

CARACTERIZAÇÃO DE RESÍDUOS PROVENIENTES DE PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA¹

Luiz Eloi Vieira Junior²
Marcio Ferreira Hupalo³
João Batista Rodrigues Neto³
Modesto Hurtado Ferrer³
Osvaldo Mitsuyuki Cintho⁴

Resumo

O presente trabalho dedica-se à caracterização de um resíduo proveniente da estação de tratamentos de efluentes de uma empresa do setor metal-mecânico. O resíduo é constituído basicamente de efluentes de processos de eletrodeposição. A caracterização do resíduo foi realizada com auxílio de diversas técnicas complementares de análise microestrutural, tais como fluorescência de raios-x, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química (MEV/EDS). Os resultados de análise química mostram que o resíduo galvânico é constituído de diversos tipos de óxidos, com destaque para os óxidos de níquel, cálcio e cromo. As análises por difratometria de raios-x mostraram a presença de óxido de cálcio como fase majoritária, além da presença de óxido de cromo e de sulfetos de níquel e níquel-cromo. Os elevados teores de óxidos de níquel e cromo, respectivamente de 34,5 e 18,0%, apontam para a possibilidade de reaproveitamento do resíduo por meio de técnicas que possibilitem a redução destes óxidos para a produção de elementos metálicos.

Palavras-chave: Galvanoplastia; Efluentes; Análise química; Redução de óxidos.

CHARACTERIZATION OF RESIDUES FROM ELECTROPLATING PROCESS

Abstract

The present work aimed at chemical characterization of solid residue from a electroplating process plant. Materials characterization was carried with aid of several complementary microstructural analysis techniques, such as X-ray dispersive analysis, X-ray diffraction and scanning electron microscopy with energy dispersive analysis (SEM/EDX). Chemical analyses results show the presence of several oxide types, mainly nickel, calcium and chromium oxides. X-ray results show a higher volume fraction of calcium oxide, besides lower fractions of chromium oxide and nickel and nickel-chromium sulfides. The higher volume fractions of nickel and chromium oxides, of 34.5 and 18.0%, respectively, point towards the reuse of these oxides and the production of metallic elements through mechanical activation techniques or aluminothermy.

Key words: Electroplating process; Effluents; Chemical analysis; Oxide reduction.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Engenheiro de Fundação. Instituto Superior Tupy.*

³ *Doutor em Engenharia de Materiais. Professor do Instituto Superior Tupy, Joinville, SC.*

⁴ *Doutor em Engenharia de Materiais. Professor da UEPG, Ponta Grossa, PR.*

1 INTRODUÇÃO

Os processos de galvanoplastia, amplamente utilizados em diversos ramos da indústria, produzem anualmente milhares de toneladas de resíduos oriundos das estações de tratamento de efluentes. Metais comumente encontrados nestes resíduos, tais como cromo, cobre níquel e chumbo, são exemplos de elementos que têm seus teores em efluentes industriais cada vez mais controlados e restritos. Alguns destes resíduos galvânicos são classificados como classe I (tóxicos), o que suscita a necessidade de descarte em aterros específicos. Além do passivo ambiental relacionado à presença destes resíduos na natureza, os custos envolvidos no descarte são consideravelmente elevados, contribuindo para o aumento dos custos de produção. Entretanto, a presença de elevados teores de elementos metálicos nos resíduos provenientes dos processos galvânicos, desperta o interesse pela possibilidade de reaproveitamento dos mesmos. O reuso destes resíduos constitui tópico de grande interesse científico e tecnológico. Alguns estudos vêm sendo desenvolvidos no sentido de utilizar técnicas de processamento, tais como a moagem de alta energia e a aluminotermia, para separação e beneficiamento dos elementos metálicos presentes no resíduo, geralmente na forma de óxidos, tais como NiO, Cr₂O₃ e PbO. Tem-se investigado, por exemplo, a possibilidade de redução destes óxidos para obtenção de elementos na forma metálica, que por sua vez podem ser utilizados para diversos fins, tais como a adição de elementos de liga durante a fusão de ligas ferrosas e não-ferrosas. Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo principal a caracterização química e morfológica de um resíduo galvânico proveniente da área de galvanoplastia de uma empresa do setor metal-mecânico de Joinville. Para a realização deste trabalho buscou-se a cooperação com a Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), no sentido de viabilizar o emprego de técnicas avançadas de análise química, de fases e microestrutural, tais como a fluorescência de raios-x, difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura com microanálise química (MEV/EDS). Outro importante objetivo é a elaboração de uma ampla revisão de literatura a respeito dos conceitos relacionados à galvanoplastia, tratamento de efluentes, moagem de alta energia e aluminotermia. No campo experimental, o presente trabalho possui forte caráter prospectivo, centrado na caracterização do resíduo galvânico e no levantamento das possibilidades de beneficiamento do mesmo.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O resíduo galvânico utilizado no presente trabalho foi gentilmente cedido pela empresa Docol Metais Sanitários Ltda. O resíduo foi caracterizado com auxílio de diversas técnicas complementares de caracterização microestrutural, descritas no item seguinte. O resíduo foi coletado da central de tratamento de efluentes da referida empresa. O material recebido apresentava-se na forma de uma massa agregada de coloração esverdeada. O material no estado como recebido pode ser observado na Figura 1. A empresa forneceu, juntamente com o material, um breve relatório contendo a composição química e o teor de umidade do resíduo, em torno de 62%. Antes das análises o resíduo foi preparado por meio de secagem em estufa a 80°C durante 24 horas. Após a secagem o resíduo foi desagregado manualmente com auxílio de um almofariz e pistilo.



