



57 - CARACTERIZAÇÃO DE EFLUENTE DE INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA APÓS TRATAMENTOS COMBINADOS DE FILTRAÇÃO, OZONIZAÇÃO E NEUTRALIZAÇÃO VISANDO A RECUPERAÇÃO DE NÍQUEL

Ana Carolina Favero¹, Bruno Matheus Favero¹, Gelsa Edith Navarro Hidalgo², Silvio Roberto Taffarel¹, Fernanda Siqueira Souza¹

¹Mestrado em Avaliação de Impactos Ambientais - Universidade La Salle - Canoas/RS

²Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Porto Alegre/RS

RESUMO

O processo de galvanoplastia envolve uma série de banhos galvânicos (químicos e eletroquímicos) pelos quais são submetidas as peças e materiais em tratamento. Cada banho galvânico é seguido por lavagens, originando elevado volume de efluentes, compostos por concentrações significativas de metais pesados como níquel, cromo, cobre, entre outros. Pela toxicidade e potencial poluidor que apresentam, os efluentes galvânicos devem ser adequadamente tratados antes de seu descarte na natureza, proporcionando sempre que possível, a recuperação de metais de alto valor agregado presentes nessas águas residuárias. Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo investigar a eficiência da combinação dos processos de filtração, ozonização e neutralização na caracterização de um efluente de indústria metal-mecânica e dos precipitados obtidos após os tratamentos avaliados, visando a recuperação do níquel contido nesse efluente. Após os tratamentos realizados, observaram-se reduções nas concentrações de níquel (101,02 mg/L), ferro (<0,1 mg/L), cromo (<0,01 mg/L) e de outros metais na amostra líquida de efluente tratado. A amostra sólida obtida após os tratamentos combinados continha teores de 85,06% de NiO e baixa concentração de outros metais pesados, indicando a eficiência das técnicas utilizadas na recuperação de níquel e na redução das concentrações dos metais contaminantes.

PALAVRAS-CHAVE: Galvanoplastia, níquel, reuso.

INTRODUÇÃO

A galvanoplastia é um processo que consiste no depósito de finas camadas de um metal sobre superfícies de corpos metálicos ou não, por meios químicos ou eletroquímicos, a partir de soluções aquosas que contêm metais, tais como, cromo, níquel, cobre, zinco, cádmio, entre outros, seguidos de enxágues com água para limpeza (Costa, 1998). O objetivo deste processo é garantir a proteção da peça tratada contra agentes corrosivos, aumento da espessura, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos (Burgess, 1995; Pugas, 2007). Durante a galvanoplastia são consumidos grandes volumes de água, pois, após cada etapa do processo galvânico, as peças passam por uma sequência de banhos químicos (desengraxantes e decapantes, para limpeza das peças) e eletroquímicos (revestimento metálico das peças), seguidos por lavagens (Chepcanoff, 2001). Os efluentes gerados a partir desses banhos são extremamente poluidores, devido à grande quantidade de metais pesados encontrados em sua composição.

Com o intuito de estabelecer padrões e limites para os lançamentos de efluentes nos corpos d'água, o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) criou a Resolução nº 430/2011, especificando as concentrações máximas de compostos orgânicos e inorgânicos permitidas em efluentes tratados. Para os metais níquel e ferro, os valores máximos permitidos são 2,0 mg/L e 15,0 mg/L, respectivamente. Quanto ao cromo, devem ser respeitados os limites máximos de 1,0 mg/L de Cr³⁺ e 0,1 mg/L de Cr⁶⁺ (Brasil, 2011). Considerando-se que as concentrações máximas de metais pesados previstas na legislação são bastantes reduzidas quando comparadas àquelas observadas em efluentes galvânicos brutos, faz-se necessário buscar alternativas de tratamento a essa categoria de efluentes, que sejam eficientes e minimizem a geração de resíduos tóxicos.



A remoção de metais presentes em efluentes galvânicos pode ser efetuada empregando-se técnicas como a precipitação química, adsorção em carvão, troca iônica e osmose reversa (Metcalf & Eddy, 2016). A precipitação química é a tecnologia mais utilizada, devido ao custo reduzido e fácil execução. Esta técnica envolve o ajuste de pH do efluente, com ácido ou álcali, de forma a diminuir a solubilidade de metais dissolvidos e consequentemente precipitar os metais sob a forma de hidróxidos metálicos (Cavalcanti, 2009). Os processos oxidativos avançados (POAs) são também uma alternativa a ser considerada no tratamento de efluentes industriais, inclusive para a remoção de metais. Caracterizam-se pela geração de radicais hidroxila ($\text{HO}^\bullet$), altamente oxidantes e capazes de reagir praticamente com todas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos (Buxton et al., 1988; Albuquerque, 2005).

O ozônio (O_3) é muito utilizado nos POAs, pois é um gás instável, muito solúvel em água, de alto poder oxidante e com ação desinfetante mais intensa e mais rápida que o cloro (Ritcher & Azevedo Netto, 2000). As equações (1) a (7), propostas por Leme (2014), demonstram a formação e decomposição do ozônio em meio aquoso.



