



II - 081 - ESTUDO DA RECUPERAÇÃO DO RESÍDUO DE CHUMBO PROVENIENTE DE UM PROCESSO DE RECOZIMENTO DE ARAMES

Mário Sérgio Lucas da Costa⁽¹⁾

Engenheiro de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Kellen Tebaldi da Cunha⁽²⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista (ULBRA/RS) e de Segurança do Trabalho (PUC/MG). Mestre em Engenharia pelo Programa de Pós Graduação em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais (PPGE3M/UFRGS). Doutoranda em Engenharia no PPGE3M/UFRGS.

Hugo Marcelo Veit⁽³⁾

Engenheiro Metalúrgico, Mestrado e Doutorado em Ciência dos Materiais. Professor Associado IV do Departamento de Engenharia de Materiais – Escola de Engenharia – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Endereço: UFRGS – Campus do Vale – Setor 4 – Prédio 43426 – Engenharia de Materiais – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – Porto Alegre - RS - CEP: 91509-900 - Brasil - Tel: (51) 3308-9432 - e-mail: kellen.tc@hotmail.com

RESUMO

A trefilação de arames de aço está presente entre os seres humanos há muitos anos, e seu processo possui etapas cruciais para o sucesso de seu produto. Dentre elas podemos citar o recozimento do aço, processo esse que consiste no aquecimento do material após a etapa de conformação, muitas vezes realizado com a imersão em cubas de chumbo em elevadas temperaturas, o que implica em uma série de desvantagens para a produção – impactos sobre a saúde do trabalhador, econômicos e ambientais. O presente estudo avalia métodos para recuperação do Chumbo proveniente de um processo de recozimento de arames em uma linha de galvanização. Foram analisados dois locais onde mais se encontrariam esse chumbo como resíduo da indústria, o tanque de resfriamento e o tanque de decapagem química. Os lodos e soluções exauridas de cada tanque foram coletados e caracterizados a fim de entender quais os compostos presentes em cada um deles e quais as viabilidades de recuperação do metal. Como resultado para o tanque de resfriamento, tem-se que o chumbo presente no lodo (PbO e Pb metálico) já estaria em sua composição ideal para inserção no mercado, tanto para indústrias que utilizam o óxido de chumbo como um produto intermediário em suas fabricações, como na própria indústria de produção primária de chumbo metálico. Porém, para a solução do tanque de decapagem química, observou-se que o chumbo presente estaria presente em formato de cloreto, o que originou duas rotas de estudo para recuperação do metal: adsorção utilizando carvão ativado e a precipitação elevando-se o pH para 6,0. Como resultado desta etapa, tivemos que a precipitação se mostrou mais eficiente (com recuperação de 63% em comparação com a concentração inicial), visto que o carvão ativado pode ter sido influenciado pela elevada concentração de ferro na solução. Portanto, viu-se que o lodo do tanque de resfriamento possui uma elevada viabilidade técnica para aplicação em outros processos, já a solução exaurida do tanque de decapagem química ainda possui oportunidades tanto para aumento da recuperação de chumbo como para diminuição de concentração para adequação as exigências ambientais do Conselho Nacional do Meio Ambiente.

PALAVRAS-CHAVE: trefilação de arames, recozimento de arames, chumbo, recuperação de metais, precipitação.

INTRODUÇÃO

No Brasil, a exploração do ferro/aço sempre foi propícia devido aos minérios presentes, principalmente no estado de Minas Gerais, e esse fator foi fundamental para o elevado desenvolvimento da indústria do aço no Brasil. Hoje, torna-se impossível imaginar um mundo sem aço, este material está presente em diversos tipos de produtos cotidianos do ser humano, passando por objetos simples como garfos e facas, até produtos mais robustos como carros e aviões (INSTITUTO AÇO BRASIL, [s.d.]).

Todavia, fabricar produtos de aço exige técnicas apuradas que devem acompanhar o desenvolvimento da sociedade e as exigências do desenvolvimento humano. Dentre as principais etapas do processo siderúrgico,



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



nome dado ao processo de fabricação de aço, podemos citar a laminação e a trefilação (INSTITUTO AÇO BRASIL, [s.d.]).

A trefilação de arames está presente entre os seres humanos há muitos séculos. Apesar do grande leque de produtos provenientes desse processo, seja de maneira primária (como na utilização para fabricação de colares, ou demais adornos) ou secundária (servindo como matéria prima para pregos e parafusos), este ainda é um processo com baixo conhecimento popular. Existem relatos de que há pelo menos 3000 anos, no antigo Egito, já se faziam uso das técnicas de trefilação para produção de artefatos de ouro (DOVE, 1979).

O processo de trefilar, de um modo geral, consiste basicamente na deformação plástica de uma peça que é tracionada por uma cavidade com diâmetro inferior ao seu, ocasionando a redução da área transversal e o aumento da longitudinal. A cavidade inferior chamamos de fieira, e é a principal ferramenta do processo (DIETER; KUHN; SEMIATIN, 2003) e (NEVES, 2003). Esta passagem pode ser realizada à temperatura ambiente, o que denominamos de um processo a frio e por esse motivo, durante diminuição de seção do material, ocorre o encruamento do metal, aumentando seu limite de resistência (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

O processo de trefilação de aço possui etapas bem definidas e cruciais para o sucesso do produto. As matérias-primas utilizadas para trefilar são geralmente fios (ou arames) e tubos obtidos pelo processo de laminação ou extrusão (para metais não-ferrosos). Este material necessita de um tratamento superficial preparatório, chamado de decapagem, para que o trefilado não possua defeitos superficiais. Logo em sequência temos a passagem desse material pela ferramenta que irá fazer a redução, a fieira. Essa ferramenta e a ciência que a envolve será a peça-chave para um produto trefilado com as características necessárias e a aparência solicitada pelo cliente (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