Figura 1. Resíduo galvânico na condição como recebido.

A caracterização química, estrutural e morfológica do resíduo foi integralmente realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG).

A análise química do resíduo galvânico foi realizada com auxílio da técnica de fluorescência de raios-x, para determinação da composição química do resíduo em termos de óxidos presentes. As análises foram realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-x por dispersão de energia (EDS) da marca Shimadzu, modelo EDX-720. Foram realizadas duas análises no resíduo seco e desagregado, tomando-se a média dos valores obtidos.

O resíduo extraído foi analisado pela técnica de difração de raios-x para determinação das fases presentes no resíduo galvânico. Utilizou-se um difratômetro da marca Shimadzu, modelo XRD-7000, do tipo theta-theta, com radiação de $\text{Cu-K}\alpha$. Foram realizadas ao todo três varreduras, com passo angular de $0,02^\circ$ e tempos de contagem variando entre 0,6 s e 1,2 s.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para análise morfológica das partículas do resíduo desagregado. Foram obtidas imagens com auxílio de elétrons secundários e retroespalhados. A composição química de microrregiões foi determinada com auxílio da técnica de microanálise química por dispersão de energia (EDS). Utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura da marca Shimadzu, modelo SS-550.

3 RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos durante a caracterização do resíduo galvânico.

A técnica de fluorescência de raios-x foi utilizada para determinação da composição química em termos de percentual de óxidos presentes no resíduo. O resultado da análise é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Composição química em termos de óxidos do resíduo galvânico (% em peso). Junho 2007.

Composto	NiO	CaO	Cr ₂ O ₃	SO ₃	SiO ₂	CuO	ZnO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	PbO	SnO ₂
%	34,5	20,2	18,0	10,1	8,8	4,6	1,9	0,8	0,35	0,35	0,24

