

Tratamento dos Resíduos de Indústria de Galvanização

ENG. ALIR DORIA

RESUMO

Pretende-se neste trabalho dar notícia sobre a produção, disposição e tratamento dos resíduos líquidos da indústria de galvanização. O artigo divide-se em 2 partes: Na primeira parte o assunto é tratado de uma forma genérica; Na segunda, descreve os estudos que realizámos para duas indústrias de galvanização em São Paulo.

1 — INTRODUÇÃO

Com o incremento industrial do país, as indústrias de galvanoplastia estão tomando lugar de destaque. Infelizmente os dados estatísticos industriais resenceados pelo I.B.G.E. em 1961 ainda não podem ser obtidos. Porém, o Departamento de Estatística do Estado, recenseou para 1961, somente na cidade de São Paulo, 52 indústrias de têmpera, galvanização e similares, num valor de produção de Cr\$ 946.538.000.

Atualmente os niquelados, cromeados, e outros metais galvanizados estão em toda parte. Os metais não somente são recobertos para embelezar os automóveis, cozinhas e inúmeras outras finalidades, mas também para evitar a corrosão.

Os resíduos galvânicos, apesar de serem dos mais perniciosos e tóxicos, ainda não receberam os cuidados sanitários das indústrias, com poucas exceções. Há uma geral falta de esclarecimentos e também uma natural retração em aplicar um capital que não lhes reverte lucro. Entretanto o cromo hexavalente, o cianeto e os ácidos, constituintes dos resíduos dessas indústrias, são extremamente tóxicos e nocivos à vida humana e animal.

Quando lançados nos rios, provocam a total liquidação da vida aquática e ictiológica. Se lançados nos coletores públicos "in natura", interferem no tratamento biológico dos esgotos municipais.

A bibliografia sobre a produção, características e tratamento dos resíduos galvânicos é vasta. Os processos de tratamento são os mais variados e complexos. Cada resíduo merece um estudo detalhado, com a aplicação do tratamento mais indicado, técnica e economicamente.

Neste trabalho, desejamos tão somente focalizar o assunto genericamente, fazendo especial referência aos estudos que já realizámos em São Paulo em indústrias de galvanização.

2 — PROCESSOS INDUSTRIAIS USADOS NA GALVANOPLASTIA

A disposição dos resíduos galvânicos implica no estudo do processamento industrial usado.

Pela teoria de Arrhenius, da dissociação iônica, as substâncias compostas quando em solução ou fusão, dissociam-se em partículas carregadas eletricamente, que são denominadas de íons. Temos uma partícula positiva, denominada CATION e uma partícula negativa, denominada ANION. Com a passagem de uma corrente elétrica contínua, os CATIONS dirigem-se para o polo negativo (denominado CATODIO) e os ANIONS para o polo positivo (denominado ANODIO) onde se descarregam, podendo se libertarem (gás) ou se depositarem (se forem metais) ou ainda reagirem com componentes da própria solução (como no caso da fabricação eletrolítica da sódica cáustica). Essa liberação ou deposição é regida pelas leis de Faraday sobre a eletrólise.

No caso de deposições galvânicas, o material a ser depositado é o CATION da solução eletrolítica. Poderá ser o Ni, Cr, Zn, Al ou outros.

Para cada metal a galvanizar há um banho especial. Estes banhos ou são vendidos comercialmente já prontos, com fórmulas patenteadas, ou são preparados na própria indústria.

Por exemplo, os banhos de cromo, níquel e zinco, largamente usados, possuem a seguinte composição:

2.1 — BANHO DE CROMO

Cromo hexavalente	(Cr 03)	— 400 gr litro
Cromo trivalente	(Cr 203)	— 3 gr litro
Sulfato	(SO4)	— 5 gr litro

2.2 — BANHO DE NÍQUEL

Sulfato de níquel	— 300 gr litro
Cloreto de níquel	— 60 gr litro
Ácido bórico	— 40 gr litro