Ainda dentre as etapas de trefilação é comum se encontrar a etapa de tratamento térmico, pois durante a deformação do metal, em temperaturas inferiores àquela que corresponde a sua recristalização, existe um aumento da resistência mecânica e a diminuição de sua ductilidade – caracterizando o efeito de encruamento. Acima de certos níveis de encruamento fica impossibilitado o trabalho à frio, o que apresenta a necessidade de um tratamento térmico de recozimento para que se possa seguir trabalhando a frio com o material ou para se recuperar características metalúrgicas com a ductilidade de um produto (FILHO; BENTO; SILVA, 2011).

O tratamento térmico se define como o conjunto de operações de aquecimento e resfriamento a que são submetidos os metais, sob condições de temperatura, tempo, atmosfera e velocidade de resfriamento, com o objetivo de alterar as suas propriedades (CHIAVERINI, 1990). Quando se tem a intenção de alterar as características de um aço, geralmente, necessita-se observar qual a estrutura que se tem ao final de um processo, são exemplos de estruturas que podemos encontrar em aços: Cementita, Perlita, Ferrita e Austenita, e em cada uma das estruturas o aço terá presente propriedades variadas.

Dentre os objetivos de um tratamento térmico de aços, podemos ressaltar os principais como sendo: a remoção de tensões (oriundas de trabalhos mecânicos como o exemplo da trefilação), o aumento ou diminuição da dureza, o aumento da resistência mecânica e a melhora da ductibilidade, e em geral a melhora de uma propriedade está relacionada com o prejuízo de outra (CHIAVERINI, 1990). No caso da trefilação de arames temos o exemplo em que se busca uma melhora da ductibilidade em depreciação da resistência mecânica.

A busca por essas propriedades após a trefilação de arames está muito relacionada com o tratamento térmico chamado de Recozimento, que pode ser subdividido em 5 tipos: pleno, isotérmico, sub-crítico, esferoidização e em caixa. Generalizando, o recozimento consiste na elevação da temperatura da peça, seguido por um resfriamento (lento ou rápido) para obtenção das características desejadas. Para isso, existem diversas técnicas, bem como a colocação dos produtos em um forno, ou a submersão deste em banhos de sais ou chumbo fundido. Quando temos peças relativamente pequenas, a utilização de cubas de chumbo fundido se torna muito usual, como exemplo temos o recozimento de arames trefilados para galvanização. A utilização do chumbo para esse tratamento térmico apresenta como principal vantagem a eficiente troca de calor com o material nas faixas entre 500 °C e 750 °C.

Dentre algumas desvantagens deste tipo de tratamento térmico, pode-se destacar o arraste do chumbo sobre a superfície do material, que por sua vez trará impactos econômicos pela diminuição de chumbo na cuba de aquecimento (forçando um consumo superior dessa matéria prima), impactos ambientais, impactos sobre a saúde do trabalhador e impactos na qualidade do recobrimento de zinco sobre a superfície do aço (STAHLSCHMIDT, 2010).

Este trabalho aborda o estudo da recuperação de chumbo em uma linha de galvanização de arames trefilados, que tem como finalidade revestir com zinco o arame trefilado, protegendo o material da corrosão. O processo de galvanização de arames começa com o recebimento do material trefilado, que necessita ser desbobinado para que ao entrar na linha de galvanização esteja tensionado e passe por todas as etapas de maneira uniforme. Depois de desbobinado, o material pode ou não ser submetido ao processo de recozimento em cuba de chumbo, isso irá variar de acordo com as propriedades mecânicas requeridas para o produto. Independente da passagem na cuba

de recozimento, o produto é submetido a uma etapa de preparação de superfície, que ocorre por uma sequência de banhos que iniciam em uma lavagem com água, seguido por uma decapagem química, lavagem e fluxagem. Estes processos possuem a intenção de retirar o máximo de impurezas que possam estar presentes na superfície do arame e garantir o sucesso da aplicação do revestimento de zinco na superfície do material. Estas etapas de preparação de superfície geram efluentes e contém a presença do chumbo das etapas anteriores (quando o arame é submetido ao processo de recozimento).

O próximo passo da linha é a finalização do processo, tendo um revestimento com zinco para uma proteção superficial a este material, e após isso a realização do bobinamento desses arames para encaminhamento aos clientes. Na figura 1 se ilustra todas as etapas do processo, com destaque para a etapa de recozimento, onde se localiza a cuba de chumbo no processo.

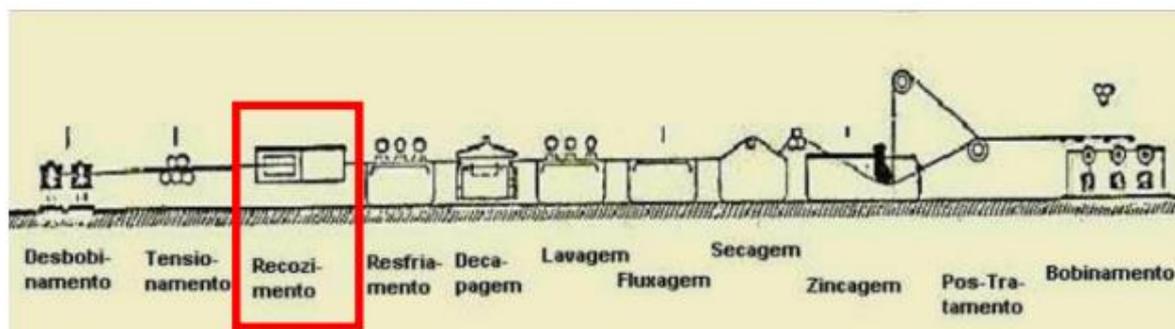


Figura 1 – Etapas de uma linha de galvanização (American Galvanizers Association, 2000).