Observa-se na Tabela 1 que o resíduo analisado possui elevadas quantidades de óxidos de níquel, cálcio e cromo. Em quantidades menores aparecem outros compostos como sulfito, sílica e óxido de cobre. Teores residuais de óxidos de ferro, titânio, chumbo e estanho também foram detectados durante a análise. O resíduo galvânico estudado é uma combinação de resíduos provenientes de todos os processos industriais da Docol, que convergem para a estação de tratamento de efluentes da empresa. Assim sendo, pode-se esperar a presença de compostos vindos dos diversos processos de tratamento de superfícies. Pode-se atribuir a presença dos óxidos de níquel, cromo, cobre e zinco, a resíduos provenientes dos processos de niquelação, cromeação, cobreação e zincagem, respectivamente. O óxido de cálcio é resultado da adição da cal durante o tratamento para decantação de resíduos insolúveis em água. Vale mencionar que a sílica (SiO_2) presente no resíduo está provavelmente associada à contaminação da cal ou a algum tipo de argilomineral utilizado como carga no processo de decantação. Os teores residuais de óxidos de ferro, estanho e chumbo podem estar associados a resíduos vindos das ligas metálicas que são revestidas. Já o óxido de titânio deve provir dos refinadores de camada utilizados durante o processo de fosfatização. Cintho⁽¹⁾ estudando resíduos provenientes de processos galvânicos, encontrou resultados semelhantes em relação ao percentual de óxido de cálcio, representando 23,9% do total. O mesmo autor também observou a presença de elevados teores de sílica, óxido férrico, óxido de estanho e óxido de chumbo, sendo este último o quinto óxido presente em maior quantidade. O resíduo galvânico estudado no presente trabalho mostra-se, em princípio, mais adequado ao emprego de técnicas de beneficiamento, tais como a moagem de alta energia e a aluminotermia, que o resíduo estudado por Cintho.⁽¹⁾ Observa-se na Tabela 2 que o resíduo galvânico da Docol apresenta elevadas quantidades de óxidos de níquel e cromo, respectivamente de 34,5% e 18,0%. Analisando o diagrama de Ellingham, que fornece informações a respeito da energia livre para formação de óxidos de diversos elementos, observa-se que os óxidos de níquel e cromo situam-se em posição favorável (menores valores de energia livre) para a ocorrência da reação de redução e formação de elementos metálicos.

O resíduo galvânico foi analisado pela técnica de difração de raios-x, com o objetivo de determinar as fases (compostos) presentes. O difratograma obtido é mostrado na Figura 2. Os resultados mostram a presença de óxidos de cálcio e cromo e óxidos sulfetos à base de níquel e cromo. A interpretação do difratograma foi realizada com auxílio de fichas cristalográficas (JCPDS) de diversos compostos à base dos elementos encontrados pela análise química por fluorescência de raios-x. Os picos mais intensos (fases majoritárias) foram identificados como pertencentes a compostos à base de cálcio, níquel e cromo. Vale mencionar que nem todos os picos do difratograma puderam ser analisados, em função da indisponibilidade de algumas fichas cristalográficas. Observa-se na Figura 2 que a maioria dos picos relacionados com as fases minoritárias (picos de menor intensidade), confunde-se com o fundo de escala (*background*) do difratograma.