2.3 — BANHO DE ZINCO

Cianeto de Sódio	20 a 50 gr litro
Hidróxido	5 a 15 gr litro

Antes do banho, as peças sofrem um tratamento de limpeza, passam de um tanque para outro, dependendo do processamento industrial. Assim, para a niquelação teríamos aproximadamente, a seguinte linha de evolução:

2.4 — TRATAMENTO AUXILIAR

Tanque de água ráz
Desengraxante alcalino à água de lavagem
Tanque de ácido clorídrico
Água de lavagem
Secador de ar quente
Óleo — Solução de proteção

Antes da deposição eletrolítica há uma total limpeza da superfície da peça. Os óleos, graxas e impurezas são removidos. Os solventes orgânicos como o tricloro etileno e emulsões, precedem os desengraxantes alcalinos. Estes compõem-se de hidróxidos de sódio, fosfatos e detergentes.

Na decapagem ou na fosfatização usam-se; ácido sulfúrico, ácido fosfórico, óxido de zinco, ácido nítrico e nitrato de sódio, para a remoção da oxidação residual (ferrugem)

2.5 — NIQUELAÇÃO

Após o tratamento auxiliar, a peça é niquelada. Passa por vários tanques. Esta passagem pode ser manual ou automática.

A linha é a seguinte:

Tanque de desengraxante eletrolítico
Tanque de desengraxante anódico
Tanque de água de lavagem
Tanque de banho de HCl
Tanque de água de lavagem
Tanque de banho de níquel brilhante ou fôscio
Tanque de água de lavagem
Tanque de água de lavagem quente
Tanque de secador a ar quente

As peças defeituosas sofrem o processo de reversão, chamado de desniquelação, onde entra o banho de cianeto de sódio. Voltam então à linha de niquelação, já descrita.

Os outros processos seguem aproximadamente a linha de niquelação variando naturalmente as características dos banhos e demais detalhes da peça e da galvanização.

Peças miúdas, como parafusos, porcas, antes da niquelação, são limpas em tambores rotativos, que contém abrasivos, sabões e detergentes.

3 — CARACTERÍSTICAS SANITÁRIAS DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS

O maior volume dos resíduos do Departamento de galvanização advem dos tanques de lavagem, que possuem água corrente. Os outros tanques, com soluções concentradas, são despejados com intervalo de uma semana, mês ou semestre.

Nas observações que fizemos em São Paulo, cada tanque de lavagem manual das peças, consome de 800 a 1000 litros de água por hora. Com lavagem automática, varia de 1.200 a 1.600 litros por hora. Os despejos dos tanques com soluções concentradas variam demasiadamente para cada caso, dependendo do número de tanques. Pode variar de 2 000 a 3 000 litros semanais. O volume de cada tanque varia de 100 a 400 litros. O pH varia em cada tanque de água de lavagem; será ácido, se o tanque que o precede for de solução ácida, ou alcalino se a solução for um desengraxante alcalino. Mesmo o pH dos resíduos concentrados varia a cada hora do dia, apesar da tendência geral em ser ácido.

Uma das imediatas conclusões, em qualquer tipo de tratamento, é a necessidade de um tanque de homogeneização, quando possível, com um tempo de retenção igual ao volume de um dia de trabalho.

Amostras colhidas das águas de lavagem das peças provenientes dos tanques de solução de cromo, níquel e cianeto, nos deram os seguintes resultados de análise:

Cromo hexavalente	50 a 80 mgr/l
Níquel	50 a 400 mgr/l
Cianeto de sódio	80 a 350 mgr/l

Amostras colhidas no ponto de concentração dos diversos resíduos, deram o seguinte resultado:

Cromo hexavalente	De zero a 10 mgr/l
Cianeto de sódio	De zero a 20 mgr/l
Níquel	De zero a 5 mgr/l
Sólidos totais	De zero a 1000 — 1500 mgr/l
Sólidos suspensos	De zero a 500 — 750 mgr/l
Sólidos dissolvidos	De zero a 500 — 750 mgr/l

O resíduo concentrado é tão variável, que somente uma série de análises de amostras coletadas cada hora e por vários dias, daria uma média satisfatória. Isto entretanto, além de necessitar de um laboratório aparelhado, que comporte uma grande série de análises diárias, apresenta sérios óbices financeiros.

