

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

EMPREGO DA SULFATAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS DE LODOS
GALVÂNICOS

Eng. de Materiais Gustavo Rossini

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

PORTO ALEGRE

2006

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de
Materiais – PPGEM

EMPREGO DA SULFATAÇÃO NA RECUPERAÇÃO DE METAIS DE LODOS
GALVÂNICOS

Eng. de Materiais Gustavo Rossini

Orientadora: Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Diosnel Rodriguez – Depto. de Engenharia/UNISC

Profa. Dra. Jane Zoppas Ferreira – PPGEM/UFRGS

Dr. Hugo Marcelo Veit – PPGEM/UFRGS

Trabalho realizado no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais, Departamento de Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGEM), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Prof. Dr. Antônio C. F. Vilela

Coordenador do PPGEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos que colaboraram, direta ou indiretamente, na elaboração deste trabalho.

Agradeço especialmente:

À Prof. Dra. Andréa Moura Bernardes pela valiosa orientação;

À Prof. Dra. Jane Zoppas Ferreira pelas contribuições oportunas;

Aos colegas e amigos Miriam Copper, José Luís Neves Xavier, Vanderlei Bettiol, Christa Korzenowski, Célia Malfatti, Daniel Bertuol, Hugo Marcelo Veit, Tiago Lemes Menezes, Katia Streit, Maria da Graça Sebag Bernd.

Às funcionárias Ivone Ana Dadalt, Elis Regina Beltrame e Virgínia Dihl;

À CAPES, pelo apoio financeiro;

À Deise Calsing, pela compreensão, carinho, dedicação...

À minha família, pelo apoio incondicional e fundamental e pela constante motivação;

Ao Laboratório de Cerâmicos – LACER pelo apoio em equipamentos e serviços prestados;

A todos os demais colegas do LACOR e professores do PPGEM, que de uma forma ou de outra colaboraram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	VI
Lista de tabelas.....	VIII
Lista de Símbolos e abreviaturas.....	IX
Resumo.....	XI
Abstract.....	XII
1.Introdução.....	1
2.Objetivos.....	5
3.Revisão de Literatura.....	6
3.1.Lodo galvânico.....	6
3.2.Rejeito piritoso.....	17
3.3.Classificação de Resíduos Sólidos.....	18
3.4.Métodos de processamento de resíduos.....	22
3.4.1.Cominuição.....	22
3.4.2.Pirometalurgia.....	23
3.4.3. Hidrometalurgia.....	32
3.4.4.Pirometalurgia e hidrometalurgia.....	37
4.Materiais e métodos.....	46
4.1.Materiais.....	46
4.1.1.Lodo galvânico.....	46
4.1.2.Rejeito piritoso.....	47
4.2.Métodos	49
4.2.1.Secagem.....	50
4.2.2.Cominuição.....	51

4.2.3. Classificação granulométrica.....	51
4.2.4. Etapa pirometalúrgica.....	52
4.2.5. Emissões gasosas.....	52
4.2.6. Etapa hidrometalúrgica.....	53
4.2.7. Análises químicas e teor de água.....	54
5. Resultados e discussões.....	55
5.1. Teor de umidade.....	55
5.2. Granulometria.....	56
5.3. Caracterização química.....	56
5.4. Tratamento pirometalúrgico e hidrometalúrgico.....	58
5.5. Emissões gasosas.....	75
6. Conclusões.....	77
7. Sugestões para futuros trabalhos	78
8. Referências Bibliográficas.....	79
Anexo – Trabalho Publicado.....	85

