

## IMOBILIZAÇÃO DE METAIS PESADOS ORIUNDOS DE LODO GALVÂNICO EM MATERIAL VÍTREO

R. Felisberto<sup>1</sup>, M. C. Santos<sup>2</sup>, T. Basegio<sup>3</sup>, C. P. Bergmann<sup>4</sup>

<sup>1</sup>[Regina.felisberto@poa.ifrs.edu.br](mailto:Regina.felisberto@poa.ifrs.edu.br); Rua Luiz de Camões, 151, 110- Porto Alegre, RS.

CEP 90620-150. IFRS- Campus Porto Alegre

<sup>2,3,4</sup>PPGE3M–UFRGS, Av. Oswaldo Aranha 99/706, 90035-190 Porto Alegre, RS.

### RESUMO

*A utilização de lodo galvânico na formulação de vitrocerâmicos, para imobilização de materiais ambientalmente danosos, está consolidada nos países mais avançados como matéria-prima na formulação de novos materiais. Nesse trabalho empregou-se lodo galvânico fornecido por uma indústria metalúrgica localizada no Vale dos Sinos, RS. O lodo foi seco a 105°C e misturado com vidro sodocálcico em proporções 1, 5, 10 e 20%, em relação à massa de vidro. Sua composição foi determinada por FRX, e avaliado quanto à lixiviação (NBR 10005) e solubilização (NBR 10006). Os corpos de prova (CPs) foram queimados nas temperaturas 750, 800 e 850°C, e também submetidos aos referidos ensaios. O lodo, Classe I – perigoso, apresentou teor de Se maior que disposto na NBR 10004. Foi possível imobilizar os metais pesados na temperatura de 850°C para os corpos cerâmicos da formulação com 1% de lodo, tendo sido portanto classificados como Resíduo Inerte classe II B.*

**Palavras chave:** Lodo galvânico, vitrocerâmico, imobilização.

### 1 INTRODUÇÃO

A utilização dos recursos naturais em escalas cada vez maiores tem gerado grande preocupação com a possibilidade de uma escassez eminente. Essa preocupação está ligada a existência de processos industriais dos mais diversos, em níveis globais, necessários para a manutenção de uma sociedade de características tecnológicas, predominante na atualidade.

Processos industriais de toda natureza geram resíduos que por vezes são extremamente tóxicos e perigosos e sua disposição e reutilização têm se tornado uma questão estratégica de gestão. A galvanoplastia é processo industrial muito empregado atualmente e como resíduo desta atividade, surge o lodo galvânico que apresenta teores significativos de metais, o que requer, portanto, destinação adequada. De acordo com ABNT, NBR 10004 estes são normalmente classificados como Resíduos Perigosos – Classe 1, por apresentarem risco a saúde pública e ao meio ambiente. Tais resíduos podem ser encaminhados para centrais de tratamento ou para empresas específicas o que, no entanto, acarreta custos e preocupação uma vez que todo o cuidado adotado em sua implementação minimiza, mas não impede efetivamente a ocorrência de acidentes ambientais. De fato, o descarte em aterros pode gerar contaminação do lençol freático e, portanto deve ser encarado como uma solução temporária e de alto risco, devido ao acúmulo e concentração localizada de material potencialmente tóxico.

Até 2012, levantamentos nacionais se ocupavam da geração de resíduos urbanos e hospitalares em sua maior parte, conforme levantamento sobre resíduos sólidos gerados no Brasil pela ABRELPE, 2011<sup>(1)</sup>, e o primeiro diagnóstico sobre resíduos industriais (RSI) gerados no Brasil foi realizado em 2012 pelo IPEA <sup>(2)</sup>.

Em se tratando especificamente de lodo galvânico, esse pode ter composição muito diversa, contendo teores elevados de vários elementos que podem ser agregadas a novos materiais gerando características desejáveis <sup>(3,4)</sup>. Este tema tem sido objeto de estudo em diversos trabalhos <sup>(5,6)</sup> e a preocupação com a questão norteou essa pesquisa que tem como objetivo avaliar a capacidade de imobilização de metais oriundos deste lodo em corpos cerâmicos vitrificados.