A cor dos resíduos concentrados, onde haja cromeação, é geralmente amarelada.

4 — MÉTODO DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Os métodos de tratamento diferem para cada tipo de resíduo galvânico. Podemos classificá-los em três tipos:

- 4.1 — Resíduos que não contém cianetos e ou cromo hexavalente.
- 4.2 — Resíduos com cianeto de sódio.
- 4.3 — Resíduos com cromo hexavalente.

A primeira fase de tratamento será a completa separação destes três tipos de resíduos, ou pelo menos os dois últimos.

4.1 — TRATAMENTO DOS RESÍDUOS QUE NÃO CONTENHAM CIANETOS OU CROMO HEXAVALENTE

Consistiria simplesmente numa homogenização do líquido, neutralização com cal ou carbonato de sódio e decantação final.

4.2 — TRATAMENTO DOS RESÍDUOS CONTENDO CIANETO

O cianeto é tóxico em alto grau à vida humana e animal. Uma concentração superior a 0,1 mgr/l é o suficiente para matar peixes. Consequentemente, o tratamento deve ser dos mais eficientes. Na Inglaterra não permitem um afluente com $\text{HCN} > 0,2$ mgr/l. É sempre conveniente que o cianeto esteja concentrado, a fim de facilitar o seu tratamento. São inúmeros os processos de tratamento do cianeto, alguns já obsoletos. Faremos menção apenas dos mais importantes. Preliminarmente, é importante saber a destruição mínima desejada do cianeto. A oxidação do cianeto para o cianato que é 1/10 menos tóxico, pode ser feita sob diversas formas.

4.2.1 — TRATAMENTO PELO SULFATO FERROSO

É dos mais antigos. Muito usado, principalmente na Inglaterra. Tem a vantagem de poder ser aplicado para eliminar tanto o cianeto como o cromo hexavalente. Possui porém, sérias limitações. Só é recomendável para uma remoção parcial do cianeto (afluente com 5 a 20 mgr/l de CN), além do inconveniente do grande volume de lodo produzido.

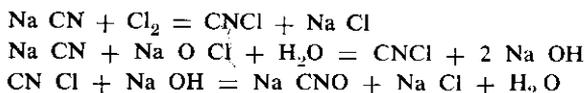
4.2.2 — TRATAMENTO POR OXIDAÇÃO

Usa o ozona ou o permanganato, como agentes de oxidação do cianeto para o cianato. A oxidação se dá com o pH de 6 a 8, com um efluente de 0,5 mgr/l de cianeto. Usam-se 4 partes de permanganato de potássio para uma parte de cianeto (CN). Este processo somente deve ser usado para pequenas concentrações de CN.

4.2.3 — TRATAMENTO PELO CLORO

É atualmente o mais usado e eficiente método de tratamento de cianeto. Tanto pode usar o cloro em gás como o hipoclorito de sódio. A oxidação do cianeto em cianato, se faz num meio alcalino, com o pH = 11, numa rápida hidrólise do CN. A solução alcalina é mantida por meio de cal.

Temos a seguinte reação, aproximada:



O cianato e cloreto de cianogênio são decompostos pelo cloro em nitrogênio e carbonatos.

Usa-se cerca de 7 Kg de cloro para destruir 1 Kg de cianeto. Para uma completa hidrólise, há necessidade de um tempo de contato de 30 minutos. O excesso de cloro do efluente pode ser eliminado com solução de tiosulfato e o pH é abaixado para 7-8 com H_2SO_4 .

O método pode ser usado para qualquer concentração de cianeto com uma redução de 98% a 99%.

4.3 — TRATAMENTO DE RESÍDUOS CONTENDO CROMO HEXAVALENTE

Os resíduos que contém cromo hexavalente são perigosos e tóxicos para a vida aquática. Algumas normas exigem que o efluente tratado seja menor que 1 mgr/l. As pesquisas recentes, têm sido no sentido de melhorar os métodos existentes, sem criar novos processos. Mencionaremos dois processos: Redução por um reagente químico e troca de íons.