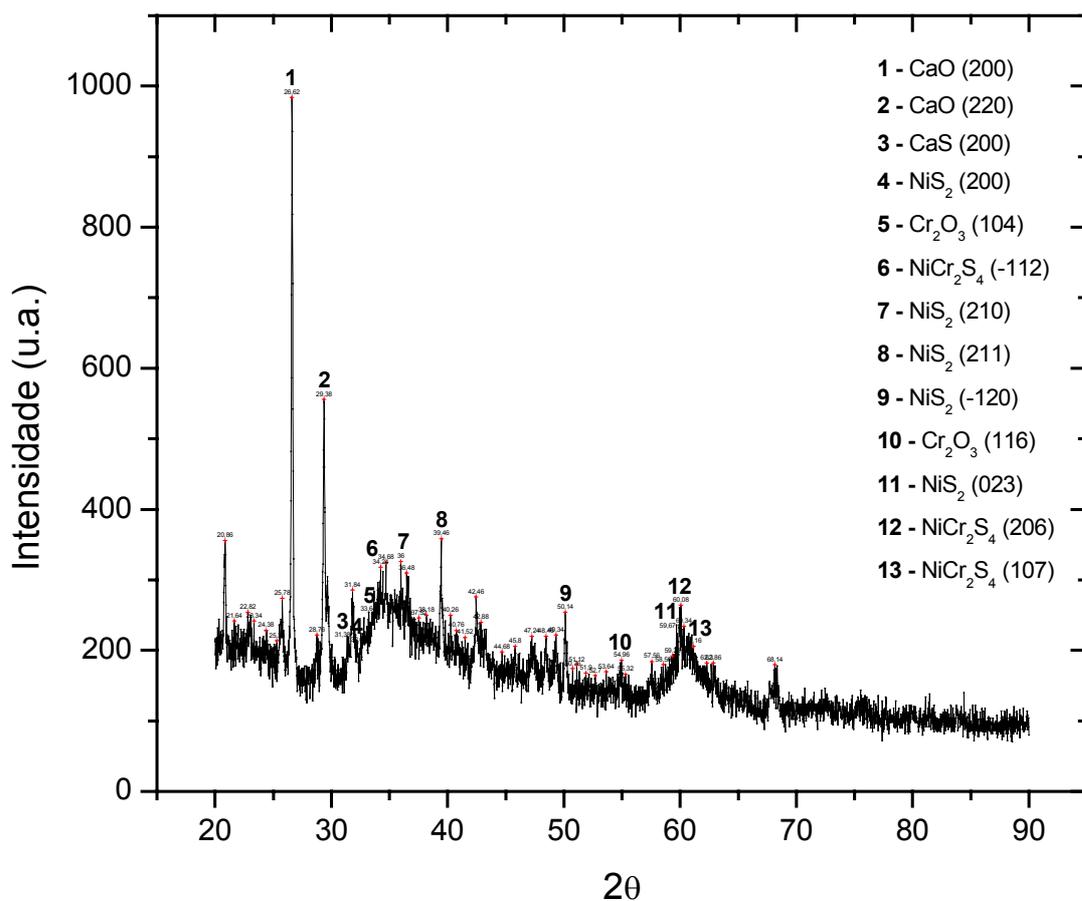


Figura 2. Difratoograma de raios x do resíduo galvânico.

Os picos mais intensos (1 e 2) foram identificados como pertencentes ao composto óxido de cálcio (CaO). Este resultado é coerente com o que foi observado pela análise química por fluorescência de raios-x, que apontou este óxido como o segundo em maior quantidade no resíduo (20,2%). Pode-se também justificar como pico de maior intensidade pelo fato de estar em maior quantidade, ter uma maior facilidade de cristalização: cristaltos de dimensões nanométricas de CaO que estão em suspensão no efluente se encontram e ao se aglomerar, assumem a forma cristalina. Os outros picos de difração indexados pertencem aos compostos sulfeto de cálcio (CaS, pico 3), sulfeto de níquel (NiS₂, picos 4, 7, 8, 9 e 11), óxido de cromo (Cr₂O₃, picos 5 e 10), sulfeto de cromo-níquel (NiCr₂S₄, picos 6, 12 e 13). Outro aspecto que merece destaque é a amplitude do *background* apresentada pelo difratograma da Figura 2. Com exceção dos picos de difração 1, 2 e 8, os demais picos indexados confundem-se com o *background*. Isto pode estar associado a dois fatores que se relacionam entre si: i) pequeno tamanho de partícula (tamanho de cristalito), já que o sólido analisado é formado por partículas resultantes de precipitação a partir do meio líquido; e ii) baixo grau de cristalinidade do resíduo. Imagens de elétrons secundários (MEV/SE) de partículas do resíduo galvânico são mostradas nas Figuras 3 e 4.

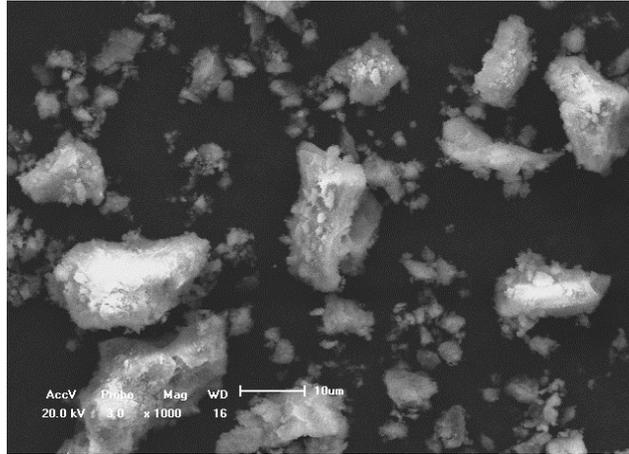


Figura 3. Imagem de elétrons secundários de partículas do resíduo galvânico. MEV – aumento de 1000X.