## **2 MATERIAIS E MÉTODOS**

Para realização desse trabalho o lodo galvânico foi seco à 105°C e misturado com vidro sodocálcico em proporções 1, 5, 10 e 20%, em relação à massa de vidro. Para o preparo das formulações os materiais moídos em moinho de bolas foram passantes em peneira 80 *mesh*. Foi realizada caracterização química, mineralógica, granulométrica e comportamento térmico dos materiais e das formulações, que foram prensadas a 20 MPa e queimadas nas temperaturas, 750, 800 e 850°C, dando origem a corpos cerâmicos que foram também avaliados.

A determinação de umidade do lodo galvânico empregado foi realizada em estufa à temperatura de 105°C, mesma temperatura empregada para sua secagem, sendo determinado teor de  $58 \pm 1\%$  (m/m).

As caracterizações químicas do lodo e do vidro sodocálcico foram feitas por espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX). Os resultados obtidos, expressos em percentagem elementar, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Teores dos elementos obtidos para vidro e lodo seco, por FRX.

	K	Ca	Mg	Cu	Zn	Fe	Na	Cr	Ni	Al	Sr	S	Si
<b>Lodo</b>	-	0,4	0,1	3,9	2,3	4,4	0,1	0,2	1,5	0,1	-	21,4	10,21
<b>Vidro</b>	0,5	13,2	0,2	-	-	0,10	0,8	-	-	0,3	0,2	0,1	35,4

Foi também feita a digestão do lodo de acordo com método U.S. EPA, 3050B e realizada a determinação de elementos por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente que indicou a presença de Se (0,01%) e confirmou os demais resultados.

As distribuições granulométricas do lodo e do vidro foram realizadas em analisador de tamanhos de partícula por difração a laser, CILAS 1180, tendo como resultado (a) para o lodo –  $D_{10\%} < 0,71$ ,  $D_{50\%} < 4,91$  e  $D_{90\%} < 30,52$ ; (b) para o vidro –  $D_{10\%} < 2,34$ ,  $D_{50\%} < 28,33$  e  $D_{90\%} < 107,27$ . As partículas analisadas apresentam diâmetros menores para o lodo ao logo de sua distribuição granulométrica, sendo o valor médio de distribuição,  $D_{\text{médio}}$ ,  $< 10,61$  para o Lodo e  $< 42,82$ , para o vidro. Esta constatação é também confirmada pela fração de finos dos materiais (partículas com diâmetro menor que  $1,0 \mu\text{m}$ ), que corresponde a aproximadamente 15% para o lodo e 5% para o vidro.

Foi realizada análise térmica do lodo em atmosfera de  $\text{N}_2$ , à taxa de aquecimento de 10°C por minuto, com variação de temperatura de 27°C a 1.100°C. Observou-se que a partir de 150°C ocorre perda de massa significativa até ~300°C (40%), o que pode ser associado a perda de água de ligação, além de estar de acordo com características de decomposição do metabissulfito de sódio ( $> 150^\circ\text{C}$ ) usualmente empregado em processos galvânicos para redução do cromo hexavalente, e provavelmente presente no material analisado. A perda de massa continua ocorrendo até ~900°C, porém em taxa menor, caracterizada pela mudança de inclinação no termograma. Diversos sais empregados em processos galvânicos

podem ser associados a esse resultado. como por exemplo a decomposição de sulfato de cobre ( $> 550^{\circ}\text{C}$ ), cloreto de cobre ( $> 650^{\circ}\text{C}$ ), sulfato de Níquel ( $\sim 850^{\circ}\text{C}$ ) e do próprio sulfato de sódio ( $\sim 850^{\circ}\text{C}$ ), resultante da decomposição de metabissulfato (7,8). A porcentagem de cinzas restante ao final do processo foi de aproximadamente 49%.