4.3.1 — REDUÇÃO POR REAGENTES QUÍMICOS

O cromo hexavalente é reduzido à forma trivalente, que se precipita sob a ação de reagentes alcalinos, como a cal. A redução pode ser feita com sulfato ferroso ($\text{Fe SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$), metabissulfito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ou anidrido sulfuroso (SO_2).

a) — Redução com Sulfato Ferroso

Teòricamente, 16 partes, em pêso, de sulfato ferroso, são necessárias para reduzir uma parte de cromo hexavalente. No laboratório obtivemos um dado prático de 30 a 40 mgr/l de sulfato ferroso para reduzir 1 mgr/l de cromo hexavalente. O resíduo com o pH = 3 a 4, recebe o reagente. Após a mistura, o pH deve ser elevado para 6-7 com cal, quando há precipitação.

O volume de lodo produzido é considerável. Obtivemos de 20 cm³ a 90 cm³ por litro. Portanto, êste é um dos mais sérios óbices no uso de sulfato ferroso.

b) — Redução pelo Metabissulfito de Sódio

Segundo alguns autores, é mais econômico, mais prático e produz menos lodo que o sulfato ferroso, com idêntico método de aplicação.

Usa-se 3 partes de metabissulfito de sódio para 1 parte de cromo hexavalente. A aplicação deve ser com um pH = 2,5 a 3,0. Eleva-se em seguida o pH para 8,5 com cal, e com uma hora de decantação obtem-se um líquido sobrenadante claro. No laboratório obtivemos bom resultado aplicando 60 mgr/l, numa concentração de resíduos, com 50 mgr/l de Cr O_3 . O volume do lodo foi de 8 cm³/litro.

c) — Redução pelo SO_2

O sistema de tratamento é idêntico aos anteriores. Pode-se usar SO_2 na forma líquida ou em gás. A quantidade varia de 3 a 9 partes de SO_2 para 1 parte de cromo hexavalente.

No processo de redução, a maior dificuldade consiste na disposição do grande volume de lodo produzido. Usualmente nas indústrias há falta de espaço para lagôas e leitos de secagem. A aplicação de filtros a vácuo, para secagem do lodo, são dispendiosas, e com resultados que dependem de cuidados especiais na operação. Uma solução viável, é o transporte do lodo, por caminhões tanques, para locais apropriados.

4.3.2 — TROCA DE ÍONS

O método de tratamento pela troca de íons ainda está em fase de estudos. Poderá ser usado em locais onde a resina sintética é obtida com facilidade. O ácido crômico pode ser recuperado da água de lavagem, com o uso de resina com troca de anion

O uso de diversos tipos de equipamentos de troca de íons possibilita o ciclo fechado das águas de lavagem.

Além do alto custo de equipamento, o processo de troca de íons fica circunscrito a pequenos volumes.

Sua aplicação na recuperação de metais preciosos, na galvanização do ouro, prata, é vantajosa e exequível.

4.4 — TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DA GALVANIZAÇÃO UNION FAHRRADTEILE WERK

A fim de exemplificar, desejamos fazer referência ao interessante processo de tratamento de resíduos galvânicos que visitamos em Westfalen, na Alemanha.

A indústria de cromeação construída em 1956, trabalha em ciclo fechado. As águas residuais, após o tratamento, retornam ao Departamento de galvanização.

O volume total, aproximado dos resíduos de cromo e cianeto, é de 50 m³/hora. Êstes dois resíduos chegam a estação separados por duas canaletas ladrilhadas. O resíduo com

cianeto é previamente alcalinizado com leite de cal. Recebe em seguida o clóro-gás, a razão de 6 Kg/hora, e após a mistura mecânica, é encaminhado para o decantador primário.

O resíduo com cromo é acidificado com H_2SO_4 . Recebe posteriormente o SO_2 — gás, a razão de 6 a 8 Kg/hora, o que lhe altera a cor dourada para verde. Em seguida é alcalinizado com leite de cal e ar insuflado. O efluente vai ao decantador primário.