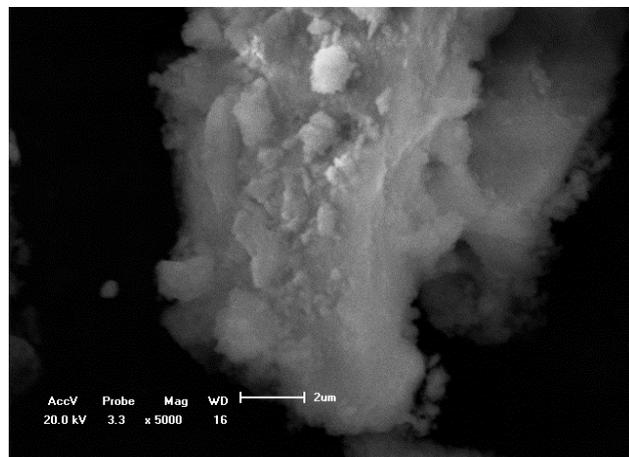


Figura 4. Imagem de elétrons secundários de partículas do resíduo galvânico. MEV – aumento de 5000X.

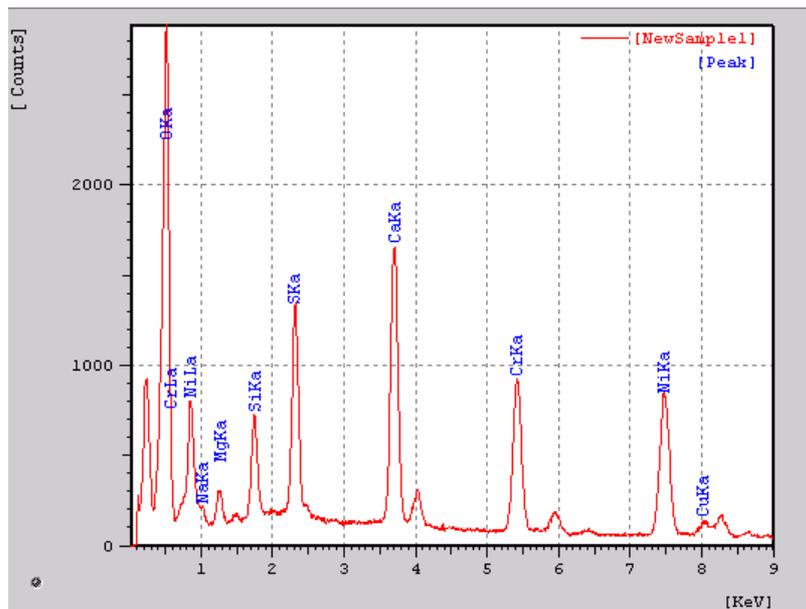


Figura 5. Espectro de EDS de partícula do resíduo galvânico.

Tabela 2: Composição química da partícula analisada em termos de óxidos. Junho 2007.

Composto	Intensidade	Peso (%)	Mol (%)
O	18,61	33,67	70,57
NiO	6,65	22,87	10,27
SO ₃	10,04	12,82	5,37
Cr ₂ O ₃	7,20	10,92	2,41
CaO	13,36	9,09	5,44
SiO ₂	4,92	4,38	2,44
CuO	0,71	3,23	1,38
MgO	1,50	1,76	1,47
Na ₂ O	0,86	1,20	0,65

4 DISCUSSÃO

Observa-se nas imagens que as partículas do resíduo galvânico apresentam forma e tamanhos irregulares, variando aproximadamente entre 1 µm e 20 µm. Vale mencionar que as partículas maiores podem consistir de agregados de partículas menores que não foram totalmente fragmentadas durante a operação de cominuição em almofariz. Um estudo detalhado de distribuição granulométrica não foi realizado no presente trabalho. Cintho⁽¹⁾ descreve a presença de uma distribuição de partículas com tamanho médio de 576 µm. O autor realizou a análise em material previamente cominuído e passado por peneira com grade de 1 mm. O percentual de material retido na peneira foi de 15,5%. Durante as análises no MEV foram obtidas imagens com elétrons retroespalhados. Esta análise teve por objetivo identificar a presença de partículas com diferentes composições químicas, pelo mecanismo de contraste em função da diferença de pesos atômicos. No entanto, as partículas apresentaram coloração bastante homogênea, com pequena variação nos tons de cinza. As imagens não foram anexadas ao presente trabalho em função de sua baixa qualidade. A partícula mostrada na micrografia da Figura 4 foi analisada pela técnica de EDS acoplada ao MEV. O espectro resultante da análise é apresentado na figura 05. Observam-se picos relativos aos elementos cálcio, cromo, níquel, silício, enxofre e oxigênio. A composição química da partícula analisada é apresentada na Tabela 2, em termos de percentagem em peso e mol dos óxidos presentes. Os resultados de MEV/EDS são coerentes com os encontrados por fluorescência de raios-x, mostrando a presença de elevados teores dos óxidos de níquel, cromo e cálcio.