As equações (1), (2) e (3) representam a formação do ozônio. Na equação (3), M representa a molécula de gás utilizado para retirar o excesso de energia da reação para estabilização da molécula de ozônio, podendo ser O_2 , N_2 , entre outros (Leme, 2014). Na sequência, o ozônio formado reage com água, originando radicais livres (equação (4)), como os radicais HO_2 e HO (equações (5) e (6)), que promovem a oxidação dos metais em solução. Caso seja aplicado com total eficiência, ao final do processo de oxidação há a formação de H_2O e O_2 , produtos atóxicos (equação (7)).

A precipitação de metais presentes nos efluentes galvânicos gera grande volume de lodo, classificado como resíduo classe I (perigoso), segundo a NBR 10004 (ABNT, 2004). Este lodo necessita de descarte adequado em centrais de disposição de resíduos industriais, representando um alto custo, pois o valor de disposição soma-se ao valor dispensado para adquirir a grande quantidade de metais descartada no lodo (Benvenuti, 2012). Assim, a recuperação de metais com alto valor agregado contidos no lodo galvânico torna-se uma alternativa interessante tanto ao meio ambiente (diminuindo-se os resíduos sólidos destinados à natureza), quanto às indústrias, que terão ganhos econômicos com a reinserção do metal recuperado ao processo produtivo e com a diminuição do lodo a ser encaminhado para aterros licenciados. Nesse contexto, o presente estudo teve como objetivo caracterizar um efluente de indústria metal-mecânica após os tratamentos combinados de filtração, ozonização e neutralização. Foram caracterizadas amostras líquidas de efluente e dos precipitados obtidos em cada etapa de tratamento, visando avaliar a recuperação do níquel presente no efluente em concentrações elevadas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

O efluente analisado é proveniente de uma indústria metal-mecânica localizada no estado do Rio Grande do Sul/RS. A amostra foi disponibilizada no Centro de Estudos Ambientais da Universidade La Salle, em Nova Santa Rita/RS e foi mantida em um galão plástico à temperatura ambiente para realização dos ensaios. A neutralização e acidificação das amostras de efluente foram realizadas com solução de NaOH 1M (Dinâmica) e H_2SO_4 1M (Synth), respectivamente. No preparo das soluções foi utilizada água deionizada (Milli-Q) e reagentes com grau analítico (P.A.).

Equipamentos

A etapa de filtração foi realizada com bomba de sucção (Primatec, modelo 132). Durante a ozonização do efluente utilizou-se um concentrador de O₂ (Philips, modelo Everflo) e um ozonizador (Ecozon, modelo DCGO1). As medições de pH foram realizadas com pHmetro (Hanna, modelo HI 8424). A agitação do efluente durante a neutralização foi efetuada com agitador magnético (Fisatom, modelo 752), enquanto que a pesagem e secagem dos precipitados foram realizadas em balança analítica (BEL, modelo M214Ai) e em estufa (Gehaka, modelo G4023D), respectivamente.

Procedimento experimental

O procedimento experimental do presente trabalho teve 3 etapas: (i) filtração – tratamento 1; (ii) ozonização – tratamento 2; e (iii) neutralização – tratamento 3. Em cada etapa de tratamento foram realizadas caracterizações das amostras líquidas de efluente e das amostras sólidas obtidas. A Figura 1 apresenta o fluxograma das etapas do procedimento experimental realizado nesse estudo.

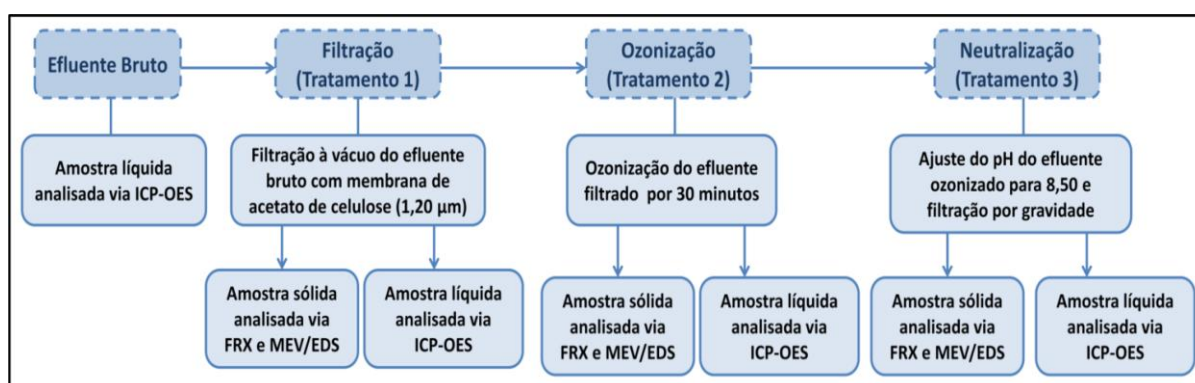


Figura 1: Fluxograma do procedimento experimental executado nesse estudo.