A análise por difração de raios X, demonstra que o lodo é composto pelas seguintes fases minerais:  $\text{SiO}_2$  – óxido de silício;  $\text{FeOCl}$  – oxi-cloreto de ferro;  $\text{CuFe}_2\text{S}_3$  – sulfeto de ferro e cobre;  $\text{Zn}(\text{ClO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – clorato de zinco hexahidratado e  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  – sulfeto de cobre e sódio;  $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6\text{H}_2\text{O}$  – hidróxi sulfato de cobre hidratado.

Para a preparação dos corpos de prova (CPs), tanto o lodo galvânico seco a  $105^{\circ}\text{C}$ , como o vidro sodocálcico, foram previamente moídos em moinho de bolas por 2 horas e após, peneirados em malha 80 mesh. Com as matérias primas assim processadas foram preparadas quatro formulações incorporando frações mássicas de lodo ao vidro (Tabela 2).

Tabela 2 – Formulações (em % peso) preparadas e suas denominações.

Material	F1	F5	F10	F20
Lodo	1	5	10	20
Vidro	99	95	90	80

Os materiais foram misturados e após homogeneizados em moinho planetário por 15 minutos. Para melhorar sua plasticidade, as formulações foram umidificadas com 5% de água e após, empregando matriz metálica de dimensões  $20 \times 60 \text{ mm}^2$ , foram confeccionados os CPs. Foi utilizada prensa hidráulica com pressão de compactação de 20MPa. Os CPs foram secos em estufa a  $105 \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 12 horas e após levados a queima em forno elétrico. Todas as formulações preparadas foram queimadas em três temperaturas diferentes,  $750^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$  e  $850^{\circ}\text{C}$ , empregando taxa de aquecimento de  $150^{\circ}\text{C}$  por hora e duas horas de patamar. A metodologia empregada foi definida a partir de referências que levaram em consideração a temperatura de fusão e a faixa de trabalho do vidro sodocálcico que pode ir de  $650^{\circ}\text{C}$  a  $1400^{\circ}\text{C}$  (9,10). Paralelamente, foi realizado o ensaio de distribuição granulométrica das formulações para verificar o efeito das quantidades de lodo empregado em cada formulação, conforme apresentado na Tabela 3. Pode-se observar que o aumento da fração de lodo galvânico nas formulações preparadas

altera a distribuição granulométrica do material. As formulações com maior fração de lodo apresentam partículas com menor diâmetro ao longo de suas distribuições, denotando a granulometria mais fina do lodo em acordo com dados obtidos para o material.

Tabela 3 – Distribuição do tamanho de partícula do lodo, vidro e formulações.

Material	Distribuição percentual em função do tamanho de partícula diâmetro ( $\mu\text{m}$ )			
	D <sub>10%</sub>	D <sub>50%</sub>	D <sub>90%</sub>	D <sub>médio</sub>
Lodo	< 0,71	< 4,91	< 30,52	< 10,61
Vidro	< 2,34	< 28,33	< 107,27	< 42,82
Formulações				
F1	< 2,22	< 27,22	< 96,79	< 39,35
F5	< 2,69	< 26,41	< 80,70	< 35,02
F10	< 1,71	< 22,46	< 78,11	< 31,71
F20	< 1,48	< 19,77	< 69,86	< 28,45

Os corpos cerâmicos produzidos foram submetidos aos ensaio de lixiviação e solubilização, realizados para determinação da capacidade de transferência dos elementos presentes por dissolução em solução extratora após 18 horas de agitação (NBR 10005) e por dissolução em água, após 7 dias em repouso (NBR 10006). Os procedimentos servem para classificação de resíduos em classe I – perigosos ou classe II – não perigosos, bem como para diferenciá-los em classes II inerte e não inerte. Os teores dos elementos foram determinados por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Seguem os teores obtidos para o extrato lixiviado – NBR 10005, bem como os limites estabelecidos no Anexo F da NBR 10004, para o lodo galvânico (Tabela 4). Como pode ser visto, o teor de selênio ultrapassa o limite estabelecido pela NBR 10004, sendo portanto classificado como Resíduo classe I – Perigoso.