Atualmente, o mercado econômico tem se mostrado cada vez mais competitivo, além de um aumento de normas e leis ambientais que levam as indústrias a adotarem diversas tecnologias para o tratamento dos resíduos gerados. Esses investimentos, além do aspecto ambiental, também possibilitam ganhos financeiros, uma vez que resíduos de indústrias podem conter matérias primas para outros setores (LIU; TIAN, 2012).

Devido à elevada quantidade de certos metais sendo liberados no ambiente, muitas dessas tecnologias se tornam inviáveis financeiramente, restringindo o acesso a alguns métodos por países mais desenvolvidos e com maior capacidade financeira (PILON-SMITS, 2005).

Para o caso do chumbo, umas das alternativas para se suavizar impactos ambientais temos o tratamento de efluentes, utilizando técnicas físico-químicas de precipitação e também a adsorção, que consiste na retenção ou captura de moléculas por forças químicas e/ou físicas do material inserido no meio. Dentre os métodos convencionais utilizados, para captura de compostos orgânicos e inorgânicos, a adsorção possui elevada viabilidade econômica e técnica, devido ao seu elevado custo-benefício (SCHWANTES et al., 2013) e (ESCUADERO-GARCÍA; ESPINOZA-ESTRADA, 2016).

Geralmente o chumbo não é associado diretamente a problemas ambientais, porém a grande preocupação está no retorno desse material para o contato com os seres humanos, devido a sua alta toxicidade. Uma vez que o chumbo penetre o organismo humano, existem evidências de deficiências causadas pelo metal - visto que o chumbo inorgânico (Pb^{2+}) é um veneno metabólico conhecido já pelos antigos gregos (BAIRD, 2018).

Pensando nisso, temos a classificação do Chumbo como um metal perigoso, classificado como uma substância tóxica, que pode causar danos à saúde das pessoas e/ou outros organismos vivos.

Apesar do processo muito consolidado, ainda apresenta desafios no âmbito financeiro e ambiental. Oportunidades surgem no sentido de recuperação do resíduo de chumbo gerado por indústrias de galvanização de arames que usam este método de recozimento.

Assim, esse trabalho está focado na caracterização de resíduos e soluções que possam conter chumbo e na avaliação de métodos para sua recuperação de uma linha de galvanização de arames trefilados previamente recozidos com chumbo.

OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é estudar métodos para recuperação do Chumbo proveniente do processo de recozimento de arames em uma linha de galvanização. Sendo os objetivos específicos:

- Caracterizar as soluções e resíduos que podem conter chumbo;
- Analisar qual etapa descarta maior quantidade de chumbo;



- Avaliar e comparar métodos de recuperação de chumbo das soluções;
- Avaliar o uso de carvão ativado para adsorção de chumbo.



METODOLOGIA

As etapas de obtenção das amostras foram realizadas em uma usina siderúrgica semi-integrada, e os ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

Toda etapa experimental do trabalho é representada no fluxograma da Figura 2. O estudo foi subdividido em duas etapas principais: caracterização e tratamento.

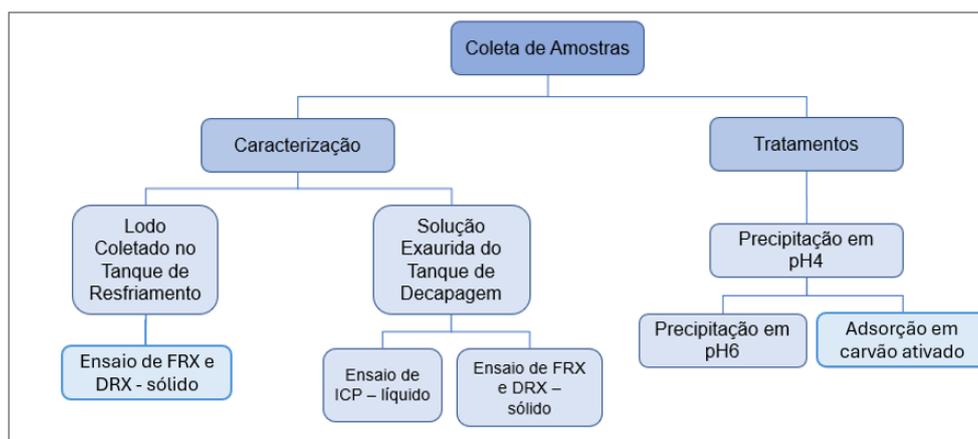


Figura 2 – Fluxograma do trabalho desenvolvido.

Para realização da coleta das amostras, foram avaliados quais os descartes ocorriam após o material ser submetido pelo processo de recozimento. Com isso foram selecionados os tanques de resfriamento e tanque de decapagem como os locais a serem explorados. Estes dois tanques são etapas subsequentes ao processo de recozimento, e, portanto, foram explorados a fim de se encontrar os teores de chumbo residual da linha de galvanização. A coleta de amostra do tanque de resfriamento, ocorreu durante a parada da produção para manutenção preventiva das máquinas. Desta forma, na data em questão, a amostra foi coletada diretamente do tanque de resfriamento, sendo retirada com um copo Becker o lodo residual no fundo do tanque. Este processo de limpeza dos tanques acontece a cada 40 dias aproximadamente, variando conforme demandas de produção e de manutenção das máquinas. Entre a limpeza anterior e a coleta de amostras deste trabalho, foram produzidas cerca de 3.006 toneladas de arames galvanizados. Foram retiradas duas amostras representativas do tanque de resfriamento.