Na etapa de filtração (tratamento 1), o efluente bruto contido no galão (5 L) foi agitado para homogeneização e foi efetuada a medição do valor de pH. A filtração do material sólido em suspensão contido no efluente foi realizada em sistema de filtração a vácuo com membrana filtrante de acetato de celulose de 1,2 µm. Neste procedimento foram separados 80 mL de amostra bruta, acidificada com solução de H₂SO₄ 1M até pH 1,11, para análise posterior. O restante da amostra foi filtrada a vácuo, teve o pH medido e o precipitado obtido foi reservado para caracterização da amostra sólida. Ao final dessa etapa de tratamento uma amostra de 80 mL de efluente filtrado foi acidificada com solução de H₂SO₄ 1M, para análise posterior.

A etapa de ozonização (tratamento 2) foi realizada para promover a remoção de metais considerados contaminantes, que estavam presentes na amostra de efluente filtrado. A ozonização foi realizada com um concentrador de O₂ (que capta ar atmosférico, adsorve oxigênio e realiza a purga de nitrogênio e outros gases), acoplado a um ozonizador (que converte o O₂ em O₃). O sistema foi conectado a um erlenmeyer, onde adicionou-se 1,6 L de efluente filtrado, mantido sob agitação. Ajustou-se a vazão de oxigênio para 5 L/min e manteve-se o sistema fechado, para evitar a fuga de ozônio. A amostra foi submetida ao processo de ozonização por 30 minutos. Após esse tratamento mediou-se o pH do efluente ozonizado e efetuou-se a filtração a vácuo, com a análise posterior do precipitado e da amostra líquida obtida após o tratamento realizado.

Após o processo de ozonização o efluente foi submetido a uma etapa de neutralização (tratamento 3). Neste processo utilizou-se 1,25 L de efluente ozonizado. Ajustou-se o pH do efluente para 8,50 com solução de NaOH 1M, mantendo-se o sistema sob agitação por 15 minutos. Na sequência, o efluente neutralizado foi filtrado por gravidade para separação do precipitado formado, posteriormente caracterizado. Uma amostra de 80 mL de efluente obtido após o processo de neutralização foi coletada, acidificada com solução de H₂SO₄ 1M e analisada.

Caracterização das amostras líquidas de efluente

As amostras líquidas de efluente bruto e aquelas obtidas após cada uma das etapas de tratamento (filtração, ozonização e neutralização) foram caracterizadas através da técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) (Agilent, modelo 710 Axial), para a determinação das concentrações de metais pesados contidos no efluente após os tratamentos avaliados.

Caracterização das amostras sólidas obtidas

As amostras sólidas obtidas após cada etapa de tratamento foram submetidas à secagem em estufa a 105°C, pelo período de 1 hora, com análise posterior através das técnicas de fluorescência de raios X (FRX) (Shimadzu, modelo XRF 1800F) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Phenom, modelo Pro-X) acoplado ao sistema EDS (Oxford Instruments).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Caracterização das amostras líquidas de efluente

A caracterização das amostras líquidas de efluente galvânico foi efetuada antes e após os ensaios de filtração, ozonização e neutralização, através de análises via ICP-OES. Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 1.

Os resultados das análises via ICP-OES indicam que o efluente bruto apresentava concentrações elevadas de níquel (1379,49 mg/L), sódio (864 mg/L) e boro (107 mg/L). Outros elementos, como o ferro (34,9 mg/L) e potássio (26,7 mg/L) também estavam presentes em concentrações consideráveis no efluente bruto. Observou-se que a concentração de cromo era baixa (0,77 mg/L). Após a filtração (tratamento 1), verificou-se a diminuição na concentração de todos os elementos que compõem o efluente, à exceção daqueles presentes em concentrações muito reduzidas ($\leq 0,2$ mg/L), que permaneceram constantes. Nesta etapa, foram verificadas concentrações de 1028,29 mg/L de níquel, 666 mg/L de sódio e 73,1 mg/L de boro. Observou-se o aumento do pH do efluente filtrado (de 6,50 a 6,95) e a redução da concentração de ferro na amostra (de 34,9 mg/L no efluente bruto para 1,60 mg/L após a filtração). A redução da concentração de ferro no efluente justifica-se pelo comportamento do Fe^{2+} em solução, que em pH acima de 4,5 começa a ser oxidado por oxigênio dissolvido a Fe^{3+} , precipitando totalmente acima de pH 7,0 (Ponte, 2017). A redução da concentração de cromo no efluente filtrado (de 0,77 mg/L para 0,05 mg/L) deve-se à diferença entre o valor de pH da amostra de efluente (pH 6,95) e a faixa de pH de precipitação do cromo como hidróxido, que inicia em pH 4,5 até 8,5, conforme a concentração da espécie no efluente (Metcalf & Eddy, 2016).

Durante a ozonização (tratamento 2), o pH do efluente permaneceu praticamente constante (pH 6,98). Reduções consideráveis nas concentrações de ferro ($< 0,1$ mg/L) e cromo ($< 0,01$ mg/L) foram observadas. Em contrapartida, verificou-se o aumento da concentração de níquel (1595,51 mg/L), sódio (1253 mg/L) e boro (123 mg/L). As variações na concentração dos elementos justificam-se em razão da complexidade dos caminhos possíveis das reações de ozonização, que não permitem prever todos os subprodutos que podem ser gerados em uma determinada aplicação (Angioletto et al., 2016). Embora a análise das amostras líquidas por ICP-OES tenha indicado que as concentrações de manganês mantiveram-se constantes durante os tratamentos 1, 2 e 3, observou-se na análise das amostras sólidas por FRX que durante a etapa de ozonização ocorreu uma considerável remoção desse metal, fato comprovado pelo percentual de manganês na amostra sólida obtida após a ozonização (13,68%).