O decantador primário, com 18 x 3 metros, recebe os resíduos de cianeto e cromo, já previamente tratados. A remoção do lodo no decantador é mecânica.

O efluente do decantador primário, após passar por dois filtros de carvão e pedras de fornalhas, segue para o decantador final. O líquido final, de cor esverdeada, retorna então ao Departamento de galvanização para ser reusado.

O lodo removido dos decantadores é seco em leitos abertos na própria terra.
(Ver fig. 1, 2 e 3).

5 — ESTUDOS DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS DA OLIVETTI

5.1 — GENERALIDADES

A Olivetti Industrial S/A, fabrica e monta máquinas de escrever e calcular. Está localizada à margem da Via Presidente Dutra, no município de Guarulhos.

Toda água de consumo na indústria provém de poços profundos. A produção dos poços porém é insegura, prevendo-se com a expansão futura de suas instalações a falta de água.

O maior consumo de água é feito na Seção de galvanoplastia, com cerca de 80% do volume total. Daí o interesse da indústria na recuperação da água em ciclo fechado, e ao mesmo tempo tratar os resíduos de cianeto e cromo. Com os estudos verificamos que dos 37m³/hora de água usada na seção de galvanização é possível recuperar 24m³/hora. O funcionamento é de 10 horas diárias.

5.2 — PROBLEMA DA SEPARAÇÃO DOS RESÍDUOS

Inúmeras dificuldades surgiram na separação dos 26 tanques de água de lavagem e dos 30 tanques de banhos com solução concentrada.

Foram feitas três separações principais:

5.2.1 — Canalização dos resíduos contendo cianeto de sódio.

5.2.2 — Canalização dos resíduos dos banhos de soluções concentradas. O volume provém de lançamentos intermitentes dos banhos de óleos, graxas, cromo, níquel e outros.

5.2.3 — Canalização das águas de lavagem.

Abrangem todos os tanques de água de lavagem com exceção dos que contém cianeto. O sistema prevê também a eliminação do tanque de água de lavagem com cromo apesar da perda de 4m³/hora. Dependendo das necessidades é conveniente a total eliminação do cromo do sistema de recuperação da água.

As águas de lavagem contendo pequenas concentrações de níquel, ácido fosfórico, abrasivo e desengraxantes não oferecem problema no tratamento. São removidas pela floculação e decantação.

5.3 — PROCESSOS DE GALVANIZAÇÃO USADOS

A Olivetti trata cerca de 200.000 peças por dia. Além do tratamento auxiliar, possui as linhas de niquelação manual, em tambores e automático, fosfatização, do ferro fundido, oxidação preta, cementação (tratamento térmico dos aços), cromeação e "Roto finish".

5.4 — RESÍDUOS PRODUZIDOS

Os estudos qualitativos e quantitativos dos resíduos foram realizados direta e indiretamente.

As vazões dos tanques de lavagem foram medidas pelos hidrômetros, instalados. A média foi de 1,160 litros/hora. O volume dos despejos da indústria foi medido com um vertedor retangular instalado. Medidas indiretas foram realizadas de diversas maneiras. As observações duraram 60 dias.

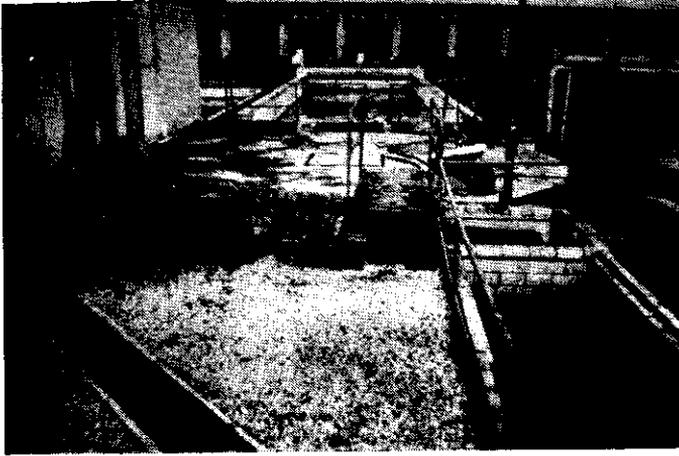


Fig. 1

À direita a canaleta cromo e o tanque de mistura de SO_2 com ar. À esquerda a canaleta de Cianeto, que receberá o cloro-gás.