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Variação da cotação média do cobre entre os anos de 1998 e 2005 [5].....	3
Figura 2: Variação da cotação média do níquel entre os anos de 1998 e 2005 [5]....	3
Figura 3: Variação da cotação média do zinco entre 1998 e 2005 [5].....	4
Figura 4: Fluxograma simplificado das operações do processo de galvanoplastia [7]..	7
Figura 5: Origem dos efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia e posterior formação de lodo galvânico.....	9
Figura 6: Processo MAR (metal acid recovery) de recuperação de metais em resíduos industriais [48].....	34
Figura 7: Processo Goldschmidt de extração de metais em resíduos industriais [48]..	35
Figura 8: Diagrama de estabilidade do sistema Cu - O ₂ - SO ₂ para diferentes temperaturas [63].....	41
Figura 9: Estabilidade de diferentes sulfatos metálicos em função da temperatura [60].....	42
Figura 10: Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O ₂ - SO ₂ , na temperatura de 773 K [65].....	43
Figura 11: Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O ₂ - SO ₂ , na temperatura de 1000 K [65].....	44
Figura 12: Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O ₂ - SO ₂ , na temperatura de 773 K [65].....	44
Figura 13: Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O ₂ - SO ₂ , na temperatura de 1000 K [65].....	45
Figura 14: Análise termogravimétrica do RP em atmosfera oxidante[66].....	47
Figura 15: Difratomogramas de RP e RPL, indicando as fases presentes antes e depois do ataque com ácido clorídrico.....	49
Figura 16: Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais seguidos neste trabalho.....	50
Figura 17: Esquema utilizado para avaliar as emissões gasosas do tratamento pirometalúrgico.....	53

Figura 18: Influência da massa de RPL na extração de cobre.....	59
Figura 19: Influência da massa de RPL na concentração de cálcio em solução.....	60
Figura 20: Influência da massa de RPL na extração de zinco.....	61
Figura 21: Influência da massa de RPL na extração de níquel.....	62
Figura 22: Concentração de ferro em função da massa de RPL.....	62
Figura 23: Influência da massa de RPL na concentração de cromo em solução.....	64
Figura 24: Influência do tempo de patamar na extração de cobre.....	65
Figura 25: Influência do tempo de patamar na extração de zinco.....	65
Figura 26: Influência do tempo de patamar na extração de níquel.....	66
Figura 27: Concentração de ferro em função do tempo de patamar.....	67
Figura 28: Influência da temperatura de patamar na extração de cobre.....	68
Figura 29: Influência da temperatura de patamar na extração de zinco.....	69
Figura 30: Influência da temperatura de patamar na extração de níquel.....	69
Figura 31: Concentração de ferro em função da temperatura de patamar.....	70
Figura 32: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de cobre.....	73
Figura 33: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de zinco.....	74
Figura 34: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de níquel.....	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores estimados do desperdício de metais em todo o mundo, em diferentes tipos de indústrias [4].....	2
Tabela 2: Concentração usual de compostos de níquel em banhos de níquel [1].....	8
Tabela 3: Concentração usual de compostos de cobre em banhos de cobre [1].....	8
Tabela 4: Padrões de emissões de alguns elementos presentes em indústrias galvânicas após tratamento dos efluentes [8].....	10
Tabela 5: Composição química percentual média de diversos lodos galvânicos [9]. Os símbolos n.d.1 e n.d.2 representam respectivamente $<0,0001$ e $<0,001$	12
Tabela 6: Percentual de água livre presente nos materiais utilizados.....	55
Tabela 7: Distribuições granulométricas dos materiais utilizados, em μm . Diâmetro médio, diâmetro de 10% do material, diâmetro de 50% do material e diâmetro de 90% do material.....	56
Tabela 8: Composição química em base seca dos materiais utilizados, em percentual mássico.....	57
Tabela 9: Valores termodinâmicos de energia livre para possíveis reações presentes no sistema [68].....	60
Tabela 10: Comparação da extração mássica e percentual dos resultados deste trabalho com o trabalho publicado por Tümen et al[58].....	71
Tabela 11: Valores estatísticos das distribuições granulométricas dos resíduos LG3n e LG4n. Os valores de LG1, LG2, LG3 e LG4 são os mesmos da Tabela 7.....	72
Tabela 12: Comparativo entre as extrações de cobre e zinco antes e depois da segunda etapa de cominuição.....	72
Tabela 13: Análise das emissões gasosas em função da presença de enxofre.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

μm – Unidade de comprimento, 10^{-6} metros.

