromo metálico como esperado a partir da redução aluminotérmica do resíduo galvânico.

5 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos pelas técnicas de caracterização de materiais indicam que o resíduo galvânico é rico em óxido de cromo, assim como o resíduo de lixadeira é rico em alumínio metálico. Os resultados esperados para a formação de cromo metálico confirmaram as expectativas, mostrando que é possível a formação desta substância não somente com os compostos puros, mas também com os resíduos. Isto se torna interessante para a implantação de uma unidade piloto de aproveitamento de resíduos, diminuindo os custos para empresas geradoras dos resíduos e diminuindo o impacto ambiental resultante do descarte destas substâncias.

Agradecimentos

Os autores apresentam os sinceros agradecimentos:

- ao CNPQ pela bolsa concedida a Marcel Tadashi Izumi;
- à CAPES Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio dado pelo projeto PROCAD 123/2007;
- à Universidade Estadual de Ponta Grossa;

REFERÊNCIAS

- 1 NEWBY, K.R. Industrial (hard) Chromium Plating In: ASM Handbook – Surface Engineering, Vol. 5, ASM, 1994.
- 2 ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004/2004: Resíduos Sólidos – Classificação**. Rio de Janeiro: ABNT, 2004.
- 3 ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 12235: Armazenamento de resíduos sólidos perigosos**. Rio de Janeiro: ABNT, 1992.
- 4 CINTHO, O. M. ; LAZZARI, C. P. ; CAPOCCHI, J. D. T. . **Uma avaliação da utilização de moagens de alta energia no processamento de resíduos galvânicos**. In: 10 Seminário de Metais Não-Ferrosos, 2002, São Paulo. ABM, 2002. p. 445-454.
- 5 ALVES, C. R. R.; HECK, N. C.; SCHNEIDER, I. A. H. Análise Termodinâmica da produção de FeCr-AC a partir das cinzas da incineração de aparas de couro. **Revista Tecnologia em Metalurgia e Materiais**. São Paulo, v.5, n.2, p. 83-87, ABM, 2008.
- 6 CAPOCCHI, J. D. T. ; LAZZARI, C. P. ; CINTHO, O. M. . **Kinetics of the Non-Isothermal Reduction of Cr₂O₃ with Aluminium**. The Iron and Steel Institute of Japan, Japão, v. 44, n. 5, p. 781-784, 2004.
- 7 Manual de Operação – Estação de Tratamento de Efluentes (E.T.E.). Laboratório EATON, **EATON Ltda. Div. de Produtos Automotivos**, S.J.dos Campos, SP, 1997.
- 8 Manual de Operação de Despejos Industriais – Planta EATON Ltda., **Montreal Engenharia S.A.**, S. José dos Campos, 1996.