5 CONCLUSÕES

- 1) O resíduo galvânico cedido pela Docol é composto de uma grande variedade de óxidos resultantes das diversas etapas de deposição do processo galvânico e tratamentos dos seus efluentes;
- 2) Os resultados de análise química mostram a presença de elevadas quantidades de óxidos de cromo, cálcio e níquel. Em menor quantidade aparecem óxidos de silício, ferro, zinco, estanho, titânio e cobre;
- 3) A análise por difratometria de raios-x mostrou a presença de óxido de cálcio como fase majoritária e de óxido de cromo e sulfetos de níquel e níquel-cromo como fases minoritárias;
- 4) Merecem destaque os elevados teores de óxidos de níquel e cromo, respectivamente de 34,5 e 18,0%, que demonstram o grande potencial de reutilização do resíduo galvânico da Docol. A literatura sugere a utilização de técnicas tais como moagem de alta energia e aluminotermia para a redução dos óxidos presentes no resíduo e produção de elementos metálicos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Docol Metais Sanitários Ltda. pela cessão de amostras do resíduo galvânico.

REFERÊNCIA

- 1 CINTHO, O.M. Uma avaliação da utilização de moagens de alta energia no processamento de resíduos galvânicos. 10º Seminário de metais não ferrosos, São Paulo, março, 2002.

BIBLIOGRAFIA

- 1 ABTS – Associação Brasileira de Tratamento de Superfície Curso de Galvanoplastia: 9. ed. São Paulo: ABTS, 1995.
- 2 ASM – Metals Handbook - Phase Diagrams Volume 03: 1. ed. E.U.A, 1992.
- 3 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Armazenamento de resíduos sólidos perigosos. NBR 12235. Rio de Janeiro, 1992.
- 4 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Resíduos sólidos. NBR 10004. Rio de Janeiro, 1987.
- 5 CALLISTER Jr., William D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 6 CASTRO, W. D. Ligas Solidificadas Rapidamente: Ciência, Tecnologia E Aplicações. v. 1, n. 1, p. 37-44, jun 2006.
- 7 CPRH – Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Disponível em: <<http://www.cprh.pe.gov.br/>>. Acesso em: maio. 2007.
- 8 LIMA, G./GUESSER, W.L./MASIERO, I. Influência de bismuto, níquel, estanho e alumínio na espessura da camada dos revestimentos galvanizados por imersão a quente. Tratamento de Superfície, São Paulo, v. 140, pág. 34, dez, 2006.
- 9 PADILHA, Angelo Fernando. Materiais de Engenharia - Microestrutura. 1. ed. Curitiba: Hemus, 2000.
- 10 PASQUALINI, A. Estudo de casos aplicado a galvanoplastia, Florianópolis, abril, 2004. Disponível em: <<http://teses.eps.ufsc.br/defesa/pdf/12051.pdf>>. Acesso em: fev. 2007.
- 11 PROCESSOS GALVÂNICOS COMUNS. Disponível em: <http://www.swi.com.br/~crq_ix/pal/palestra1801>. Acesso em: maio. 2007.
- 12 SANT'ANA, P.J.P. As parcerias para a bioprospecção no Brasil. Parcerias Estratégicas, Brasília, DF, n. 15, p. 111-127, out. 2002.
- 13 SBRT – Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas. Disponível em: <<http://www.sbrt.ibict.br/>>. Acesso em: maio. 2007.
- 14 SOUZA, D.F. Cumprimento de exigências de mercado através de aplicações de novas técnicas no processo de cromo duro. Tratamento de Superfície, São Paulo, v. 133, pág. 38, out, 2005.
- 15 SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling, Colorado, 2001. Disponível em: <<http://www.elsevier.com/locat/pmatsci>>. Acesso em: mar. 2007.