$^{\circ}\text{C}$ – Unidade de temperatura, grau Célsius.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas.

ASS – Método de análise química, Espectroscopia de Absorção Atômica.

ASTM – American Society for Testing and Materials.

D2EHPA – Solvente orgânico, ácido di-2-etilhexilfosfórico

ETE – Estação de tratamento de efluentes.

g – Unidade de massa, grama.

g.L^{-1} – Unidade de concentração, grama por litro.

ha – Unidade de medida, hectare.

Kg – Unidade de massa, 10^3 gramas.

LG1 – Lodo galvânico número 1.

LG2 - Lodo galvânico número 2.

LG3 - Lodo galvânico número 3.

LG4 - Lodo galvânico número 4.

m – Unidade de medida, metro.

m^3 – Unidade de volume, metro cúbico.

mg.L^{-1} – Unidade de concentração, 10^{-3} gramas por litro.

mL – Unidade de volume, 10^{-3} litros.

NBR – Norma Brasileira Regulamentadora.

RP - Rejeito piritoso.

RPL - Rejeito piritoso lixiviado.

t/ano – Toneladas por ano.

XRD – Método de análise de fases cristalinas, Difração de raios X.

XRF – Método de análise química, Fluorescência de raios X.

RESUMO

Este trabalho relata um estudo de sulfatação, em escala laboratorial, com objetivo de propor um tratamento para a recuperação seletiva de determinados metais presentes em lodos galvânicos (LG). Os metais de interesse são cobre, zinco e níquel e o agente promotor da sulfatação é a pirita, obtida de rejeitos de carvão mineral. A particularidade deste tratamento é o emprego simultâneo de dois resíduos perigosos como matérias-primas. Estes resíduos são gerados em grande quantidade em sítios de extração de carvão (rejeito piritoso) e empresas galvânicas (lodo galvânico).

Os resíduos foram caracterizados por fluorescência de raios X (XRF), distribuição granulométrica e percentual de umidade. A caracterização química apresentou lodos com alta concentração de cobre, maior do que 14% (base seca). Na etapa de sulfatação, o lodo galvânico foi misturado com o rejeito piritoso e os parâmetros avaliados foram: razão lodo galvânico/rejeito piritoso, temperatura de sulfatação e tempo de patamar. Depois da sulfatação, o produto da reação foi lixiviado com água, em temperatura ambiente, por 15 min. Nesta etapa hidrometalúrgica, os parâmetros variáveis foram tempo de lixiviação e concentração de sólidos na polpa.

As condições que melhor refletem o compromisso de recuperar os metais de interesse e a viabilidade econômica do processo foram alcançados com a razão 1:0,4 lodo galvânico/rejeito piritoso, 90 min de patamar e 550°C de temperatura de sulfatação, para a etapa pirometalúrgica e 15 min de lixiviação e 14g.L⁻¹ de sólidos em polpa como condições hidrometalúrgicas. Estas condições propiciaram a recuperação de 60% de zinco, 49% de níquel e 50% de cobre.

ABSTRACT

This work reports a study, on laboratory scale, of sulphating roasting to perform a treatment for a selective recovery of valuable metals from galvanic sludge. The target metals were copper, zinc and nickel and the sulphating agent used was pyrite, from coal wastes. The particularity of this treatment is the use of two hazardous wastes as raw material. They are generated in large quantities at coal sites (coal wastes) and at plating shops (galvanic sludge).

The wastes were characterized by X-ray fluorescence (XRF), particle size distribution and water contents. The chemical characterization showed sludges with high copper concentration, with more than 14% (dry base). In the roasting step, the galvanic sludge was mixed with pyritic waste and the parameters evaluated were galvanic sludge/pyrite ratio, roasting temperature and roasting time. After roasting, the product of reaction was leached with water in room temperature for 15 min. In hydrometallurgical step the variable parameters were leaching time and concentration of solids in pulp.