Já a coleta de amostras do tanque da decapagem foi realizada com a produção de arames funcionando, sem a necessidade de estar com a linha parada. Isso se dá devido aos descartes, para esse tanque, serem realizados ao longo das semanas, sem estar vinculado às manutenções preventivas. A amostra foi coletada com a produção em operação, quando foram produzidas cerca de 1.353 toneladas de arame desde o último descarte completo do banho. Para essa coleta foram separados dois frascos de 1L, somando aproximadamente 900mL de solução em cada frasco

CARACTERIZAÇÃO DOS RESÍDUOS E SOLUÇÕES

Para a caracterização do resíduo sólido coletado no tanque de resfriamento, primeiramente as amostras foram filtradas e após secas em estufa, à 50°C, durante 24h.

Utilizou-se a técnica de fluorescência de raio-x (FRX) para uma análise elementar inicial, com a intenção de observar em quais resíduos estavam presentes as maiores quantidades de chumbo. Após, foram realizados ensaios de difração de raio-x (DRX), já para se conhecer em quais fases o chumbo está presente nas amostras dos tanques.

O método escolhido para caracterizar a solução exaurida do tanque de decapagem química foi a espectrometria de emissão ótica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES). O ensaio consiste em uma análise química quantitativamente com resultados em partes por milhão (p.p.m.) ou partes por bilhão (p.p.b.) da amostra. Na água de resfriamento, filtrada, não é esperada concentração de chumbo, visto a baixa solubilidade do mesmo em água. E, por esse motivo, não foram realizados os ensaios de ICP com o líquido. Para a preparação das amostras que foram submetidas ao ICP-OES, as alíquotas foram filtradas para a remoção dos sólidos suspensos e diluídas conforme padrão operacional da máquina.

TRATAMENTO PARA REMOÇÃO DE CHUMBO DAS SOLUÇÕES EXAURIDAS

A realização dos testes e tratamentos para remoção de chumbo foram realizadas apenas nas soluções exauridas do tanque de decapagem. As amostras de soluções coletadas na indústria foram separadas de modo aleatório em 2 amostras de aproximadamente 800 ml cada uma.

O tratamento para remoção do chumbo foi realizado em ambas as soluções, após a filtragem inicial, e consiste em 3 etapas principais conforme a Figura 3, que representa o fluxograma dessa etapa:

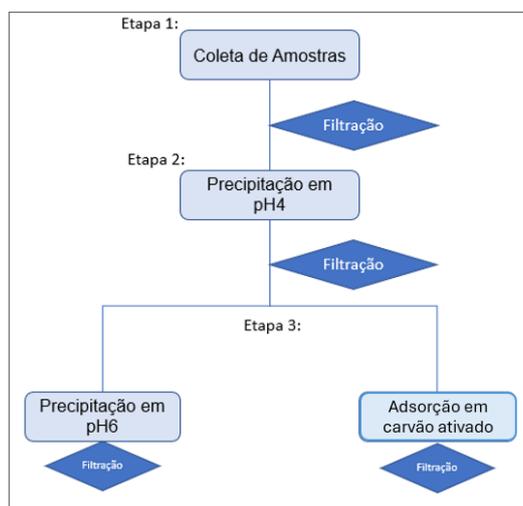


Figura 3 – Fluxograma de testes realizados no trabalho.

Etapa 1: Foram filtradas as duas amostras iniciais, realizando-se ensaios de FRX no material retido no filtro e ICP em alíquotas das soluções (etapa de caracterização). A partir das soluções filtradas, as mesmas foram divididas em 4 frascos para a realização de testes de tratamento;

Etapa 2: Elevou-se o pH das quatro amostras para aproximadamente 4,0 com intensão de precipitar o Fe presente na solução. Após, a elevação de pH, aguardou-se cerca de 24 horas para completa precipitação das partículas. Em seguida, foram filtradas as amostras e separadas alíquotas para os testes de FRX (parte sólida) e ICP (solução). Para elevação de pH utilizou-se uma solução de NaOH com a concentração de 1 mol/L;

Etapa 3: Na última etapa, realizou-se dois testes diferentes, cada um em duplicata. Em dois frascos, elevou-se o pH até aproximadamente 6,0 e nos outros dois frascos realizou-se a adição de carvão ativado na concentração de 20g/L.

A escolha dos pH's de trabalho e a concentração de carvão ativado, utilizados na etapa 2 e 3, foram baseadas no trabalho da Allani Alves (ALVES, 2007) que utilizou carvão ativado para obtenção de chumbo de um efluente contendo cloreto de chumbo.

Nos testes com elevação do pH até 6, realizou-se a filtragem logo após a adição do NaOH, porém, percebeu-se que a precipitação não era imediata e poderia ocorrer uma precipitação tardia em algumas alíquotas. Sendo necessária a repetição dos testes, e após a adição da solução de NaOH para elevação de pH, aguardou-se 24h para uma possível precipitação tardia de alguns elementos e só então realizou-se a filtragem.

Para o experimento com carvão ativado, o adsorvente foi adicionado na solução, e deixado sob agitação por 120min. Realizando-se a filtragem logo após esse processo.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização do lodo retirado do tanque de resfriamento da linha de galvanização foi realizada no lodo após o processo de secagem por 24 h em estufa, conforme ilustrada na Figura 4. Após, esse lodo seco foi analisado por FRX indicando um elevado percentual de chumbo presente no resíduo. Na Tabela 1 se ilustra as concentrações dos elementos presente no sólido retirado do tanque:



Figura 4 – Amostra de lodo retirada do tanque de resfriamento após secagem.