Tabela 4 – Resultados do ensaio de lixiviação e limites estabelecidos, em mg L<sup>-1</sup>.

	Ba	Cd	Pb	Cr	Ag	Se	Cu	Zn	Ni
Lodo	0,05	< LD	< LD	0,44	< LD	1,3	0,004	195	< LD
NBR 10004	70	0,5	1,0	5,0	5,0	1,0	NE	NE	NE

LD<sub>Cd</sub> = 0,002; LD<sub>Pb</sub> = 0,01; LD<sub>Ag</sub> = 0,01; LD<sub>Ni</sub> = 0,002; NE = Não Estabelecido

Os corpos cerâmicos foram também submetidos aos ensaios de lixiviação (NBR 10005) para verificar a eficiência da imobilização dos metais no material vitrocerâmico preparado. Nenhum dos CPs preparados apresentou lixiviação dos elementos referenciados pela NBR 10004, demonstrando que todas as formulações queimadas em diferentes temperaturas foram eficientes em suas imobilizações. Desta forma, para poder classificá-los se fez necessário proceder ao ensaio de solubilização de acordo com a NBR 10006. A exceção do cromo e do sódio, que extrapolaram os limites estabelecidos em alguns casos, todos os demais elementos, independentemente da formulação e da temperatura de queima, apresentaram conformidade com a NBR 10004 (Tabela 5).

Tabela 5 – Teores de cromo e sódio solubilizados dos corpos cerâmicos, em mg L<sup>-1</sup>.

Elementos NBR 10004 mg L <sup>-1</sup>	750°C				800°C				850°C			
	----- mg L <sup>-1</sup> -----											
	F1	F5	F10	F20	F1	F5	F10	F20	F1	F5	F10	F20
<b>Cr – 0,05</b>	0,06	0,5	1,3	26	0,08	0,52	1,1	6,7	0,04	0,36	0,48	1,2
<b>Na – 200</b>	11	28	57	740	17	46	65	252	28	52	74	118

Os resultados obtidos, permitem classificar os corpos cerâmicos como Resíduo não-inerte classe II A, a exceção de F1 – 850°C que na temperatura de 850°C apresenta valores abaixo do limite estabelecido, sendo portanto classificado como Resíduo Inerte classe II B, nesta temperatura. Além disso, observando-se os resultados apresentados, pode-se inferir que o aumento da quantidade de lodo nas formulações diminui a capacidade de vitrificação dos CPs, e a consequente imobilização do cromo, e do sódio em alguns casos. O lodo, apesar de possuir material fundente (12,1% de sílica), possui fases minerais, não fundentes, constituídas de diferentes elementos, que sofrem transformações mas não se caracterizam como facilitadores do processo de fusão, desta forma não propiciando uma vitrificação efetiva. Fica evidenciada a maior eficiência na imobilização do cromo e do sódio para formulações que têm menor quantidade de lodo em relação ao vidro, independente da temperatura de queima, o que pode ser abordado em termos da distribuição granulométrica obtida para cada uma delas. Pode-se observar que a formulação F1, que contém 1% em peso de lodo, tem distribuição mais próxima à distribuição de partículas do vidro o que proporcionaria um melhor empacotamento do material. De acordo com VAN DER SLOOT *et al.* (1997)<sup>(11)</sup>,

quando o material sólido apresenta uma grande área superficial há uma dissolução mais eficaz dos constituintes no lixiviado em função da maior área de contato entre este e o lixiviante, resultando em uma maior e mais rápida extração dos constituintes.

#### 4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se inferir as seguintes conclusões:

- i. O lodo galvânico utilizado como matéria-prima neste trabalho foi classificado como Resíduo classe I – Perigoso.
- ii. Os corpos cerâmicos preparados com as formulações F5, F10 e F20 queimados nas temperaturas de 750, 800 e 850°C foram classificados como Resíduo não-inerte classe II A, assim como os corpos cerâmicos da formulação F1 nas temperaturas de 750 e 800°C.
- iii. Após queima na temperatura de 850°C, os corpos cerâmicos preparados com 1% em peso de lodo foram classificados como Resíduo Inerte classe II B.