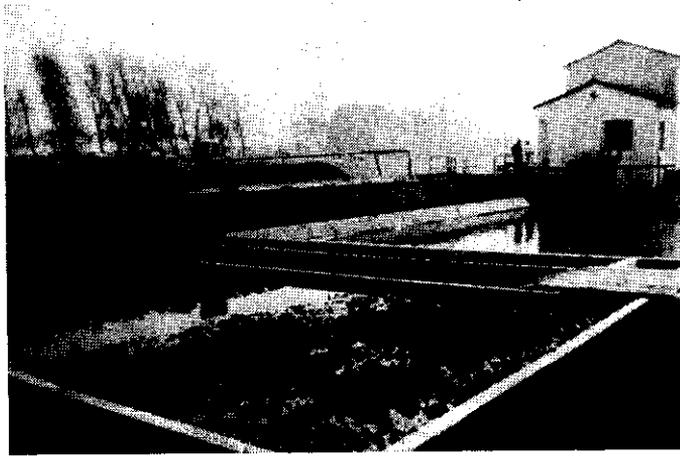


Fig. 2

Vista do decantador primário e do filtro de carvão e pedra.

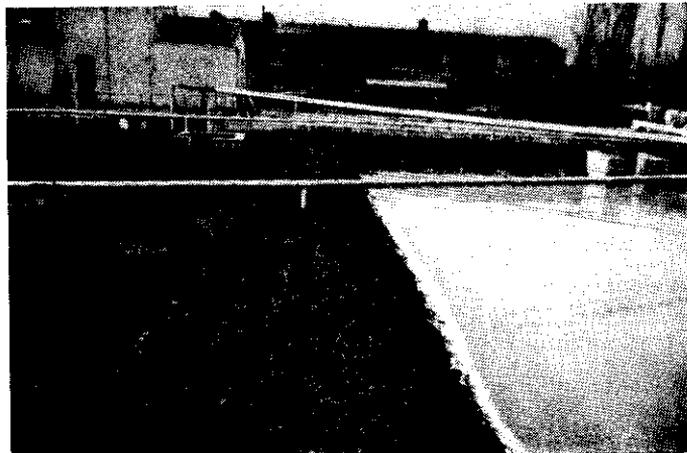


Fig. 3

Leitos de secagem do lódo.

Nas análises das águas dos tanques de lavagem, os piores resultados foram:

Cromo hexavalente	79 mgr/l
Níquel	425 mgr/l
Cianeto de sódio	399 mgr/l

Os despejos dos tanques com soluções concentradas, variam enormemente. A média obtida foi a seguinte:

Despejo semanal	1.900 litros
Despejo quinzenal	3.700 litros
Despejo mensal	4.570 litros
Despejo bi-mensal	2.350 litros
Despejo semestral	1.000 litros

A única linha, que produz sólidos de importância sanitária, é a "Roto Finish". Obtivemos o seguinte resultado:

Sólidos totais	1.460 mgr/litro
Sólidos suspensos	690 mgr/litro
Sólidos dissolvidos	770 mgr/litro

A cor dos resíduos misturados é amarelada. As águas de lavagem, sem cromo, são transparentes.

5.5 — TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Estudamos três estações de tratamento.

5.5.1 — TRATAMENTO DO CIANETO DE SÓDIO

Para uma vazão de 3.500 litros/hora, com as seguintes unidades de tratamento:

- Tanque de retenção (3 horas)
- Dosagem do leite de cal
- Tanque de contato com hipoclorito de sódio
- Tanque de decantação final

5.5.2 — TRATAMENTO DOS BANHOS DE SOLUÇÕES CONCENTRADAS TRATAMENTO INTERMITENTE

VAZÃO: — 14.800 litros/60 dias.

- Tanque de retenção e homogenização
- Aplicação do sulfato ferroso
- Tanque de decantação final.