Tabela 1 – Resultados da caracterização por Fluorescência de Raios-X.

Elemento	%	+/-	Erro
Pb	96.401	+/-	0.325
Si	1.688	+/-	0.087
Fe	0.847*	+/-	0.056
P	0.705	+/-	0.034
Cr	0.105	+/-	0.015
V	0.055	+/-	0.011
Cu	0.043	+/-	0.014

Para melhor identificar quais os compostos presentes no sólido, foi realizado o ensaio de difração de raio-x. Os resultados são ilustrados na Figura 5:

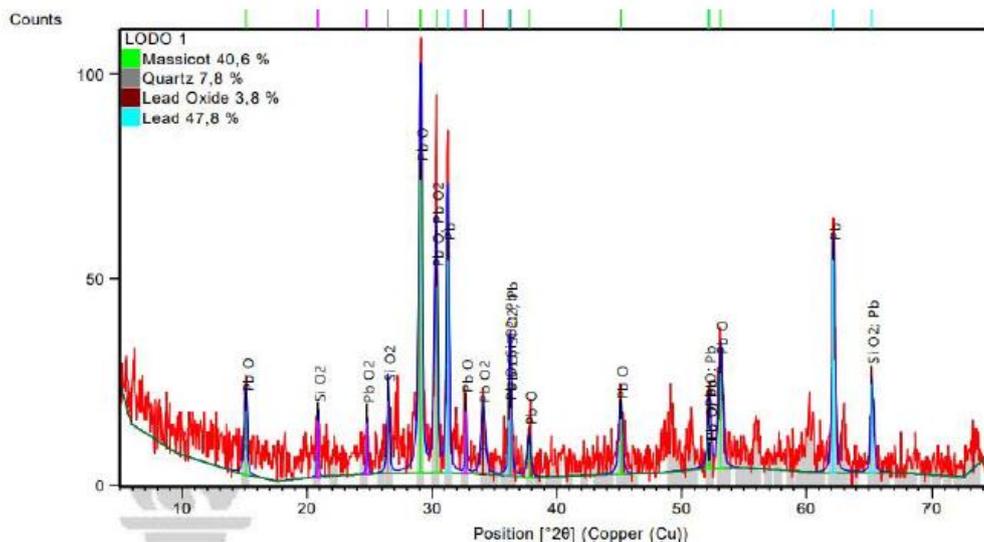


Figura 5 - Resultados da caracterização por difração de Raios-X.

Com base nessas duas análises, chegou-se à conclusão de que o resíduo proveniente do tanque de resfriamento da linha de Galvanização, consiste majoritariamente em óxido de chumbo e chumbo metálico.

Conforme discutido nas referências bibliográficas, o óxido de chumbo consiste em um produto intermediário para a produção de chumbo metálico. Então, esse resíduo poderia ser enviado para produção primária de chumbo, utilizado por empresas que utilizem chumbo em seus produtos, ou empresas que utilizam óxido de chumbo em suas linhas de produção. Alguns exemplos de aplicação são as cerâmicas vitrificadas e os vidros denominados de “cristais”.

Considerando que, este lodo é extraído, em média, 11 vezes por ano – número de vezes aproximado de parada da linha de produção para realização de manutenção preventiva e corretiva, e que em cada parada estima-se uma extração de 162 kg deste material (a indústria não possui exatidão em valores de produção deste resíduo), poder-se-ia extrair cerca de 1,8 tonelada/ano deste lodo.

Com relação a solução exaurida do tanque de decapagem, está possui duas fases presentes, uma fase líquida com coloração esverdeada e uma fase sólida preta. Para separação de ambas, a amostra foi filtrada, obtendo-se o resíduo sólido preto separado da solução amarelada. Na Figura 6 se ilustra o resultado desse processo:

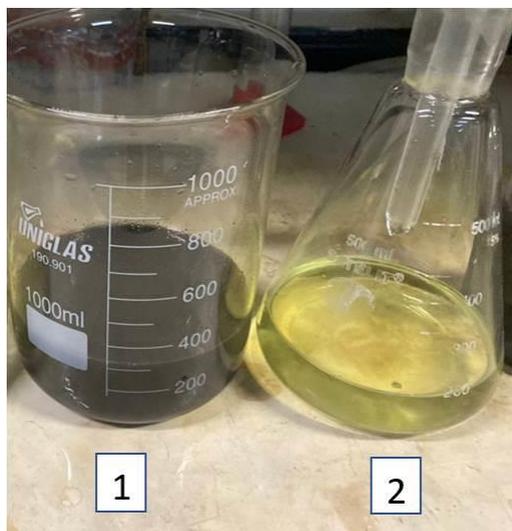


Figura 6 - Solução retirada do tanque de decapagem.

Descrição da imagem: 1- Solução coletada com mistura de duas fases presentes; 2 – Solução depois de filtrada. Para caracterização da solução filtrada foi selecionado o método de ICP, utilizando uma matriz de ácido clorídrico diluído. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2:

Tabela 2 – Caracterização da solução exaurida do tanque de decapagem química.

Elemento	Quantidade (g/l)
Fe	2,79
Pb	1,08
Ca	0,35

A caracterização da solução mostra uma presença muito grande de ferro, devido à exposição do arame (feito de aço) ao ácido clorídrico. Uma presença relativamente menor do chumbo, pois sabe-se que nem todos os arames que passam pelo tanque entram em contato com o metal, e existe uma boa parte do elemento que fica no tanque de resfriamento (etapa anterior à decapagem química).