Tabela 1: Caracterização do efluente bruto e tratado após a filtração (tratamento 1), ozonização (tratamento 2) e neutralização (tratamento 3).

Parâmetro	Unidade	Efluente Bruto	Efluente após o tratamento (1)	Efluente após o tratamento (2)	Efluente após o tratamento (3)
Alumínio Total	mg Al/L	0,23	0,2	0,18	<0,05
Bário Total	mg Ba/L	0,04	0,03	0,04	0,03
Berílio Total	mg Be/L	<0,004	<0,004	<0,004	<0,004
Bismuto Total	mg Bi/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Boro Total	mg B/L	107	73,1	123	73,1
Cádmio Total	mg Cd/L	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Cálcio Total	mg Ca/L	19,1	11,5	3,59	3,34
Chumbo Total	mg Pb/L	0,12	0,09	0,12	<0,01
Cobalto Total	mg Co/L	1,16	0,86	1,33	0,14
Cobre Total	mg Cu/L	0,22	0,03	<0,009	<0,009
Cromo Total	mg Cr/L	0,77	0,05	<0,01	<0,01
Escândio Total	mg Sc/L	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Estanho Total	mg Sn/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Estrôncio Total	mg Sr/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Ferro Total	mg Fe/L	34,9	1,6	<0,1	<0,1
Ítrio Total	mg Y/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Lantânio Total	mg La/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Lítio Total	mg Li/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Magnésio Total	mg Mg/L	2,03	1,63	1,99	1,57
Manganês Total	mg Mn/L	<0,025	<0,025	<0,025	<0,025
Molibdênio Total	mg Mo/L	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Níquel Total	mg Ni/L	1379,49	1028,29	1595,51	101,02
Potássio Total	mg K/L	26,7	20,6	31,2	31,9
Prata Total	mg Ag/L	0,015	0,005	<0,005	0,005
Sódio Total	mg Na/L	864	666	1253	2297
Telúrio Total	mg Te/L	0,41	0,34	0,5	<0,3
Titânio Total	mg Ti/L	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Tungstênio Total	mg W/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
Vanádio Total	mg V/L	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Zinco Total	mg Zn/L	8,11	6,26	9,61	0,63
Zircônio Total	mg Zr/L	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
pH	-	6,5	6,95	6,98	8,5

Na etapa de neutralização (tratamento 3), o pH do efluente foi ajustado para 8,50 para possibilitar a precipitação seletiva do níquel, presente em grande concentração no efluente. Os resultados indicam que a recuperação de níquel foi satisfatória, pois após a neutralização, a concentração de níquel no efluente foi reduzida a 101,02 mg/L, indicando um percentual de remoção de 92,68%. Ao final do processo de neutralização observou-se a redução das concentrações de praticamente todos os elementos que compõem a amostra de efluente, à exceção do sódio. O aumento da concentração deste elemento foi devido à utilização de solução de NaOH 1M em excesso para a precipitação de níquel. Após o processo de neutralização, o sódio adicionado em excesso permaneceu em solução, aumentando a concentração desse elemento no efluente.

Destaca-se que no caso dos elementos cromo (<0,01 mg/L) e ferro (<0,1 mg/L), as concentrações verificadas na etapa de ozonização e neutralização mantiveram-se constantes. De qualquer modo, após os tratamentos, as concentrações desses elementos no efluente atenderam aos limites estabelecidos na Resolução CONAMA 430/11 para as espécies Cr^{3+} (1,00 mg/L), Cr^{6+} (0,10 mg/L) e para o ferro total (15 mg/L). Quanto ao níquel, os tratamentos realizados não foram suficientes para enquadrar a concentração desse metal aos limites previstos pela legislação brasileira (2,0 mg/L), pois após a neutralização, a concentração de níquel no efluente permaneceu elevada (101,02 mg/L). Uma alternativa a ser considerada seria a realização do processo de

neutralização do efluente a um pH mais elevado, pois a faixa de pH de precipitação do níquel varia de 7,5 a 10,0 (Cavalcanti, 2009).

Caracterização das amostras sólidas obtidas

Após a filtração do efluente bruto obteve-se uma amostra sólida de massa 0,8675 g e coloração marrom alaranjada, apresentada na Figura 2.



Figura 2: Aspecto da amostra sólida obtida após o tratamento 1 (filtração).

Para identificação das substâncias que compõem a amostra sólida, efetuou-se a análise por FRX. A Figura 3 apresenta os resultados obtidos nesse ensaio.