5.5.2 — TRATAMENTO DAS ÁGUAS DE LAVAGEM

VAZÃO: — 350m³/dia

- Tanque de retenção e homogenização (2 horas)
- Tanque de mistura e floculação. Poderá ser usado o sulfato ferroso ou o metabisulfito de sódio.
- Tanque de decantação retangular.
- Casa de controle
- Filtro lento (taxa de 5m³/m²/dia) para o polimento da água.
- Reservatório de água limpa.

5.5.3 — DISPOSIÇÃO DOS LÔDOS

Os lodos provenientes do tratamento do cianeto e dos banhos serão secos em leito a céu aberto. O lodo do tratamento das águas de lavagem será, experimentalmente, lançado no curso de água próximo da indústria.

5.5.4 — CONSUMO DE PRODUTOS QUÍMICOS

Foi previsto o seguinte consumo mensal de produtos químicos.

Sulfato ferroso	4.600 Kg
Metabissulfito de sódio	693 Kg
Cal	1.500 Kg

6 — NEUTRALIZAÇÃO DOS RESÍDUOS DE GALVANIZAÇÃO A FOGO

Estudamos para a "Galvanização Del Nero", o tratamento, por neutralização dos seus resíduos.

6.1 — PROCESSO INDUSTRIAL

O processo usado é a galvanização a fogo. As peças são limpas previamente, com detergentes alcalinos, ou pela queima em fornos especiais. São removidos os óleos, graxas e impurezas. A remoção da oxidação residual (Decapagem) é feita com H_2SO_4 .

Após a lavagem em água corrente, as peças são imersas em cubas contendo zinco em fusão. Quando retiradas, sofrem o resfriamento em tanque de cloreto de amônia em solução. No acabamento final o polimento é feito a seco.

6.2 — RESÍDUOS PRODUZIDOS

Os resíduos provém de tôdas as fases. A mistura final é ácida, com um pH = 2 a 4.

6.3 — TRATAMENTO DOS RESÍDUOS

Não havendo substâncias tóxicas, foi estudado um tratamento de neutralização dos resíduos, com as seguintes unidades:

VAZÃO: — 80 m³/dia

- a) Canalização
- b) Entrada, grade, medidor de vazão
- c) Tanque de homogenização, com 3 horas de retenção, 3,35 x 2m de área.
- d) Tanque de neutralização, com a aplicação de leite de cal (16 Kgs/dia), 35 minutos de retenção.
- e) Cobertura para o preparo e dosagem do leite de cal.
- f) Lançamento do efluente neutralizado no córrego próximo.

7 — CONCLUSÃO

Apesar da legislação existente, acreditamos que poucas indústrias de galvanização do Estado de São Paulo se preocupem com o despejo de seus resíduos.

Esperamos porém, que a compreensão prevaleça e o aumento de indústrias implique no aumento de instalações de tratamento, num harmônico interesse sanitário e financeiro do industrial e da população.

Possuímos pouca experiência no assunto e os dados e processos de tratamento baseiam-se nos resultados das instalações de outros países.

As observações e os elementos já obtidos experimentalmente, levam à conclusão que as condições sanitárias dos resíduos de galvanizações em São Paulo são individuais e diferem entre si. Os processos de tratamento devem ser estudados cuidadosamente de acordo com os dados obtidos no local. A aplicação de método escolhido depende das diversas condições existentes na indústria.

O custo da operação das instalações deve ocupar um lugar de destaque nos estudos. O projeto não deve prever somente o custo inicial da estação mas a despesa mensal de reagentes químicos, para um máximo de economia. É uma despesa permanente.

8 — BIBLIOGRAFIA

- 8.1 Electroplating engineering hand book (Reinhold Publishing Co.)
- 8.2 Industrial Wastes — Willem Rudolfs
- 8.3 Proceeding of the 7 th and 8 th — Industrial Waste conference — Purdue
- 8.4 The waste from metal working and plating establishments and their treatment
E. B. Besselivre — Ingenieria Sanitária, Enero, 1957.
- 8.5 Aspects of River Pollution — Louis Klein.