A concentração de chumbo encontrada na solução não está de acordo com a resolução nº 20 do CONAMA, que indica, conforme discutido na revisão bibliográfica, um limite máximo para íons de chumbo de 0,05 mg/L.

Por último, constatou-se uma pequena presença de cálcio, originado devido ao sabão de trefila que não foi totalmente removido. Isso se dá por dois motivos principais: o primeiro seria o não recozimento de alguns



arames por características mecânicas esperadas do arame pelo cliente final, já que a temperatura da cuba de recozimento tem por função secundária a queima deste sabão. Um segundo motivo para aparição deste sabão de trefila é a não remoção completa por falta de pontos de atrito, e isso se dá para a conservação da superfície do metal.

Já as partículas sólidas suspensas junto à solução, foram filtradas, sem nenhum tratamento prévio, e caracterizadas pelo ensaio de difração de raio-x e fluorescência de raio x. O ensaio de FRX foi realizado com o intuito de descobrir a fração de chumbo presente no sólido, e na Tabela 3 se observa os resultados:

Tabela 3 – Resultado de FRX para o material particulado após filtração da solução.

Elemento	ppm	error
Pb	1.721	+/- 31
Zn	40.925	+/- 352
Fe	18.466	+/- 252
Ti	16.158	+/-254
Bal	543.071	+/- 2371
Si	65.480	+/- 1558
Cl	107.185	+/-868
S	200.852	+/- 1513

*Bal = elementos químicos não identificados pela técnica – com número atômico inferior a 12.

A partir do ensaio de FRX, foi possível perceber que as partículas suspensas não são em sua maioria o chumbo, como era esperado. Por não haver uma manutenção e limpeza da tubulação, existem diversas fontes de contaminação nesta solução coletada, isso justifica a presença de contaminantes como zinco, enxofre e titânio. Já a caracterização dos compostos presentes é representada na Figura 7, que consiste no resultado do ensaio de DRX:

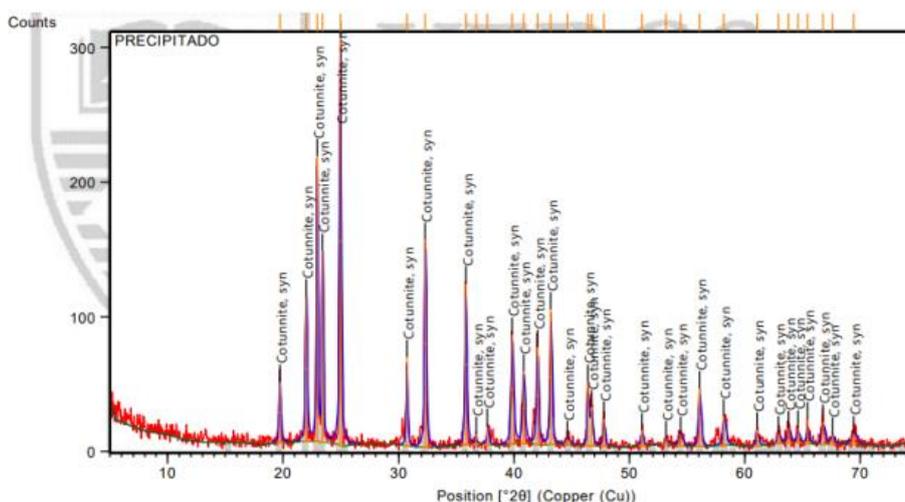


Figura 7 - Resultado DRX do precipitado da solução exaurida do tanque de decapagem química.

Dessa análise é possível afirmar que o chumbo encontrado na solução exaurida está combinado junto ao cloro do ácido clorídrico, utilizado no tanque para realização da decapagem química do arame, formando assim o composto $PbCl_2$.

Para avaliação das duas rotas de recuperação de chumbo propostas, utilizando adsorção em carvão ativado ou precipitação em pH 6,0, foram levantados dados de ensaios de ICP que avaliaram a diminuição, ou não, da concentração dos elementos da solução ensaiada. Também, utilizou-se os ensaios de FRX como uma maneira

de validação dos resultados obtidos. Para todas as etapas (2 e 3), houve a precipitação de partículas sólidas. Todos os dados experimentais obtidos são mostrados em tabelas para sua melhor visualização. Conforme discutido anteriormente, a solução exaurida do tanque de decapagem possui uma presença de chumbo que é aproximadamente 21,5 vezes mais concentrada que o limite máximo previsto pelo CONAMA. Assim, após a filtração inicial (etapa 1), os ensaios continuaram com a segunda etapa que consistia na elevação para pH 4,0 da solução obtida da filtração. A Tabela 4, a seguir, ilustra os resultados das concentrações dos dois principais elementos obtidas tanto na solução resultante com pH elevado quanto para o precipitado que foi formado durante este processo.

Tabela 4 – Resultados obtidos após precipitação em pH 4,0.

Elemento	Concentração na solução (p.p.m)	Desvio padrão (%)	Concentração no precipitado (p.p.m)
Fe	2.293	8%	372.414
Pb	596	1%	32.782

Para etapa 2, notou-se que a concentração de chumbo obteve uma queda de aproximadamente 45% em relação a etapa 1, enquanto a concentração de ferro caiu apenas cerca de 18%. A partir disto, conforme ilustrado na figura 11, iniciou-se a etapa 3 do trabalho, quando as amostras (soluções remanescentes) foram divididas para testes com carvão ativado e testes em pH 6,0, com a intenção de se verificar qual o melhor método de se extrair o Pb. Os resultados estão ilustrados na Tabela 5:

Tabela 5 – Resultados dos testes da Etapa 3 (adsorção em carvão ativado ou precipitação em pH 6,0).