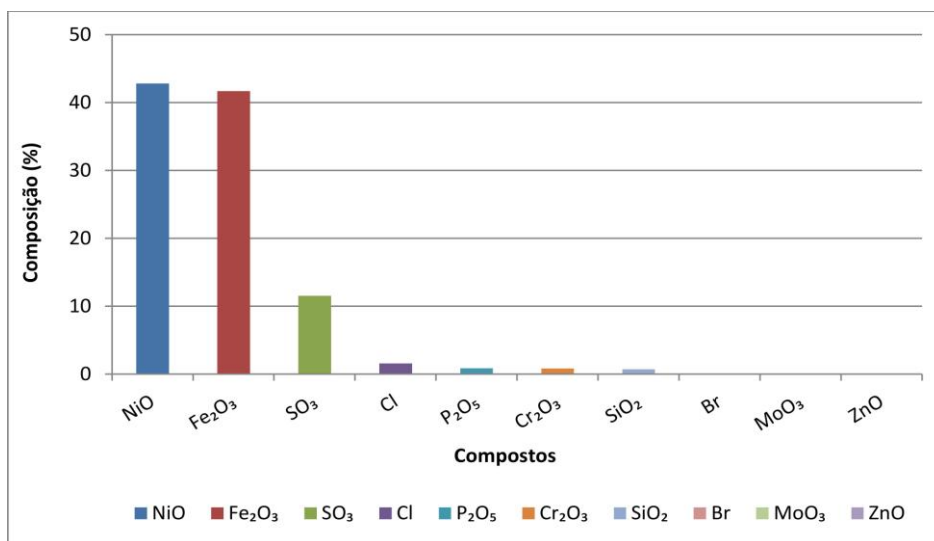


Figura 3: Composição da amostra sólida após o tratamento 1 (filtração).

A partir da análise por FRX, constatou-se que a amostra sólida obtida após a filtração era composta principalmente por NiO (42,79%) e Fe₂O₃ (41,69%), que totalizavam 84,48% da amostra. Considerando os elementos níquel e ferro isoladamente, foi observado que a amostra apresentava 33,62% de níquel e 14,58% de ferro. A elevada concentração de ferro na amostra sólida indicou que o processo de filtração removeu a maior parcela deste metal contida no efluente. O mesmo ocorreu com o cromo, presente em 0,28% da amostra sólida. A precipitação do ferro contido na amostra sólida foi possibilitada devido ao pH de precipitação característico desse elemento (que varia de valores acima de 4,5 até 7,0, conforme a espécie de ferro analisada), e em razão do baixo produto de solubilidade do ferro ($3,8 \times 10^{-38}$), mesmo na presença de outros íons em solução (Vogel, 1981).

Na etapa de ozonização, o ozônio dissolvido no efluente atuou na oxidação de íons metálicos em suspensão, inertizando-os e/ou promovendo sua transformação em óxidos metálicos. A Figura 4 apresenta os resultados da análise da amostra sólida por FRX.

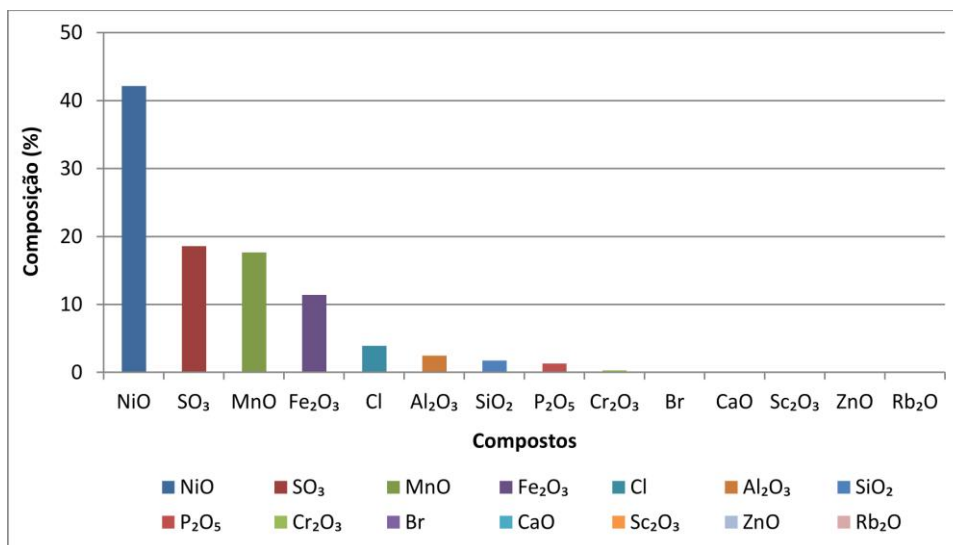


Figura 4: Composição da amostra sólida após o tratamento 2 (ozonização).

Ao final do processo de ozonização do efluente, obteve-se um precipitado de 0,169 g, de coloração marrom escuro, conforme Figura 5.



Figura 5: Aspecto da amostra sólida obtida após o tratamento 2 (ozonização).

A partir da análise por FRX, foi possível identificar que esse precipitado era composto principalmente por NiO (42,17%), SO₃ (18,58%), MnO (17,66%) e Fe₂O₃ (11,41%). Os percentuais dos elementos na amostra foram de 33,14% de níquel, 13,68% de manganês, 7,44% de enxofre e 3,99% de ferro.

Verificou-se que o tratamento com ozônio foi especialmente eficaz na remoção de metais como o fósforo, zinco e manganês, uma vez que não foi detectada a presença desses metais na análise da amostra sólida subsequente (após a neutralização). Ocorreu também a remoção de cromo, presente em 0,11% da amostra. A análise das amostras sólidas por FRX foi efetuada em conjunto com a análise por MEV/EDS, para a identificação dos átomos que compõem a superfície do sólido. Os resultados das análises são apresentados na Figura 6.