#### REFERÊNCIAS

- 1 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS. **ABRELPE – Panorama dos resíduos sólidos no Brasil.** Disponível em: <http://www.hiria.com.br/static/files/central-de-downloads/05.pdf>. Acesso em: 03 mai. 2016.
- 2 INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA E APLICADA. **IPEA – Diagnóstico sobre Resíduos Sólidos Industriais.** Disponível em; [http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927\\_r elatorio\\_residuos\\_solidos\\_industriais.pdf](http://www.ipea.gov.br/portal/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/120927_r elatorio_residuos_solidos_industriais.pdf). Acesso em abr. 2016.
- 3 FIGUEIREDO, C. F. M. L. et al. **Reciclagem de resíduos sólidos urbanos incinerados por vitroceraização.** Departamento de Ciência dos materiais, CENIMAT, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Nova Lisboa. Disponível em: [http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/vitroceraiza%C3%A7%C3%A3o\\_fiqueir edo%20et%20al.pdf](http://www.reciclagem.pcc.usp.br/ftp/vitroceraiza%C3%A7%C3%A3o_fiqueir edo%20et%20al.pdf). Acesso em: 15 nov. 2012.
- 4 MILANEZ K. W. et al. Caracterização de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Zn e Cr utilizando resíduo de galvanoplastia como matéria-prima. **Cerâmica**, 51, p.107-110, 2005.

- 5 AYDIN, A. A.; A. AYDIN. Development of an immobilization process for heavy metal containing galvanic solid wastes by use of sodium silicate and sodium tetraborate. **Journal of Hazardous Materials** 270, p.35-44, 2014.
- 6 T. YUANYUAN et al. Copper stabilization in beneficial use of waterworks sludge and copper-laden electroplating sludge for ceramic materials. **Waste Management** . 34, p.1085-1091, 2014.
- 7 CRC. **Hanbook of chemistry and physics**. 81. ed. Boca Raton: CRC Press LLC, 2000.
- 8 **Chemical book**. Disponível em:  
[http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4111698\\_EN.htm](http://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB4111698_EN.htm). Acesso em: 10 out 2015.
- 9 BASEGIO, T. M. **Imobilização de íon cromo oriundo de cinzas da incineração de serragem de couros em corpos cerâmicos**. 2004. 188p. Tese de Doutorado - Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPG3M. Escola de Engenharia, UFRGS.
- 10 VILLANOVA, D. P. **Processamento cerâmico, evolução microestrutural e controle de propriedades em corpos cerâmicos produzidos à base de cinza pesada de carvão termoelétrico e vidro sodocálcico**. 2004.156 p. Tese de Doutorado - Programa de pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais – PPG3M. Escola de Engenharia, UFRGS.
- 11 VAN DER SLOOT, H. A.; HEASMAN, L.; QUEVAUVILLER, Ph.; Harmonization o Leaching/Extraction Tests. Amsterdam: **Elsevier**, 1997. 281p.

## IMMOBILIZATION OF HEAVY METALS ARISING SLUDGE GALVANIC, IN GLASS CERAMIC MATERIAL

### ABSTRACT

*The use of galvanic sludge in the glass-ceramic formulation for immobilizing environmentally harmful materials is consolidated in more developed countries as raw material in the formulation of new materials. In this work, we have used galvanic sludge provided by a metallurgical company located in Vale dos Sinos, RS. The sludge was dried at 105°C and mixed with soda-lime glass in proportions of 1, 5, 10 and 20%, relative to the glass mass. Its composition was determined by FRX, and evaluated for leaching (NBR 10005) and solubilization (NBR 10006). The specimens*



*(CPs) were burned at temperatures 750, 800 and 850°C, also submitted to the tests. The sludge, Class I – dangerous, presented Se content greater than provisions of NBR 10004. It was possible to immobilize the heavy metals at a temperature of 850°C for specimens of the F1 formulation, having been thus classified as Class II B Inert Residue.*

Key words: Galvanic sludge, Glass ceramic, immobilization