Tipo de teste	Elemento	Concentração na solução (p.p.m)	Concentração no precipitado (p.p.m)
Elevação para pH 6,0	Fe	1.740	295.566
	Pb	394	76.799
Adição de Carvão Ativado	Fe	2.206	45.929
	Pb	470	3.853

Destes resultados foi possível perceber que os métodos não foram eficientes para remoção do chumbo aos níveis de concentração exigidos pelo CONAMA. Nota-se que o ferro acabou sendo um “concorrente” para a adsorção do chumbo pelo carvão ativado, pois apesar de não se mudar o pH da solução, houve uma diminuição na concentração do ferro também. Para melhor visualização dos resultados envolvendo o chumbo, elemento de estudo do trabalho, na Figura 8 se ilustra a queda da concentração em solução da presença de chumbo.

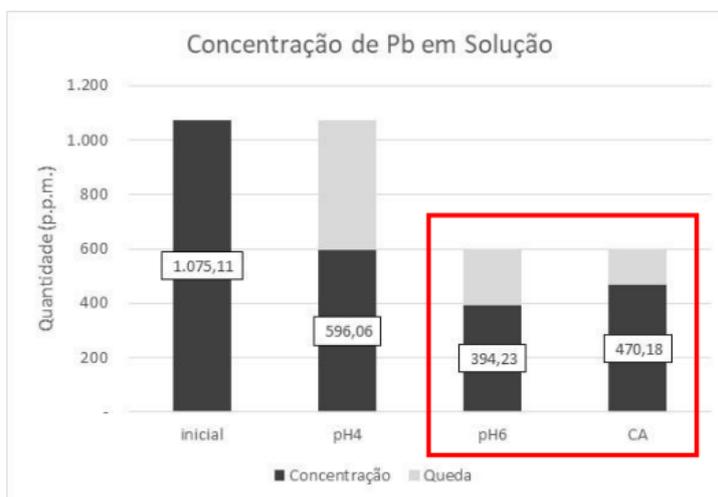


Figura 8 – Concentração de Pb em solução nas diversas etapas do trabalho.

Com base no gráfico da Figura 8, nota-se que a queda de concentração tanto para pH 6,0, quanto para os testes com carvão ativado resultaram em valores muito próximos. As quedas em relação à amostra inicial foram significativas, sendo que os testes com pH 6,0 resultaram em uma queda de 63%, e para os ensaios com carvão ativado a concentração final ficou 56% menor que a inicial. Este valor, ligeiramente superior para as amostras em pH 6,0 pode ser um indicativo da presença de ferro ter influenciado negativamente o papel de adsorvente do carvão ativado. Os resultados da queda de concentração de ferro, em relação a amostra de pH 4,0, mostram que o ferro caiu 4% em relação à sua concentração na etapa 2. Uma queda abrupta na concentração de ferro, ao elevar-se o pH da solução para 6,0, já era esperada devido à solubilidade do elemento para pH mais alcalinos/neutros. Essa queda na concentração foi de aproximadamente 24% em relação à concentração da etapa 2. Na Figura 9 se ilustra os 3 ensaios realizados, e a solução com seu precipitado no fundo.

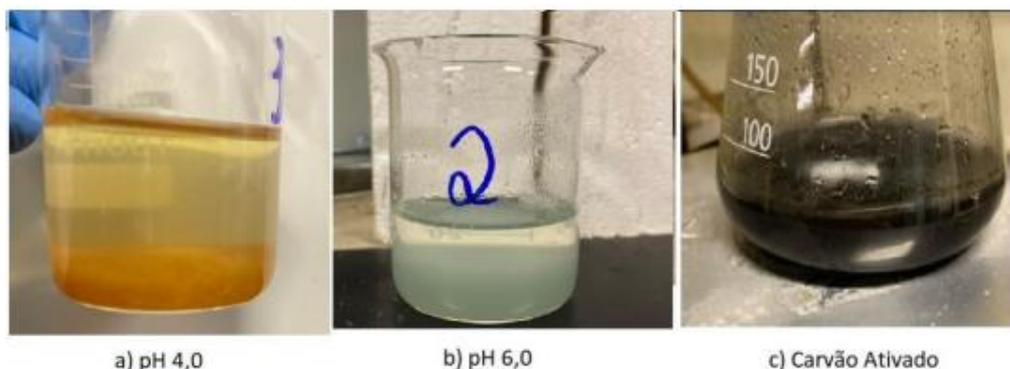


Figura -9– Soluções com seus precipitados no fundo.

Descrição da imagem: a) solução e precipitado em pH 4,0; b) solução e precipitado em pH 6,0; c) solução e precipitado com adição de carvão ativado.

Projetando-se, com as mesmas condições de amostragem, a quantidade de chumbo retida em um ano para o pH 6 seria de aproximadamente 51 kg, enquanto com a utilização do carvão ativado seria de 45 kg. Supondo, apenas a realização da etapa 2, para recuperação de chumbo, em um ano estimasse que apenas 36 kg sejam recuperados. Para se analisar o potencial de recuperação de chumbo para estes dois métodos, partiu-se do pressuposto que a indústria em questão esvazia o tanque pelo menos 11 vezes ao ano, e este número é previsto para paradas preventivas/corretivas de manutenção dos equipamentos, e, que o tanque estivesse cheio nessas paradas – equivalente a 6.853 litros.