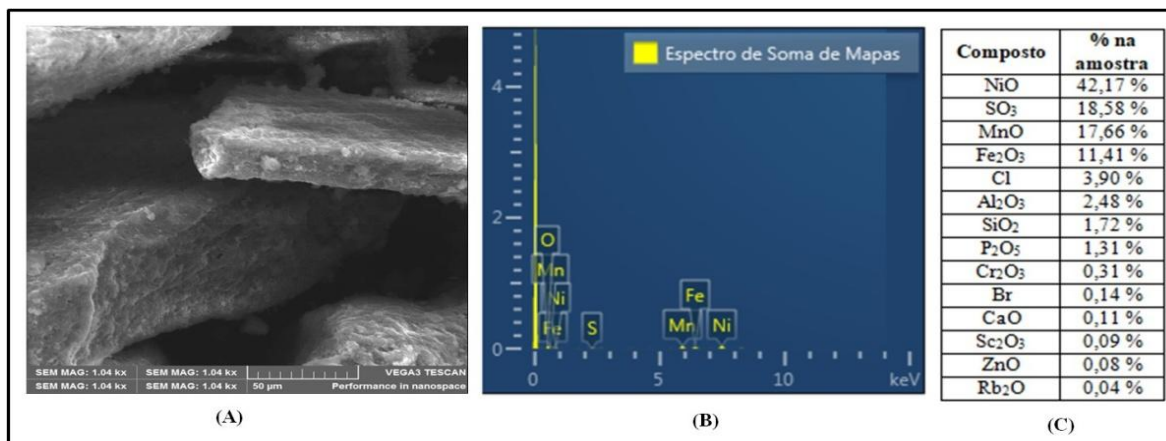


Figura 6: Imagem MEV da amostra sólida após ozonização - aumento de 1000x (A), espectro EDS (B) e percentuais das substâncias que compõem a amostra sólida, identificados através de FRX (C).

Observando-se o espectro EDS apresentado na Figura 6, verifica-se que a superfície da amostra é composta por átomos de oxigênio, manganês, níquel, ferro e enxofre. Essa informação foi confirmada através da análise de FRX, que identificou a presença de NiO, SO₃, MnO e Fe₂O₃, que compõem a quase totalidade da amostra sólida (89,82%) e que, por sua vez, são formados por átomos identificados no espectro EDS.

A análise da amostra líquida de efluente ozonizado por ICP-OES comprovou que o efluente ainda continha elevada concentração de níquel antes da etapa de neutralização. Considerando-se esse aspecto, na etapa de neutralização o pH da amostra foi elevado para 8,50, possibilitando a precipitação do níquel em solução. A escolha do pH de precipitação do níquel baseou-se em estudos como o de Kurniawan et al. (2006), que verificou que o aumento do pH de um efluente contendo níquel para valores de 7,5 a 10,5 com o emprego de soluções alcalinas, permitiu obter um precipitado com até 85% de níquel puro. Ao final do processo de neutralização, obteve-se um precipitado de coloração esverdeada, pesando 4,7416 g (apresentado na Figura 7).

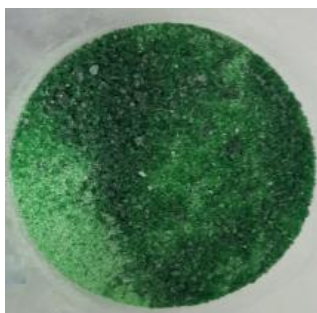


Figura 7: Aspecto da amostra sólida obtida após o tratamento 3 (neutralização).

Assim como ocorreu nas etapas de tratamento anteriores, o precipitado obtido após a neutralização do efluente galvânico foi analisado através da técnica de FRX. Os resultados obtidos nessa análise são apresentados na Figura 8.

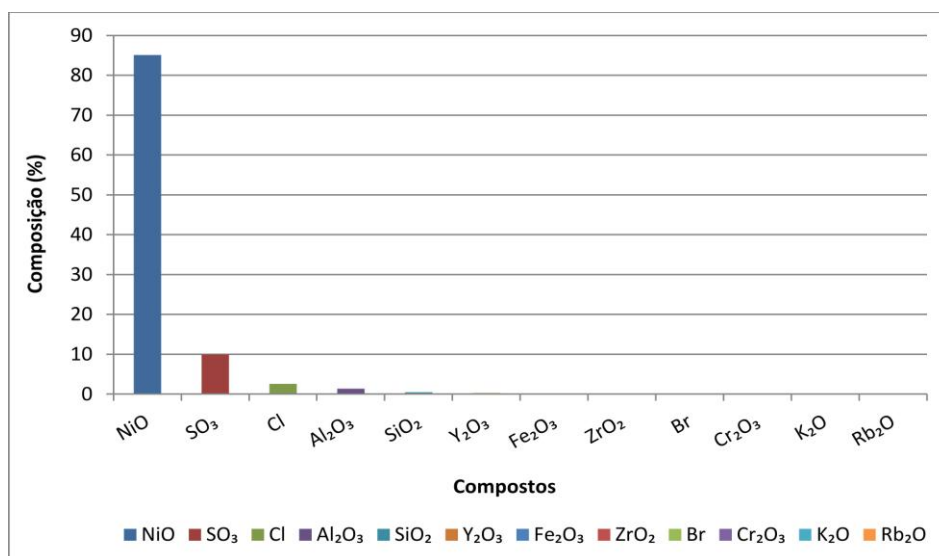


Figura 8: Composição da amostra sólida após o tratamento 3 (neutralização).

A análise da amostra sólida por FRX indicou que o precipitado era composto principalmente por NiO (85,06%), com um teor de níquel de 66,84%. Identificou-se também a presença de SO₃ (9,92%) e Cl (2,53%) na amostra. Comparando-se as amostras sólidas obtidas após a ozonização e neutralização, foi observada a redução dos percentuais de ferro e cromo presentes nos sólidos, passando de 11,41% para 0,14% de Fe₂O₃ e 0,31% para 0,06% de Cr₂O₃ nas amostras. Os percentuais desses metais na amostra sólida (após neutralização) foram de 0,02% de cromo e 0,05% de ferro.

Além da análise por FRX, realizou-se a análise da amostra sólida via MEV/EDS, para determinação dos átomos presentes na superfície do sólido. A Figura 9 apresenta os resultados obtidos nesses ensaios.

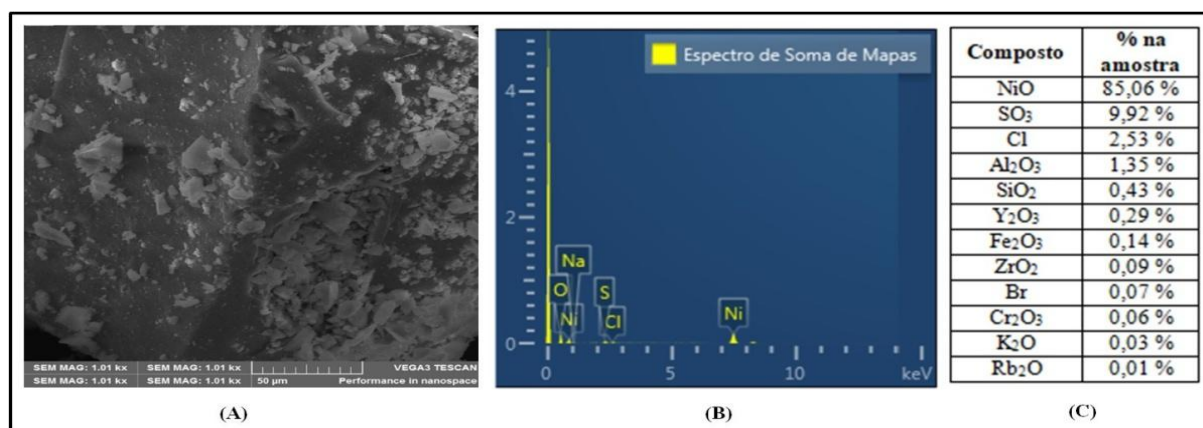


Figura 9: Imagem MEV da amostra sólida após a neutralização do efluente - aumento de 1000x (A), espectro EDS (B) e percentuais das substâncias que compõem a amostra sólida, identificados através de FRX (C).

O espectro EDS da amostra sólida evidencia a presença de átomos de níquel, oxigênio, sódio, enxofre e cloro na superfície do sólido analisado. Comparando-se os elementos que constam no espectro EDS e os compostos detectados através da técnica de FRX, verifica-se que, à exceção do sódio, os átomos presentes na superfície do sólido compõem também a maior parte dos compostos identificados no interior da amostra (NiO, SO₃ e Cl). A presença de átomos de sódio na superfície da amostra analisada se deve ao excesso de solução de NaOH 1 M utilizada durante a neutralização do efluente. A solução foi adicionada em excesso para assegurar a precipitação do níquel contido no efluente. Conforme verificou-se na análise por ICP-OES, a maior parcela de sódio permaneceu em solução após a neutralização do efluente, indicando que o sódio presente na superfície do sólido é residual.

Analisando-se a amostra sólida obtida após o processo de neutralização, observa-se que os tratamentos propostos foram eficazes na obtenção de níquel, pois o precipitado obtido apresenta 66,84% de níquel em sua composição. Pelo fato dos metais cromo e ferro estarem presentes na amostra sólida em um percentual muito reduzido (0,02% de cromo e 0,05% de ferro), observa-se que sua remoção foi satisfatória.

CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou que a combinação dos tratamentos de filtração, ozonização e neutralização são eficazes na recuperação do níquel contido em efluentes galvânicos, obtendo-se ao final do processo de neutralização um precipitado com 66,84% de níquel em sua composição. O reaproveitamento de níquel foi igualmente observado durante a análise das amostras líquidas por ICP-OES, onde verificou-se a remoção de 92,68% deste elemento contido no efluente galvânico. Os tratamentos propostos neste estudo também apresentaram desempenho satisfatório na remoção de ferro e cromo contidos no efluente galvânico. Ao final dos processos, as concentrações de cromo e ferro foram, respectivamente, <0,01 mg/L e <0,1 mg/L, valores muito reduzidos quando comparados às concentrações desses elementos no efluente bruto. Foi possível adequar as concentrações finais de cromo e ferro presentes no efluente galvânico aos limites estabelecidos na legislação brasileira para o lançamento de efluentes nos corpos d'água (Resolução CONAMA 430/11). Entretanto, mesmo após a realização dos tratamentos propostos, a concentração de níquel no efluente era elevada (101,02 mg/L), sendo superior ao valor previsto na legislação brasileira. Uma alternativa que pode ser implementada em estudos futuros é a investigação da eficiência da precipitação de níquel em valores de pH superiores à 8,50. De qualquer forma, o modelo de tratamento avaliado neste estudo demonstrou ser eficiente na remoção de cromo e ferro e na recuperação de níquel presente em efluentes galvânicos, possibilitando a obtenção um precipitado rico em níquel ao final dos tratamentos propostos.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo benefício CAPES/PROSUC (taxas escolares) concedido à aluna Ana Carolina Favero.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBUQUERQUE, L.F. Estudo da oxidação do metabissulfito de sódio contido no efluente da carcinicultura. Natal, 2005. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2005.
2. ANGIOLETTO, E., CARVALHO, E.F.U., BIAZINI FILHO, F.L., LAGE FILHO, F.A., RIELLA, H.G., SANTOS, I., DEPINTOR, J.C., BOSCOV, M.E.G., MENASCE, S. Ozônio na recuperação de solos e recursos hídricos contaminados por mineração. Criciúma: UNESC, 2016. 247 p.
3. ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR 10004: Resíduos sólidos: classificação. Rio de Janeiro: ABNT, 2004. 71 p.
4. BENVENUTI, T. Avaliação da eletrodialise no tratamento de efluentes de processos de eletrodeposição de níquel. Porto Alegre, 2012. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
5. BROWN, T.L., LEMAY, H.E., BURSTEN, B.E., BURDGE, J.R. Química: a ciência central. 9. ed. São Paulo: Pearson, 2005. 1152 p.
6. BRASIL. Resolução Conama nº 430/2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>>. Acesso em: 21 Abr. 2019.
7. BURGESS, W.A. *Recognition of health hazards in industry: a review of materials and processes*. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 560 p.
8. BUXTON, G.V., GREENSTOCK, C.L., HELMAN, W.P., ROSS, A.B. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}$) in aqueous solution*. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 17, p. 513-886, Jan. 1988.

9. CAVALCANTI, J.E.W. Manual de tratamento de efluentes industriais. 1. ed. São Paulo: Engenho, 2009. 453 p.
10. COSTA, C.A. Sorção de íons cobre, níquel e zinco com rejeito do beneficiamento de carvões e outros materiais alternativos. Porto Alegre, 1998. Dissertação de mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1998.
11. CHEPCANOFF, V. Separação e recuperação de crômio e outros elementos de valor em soluções de trabalho e resíduos industriais de galvanoplastia por troca iônica. São Paulo, 2001. Dissertação de mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2001.
12. KURNIAWAN, T.A., CHAN, G.Y.S., HUNGLO, W., BABEL, S. *Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. Chemical Engineering Journal*, v. 118, p. 83-98, May 2006.
13. LEME, E.J.A. Manual prático de tratamento de águas residuárias. 2. ed. São Carlos: EDUFSCAR, 2014. 599 p.
14. MACCHI, G., PAGANO, M., PETTINE, M., SANTORI, M., TIRAVANTI, G. *A bench study on chromium recovery from tannery sludge. Water Research Institute*. v. 25, n. 8, p. 1019-1026, Aug. 1991.
15. METCALF, L., EDDY, H.P. Tratamento de efluentes e recuperação de recursos. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 1980 p.
16. NETO, A.P., BRETZ, J.S., MAGALHÃES, F.S., MANSUR, M.B., ROCHA, S.D.F. Alternativas para o tratamento de efluentes da indústria galvânica. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 13, n. 3, p. 263-270, Jul/Set 2008.
17. NUNES, J.A. Tratamento físico-químico de águas residuárias industriais. 4. ed. Aracajú: J. Andrade, 2004. 298 p.
18. PONTE, H.A. Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia. Curitiba: UFPR, 2017. Disponível em: <<https://pt.scribd.com/document/80098018/Tratamento-de-Efluentes>>. Acesso em: 21 Abr. 2019.
19. PUGAS, M.S. Íons de metais pesados Ni, Cu e Cr em área impactada por resíduo de galvanoplastia na região metropolitana de São Paulo - SP. São Paulo, 2007. Dissertação de mestrado - Universidade de São Paulo, 2007.
20. RITCHER, C.A., AZEVEDO NETTO, J.M. Tratamento de água - tecnologia atualizada. 3 ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2000. 332 p.
21. SILVA, A.M. Remoção do manganês de efluentes industriais utilizando calcário. Ouro Preto, 2007. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Ouro Preto e Universidade Estadual de Minas Gerais, 2007.
22. SKOOG, D.A., WEST, D.M., HOLLER, F.J., CROUCH, S. R. Fundamentos de química analítica. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2005. 999 p.
23. VOGEL, A.I. Química Analítica Qualitativa. 5. ed. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 659 p.