Sabendo-se que a amostra coletada é referente a uma produção de 1.353 toneladas de arame, projetou-se uma concentração inicial para a produção média do ano, de 2.059 toneladas/mês, chegando-se a uma concentração de aproximadamente 1,64 g/L de chumbo. Mantendo-se a queda percentual referente à concentração inicial de chumbo, é possível estimar a quantidade do metal que pode ser recuperada em um ano de produção. Na tabela 5, a seguir, se ilustra essas estimativas.

Tabela 5 – Projeção de chumbo recuperado com cada etapa.

Etapa	Queda de concentração	Concentração final (g/L)*	Quantidade Recuperada (g)	Quantidade em 1 ano (kg)*
pH 4	45%	0,90	5.057,51	55,63
pH 6	63%	0,61	7.080,52	77,89
C.A.	56%	0,72	6.293,80	69,23

*Dados projetados.

Com essas projeções, uma diferença mais acentuada surge quando comparamos as 2 etapas do estudo, e quando comparamos os dois métodos de recuperação estudadas na terceira etapa (carvão ativado e elevação para pH 6,0). Para fins de comparação, a utilização de carvão ativado reduziu a concentração de chumbo 7% a menos que quando elevamos as amostras para pH 6,0.



CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objetivo principal estudar métodos de recuperação do chumbo como resíduo de uma linha de galvanização de arames. Baseando-se nos resultados obtidos nos testes laboratoriais, e nas caracterizações iniciais dos resíduos, pode-se concluir os seguintes pontos:

- a) O lodo que permanece no tanque de resfriamento possui um potencial técnico para ser utilizado em indústrias que utilizam óxido de chumbo e chumbo metálico em suas produções, sem necessidade de tratamentos prévios, aumentando assim a viabilidade econômica;
- b) A solução exaurida do tanque de decapagem química de arames possui uma concentração de chumbo de aproximadamente 21 vezes maior que o limite permitido pelo CONAMA, o que impossibilita o seu descarte, em rios, lagos e outras fontes hídricas, sem tratamento prévio;
- c) Os resultados obtidos para precipitação de chumbo em pH 6,0 foram mais satisfatórios que quando utilizado o carvão ativado. Isso é comprovado tanto pela concentração final de ambas as soluções, quanto para as quantidades encontradas em cada um dos precipitados de ambas as etapas;
- d) A eficiência da utilização de carvão ativado pode ter sido influenciada pela presença de ferro em elevadas concentrações no soluto;
- e) A concentração de chumbo remanescente na solução indica a possibilidade de uma recuperação maior desse metal para uma possível continuação do projeto, além de indicar a necessidade de tratamento posteriores na solução para atingir níveis permitidos em legislação;
- f) As possíveis quantidades recuperadas de chumbo, tanto no tanque de resfriamento, quanto no tanque de decapagem química, tendem a ser um empecilho para comercialização desses coprodutos;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVES, A. C. M. Avaliação do Tratamento de Efluentes Líquidos Contendo Cobre e Chumbo por Adsorção em Carvão Ativado. [s.l.] Universidade Federal de Alagoas, 2007.
2. AMERICAN GALVANIZERS ASSOCIATION. Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products. [s.l.: s.n.], 2000.
3. BAIRD, C. Química ambiental. 2018.
4. CHIAVERINI, V. Aços e ferros fundidos. [s.l.: s.n.]. v. 6 edição, 1990.
5. CONAMA, C. N. DE M. A. **Resolução Conama Nº 20**. Brasil, CONAMA, 1986.
6. DIETER, G. E.; KUHN, H. A.; SEMIATIN, S. L. Drawing of Wire, Rod and Tube. In: Handbook of workability and process design. [s.l.: s.n.]. p. 278–290, 2003.
7. DOVE, A. B. Steel Wire Handbook. Vol. 2 ed. Stanford: The Wire Association, 1979.
8. ESCUDERO-GARCÍA, R.; ESPINOZA-ESTRADA, E. Precipitation of Lead Species in a Pb – H₂O System. Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology, n. October, p. 46–50, 2016.
9. FILHO, E. B.; BENTO, I.; SILVA, D. A. Conformação plástica dos metais. [s.l.: s.n.], 2011.
10. INSTITUTO AÇO BRASIL. Historia do Aço. Disponível em: <<https://acobrasil.org.br/site/historia-do-aco/>>. Acesso em: 13 set. 2022.
11. INSTITUTO AÇO BRASIL. Anuário Estatístico 2021. Rio de Janeiro - RJ: [s.n.]. Disponível em: <https://aco-brasil.homolog.dev.br/wp-content/uploads/2021/07/Anuario_Completo_2021.pdf> Acesso em: 13 set. 2022.
12. LIU, Z.; TIAN, W. Research Status on the REcovery of Heavy Metals from Electroplating Sludge by Wet Method. [s.l.] Shaanxi University of Technology, 2012.
13. NEVES, F. O. Análise das Tensões Residuais em Tubos Trefilados de Aço Inox ABNT 304. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2003.
14. PILON-SMITS, E. Phytoremediation Annual Review of Plant Biology, 2005.



SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO
DE ENGENHARIA SANITÁRIA
E AMBIENTAL



15. SCHWANTES, D. et al. Reuse and Recycling Techniques: Equilibrium of the Adsorption Process of Glyphosate Using Wastes from the Cassava Industry, 2013.
16. STAHLSCHMIDT, M. F. Estudo do Processo de Recozimento em Linha de Galvanização - Caracterização e Implicações Inerentes ao Arraste de Chumbo. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.