The conditions that best reflect a compromise between the valuable metal recovery and the economical viability of the process were achieved for 1:0,4 galvanic sludge/pyrite ratio, 90 min of roasting time and 550°C of roasting temperature, in pyrometallurgical step and 15 min of leaching time and 14 g.L⁻¹ of solids in pulp for hydrometallurgical conditions. These conditions lead to a recovery of 60% zinc, 49% nickel and 50% copper.

1. Introdução

As primeiras práticas de eletrodeposição de metais encontram-se no início do século XIX, portanto antes do desenvolvimento da energia elétrica. O processo consistia na aplicação da teoria das diferenças de potencial entre metais, onde o metal mais nobre se deposita no menos nobre, segundo a série de potenciais padrões [1].

Com a aplicação da energia elétrica o processo ganhou mais relevância. Entre seus propósitos encontram-se fins decorativos, de proteção contra corrosão, proteção contra agentes abrasivos, entre outros. Entretanto, existe uma mazela desta atividade que não pode ser observada no brilho de um revestimento, que é a geração de resíduos tóxicos.

A comunidade de pesquisadores, técnicos e profissionais que trata dos assuntos referentes ao ramo de galvanoplastia facilmente identifica a direção que tomam os avanços nesta área. As pesquisas caminham para uma direção bem definida, que de maneira simplista pode ser nomeada como minimização de geração de efluentes. Para tal usam-se as chamadas tecnologias limpas, que fazem contraponto às até então utilizadas tecnologias de fim de tubo, que apenas tratam o efluente sem maiores preocupações com a minimização deste.

Esta direção é pertinente e louvável, visto que o número de empresas deste gênero é considerável e, o que é pior, associado ao tratamento de efluentes por métodos físico-químicos convencionais há a geração de grande quantidade de resíduos perigosos, que são pouco freqüentemente reciclados. A alternativa mais utilizada para o seu descarte é o não descarte, ou seja, o armazenamento.

Um dos motivos que impulsiona a pesquisa de tratamento de lodos galvânicos (LG) é que, mesmo com os relevantes avanços das tecnologias limpas, estas não eliminam completamente a geração de resíduos. Recentemente foi publicado na revista Tratamento

1. Introdução

de Superfície [2]: “.. o maior problema não é a remoção de qualquer poluente em água. O grande “mico” é o lodo. Por exemplo, o rejeito de um processo de membranas: o que fazer com ele”. Além disso, o preço destas tecnologias não é acessível a muitas empresas de pequeno e médio porte, que continuam utilizando o sistema convencional de tratamento de efluentes.

A preocupação com a minimização de resíduos não é recente, visto que Brooks [3], em 1991, publicou uma coletânea de artigos nesta área. Alguns dos artigos contidos nesta publicação datam de anos anteriores a 1980.

Além do lodo que continua sendo gerado em estações de tratamento de efluentes, existe um grande passivo ambiental a ser tratado. Há outro argumento que corrobora com esta linha de pesquisa, que é o fator econômico, visto que a quantidade de metais presentes nestes resíduos não é desprezível e em alguns casos superior ao teor encontrado em minas convencionais.

Na Tabela 1 [4] pode-se ter uma noção do montante de metais desperdiçados por indústrias de diferentes ramos, o que demonstra que há uma velocidade crescente no esgotamento dos recursos minerais.

Tabela 1: Valores estimados do desperdício de metais em todo o mundo, em diferentes tipos de indústrias [4].

Indústrias	Metais	Quantidade (10 ⁶ ton/ano)
Eletrônica	As, Cr, Hg, Se, Ni, Cu	1,2
Óleo e Carvão	As, Pb, V, Cd, Ni, Zn	1,2
Minas e Metalurgia	Hg, Cr, Cu, As, Zn, Pb	0,4
Agricultura	Mg, As, Cu	1,4
Manufatura	Cr, Co, Ni, Fe	0,24
Outras		0,72

1. Introdução

Para uma melhor idéia dos valores desperdiçados nestes resíduos, a partir da Figura 1 até a Figura 3 estão os gráficos referentes à variação média de preço dos metais cobre, níquel e zinco entre 1998 a 2005 [5].

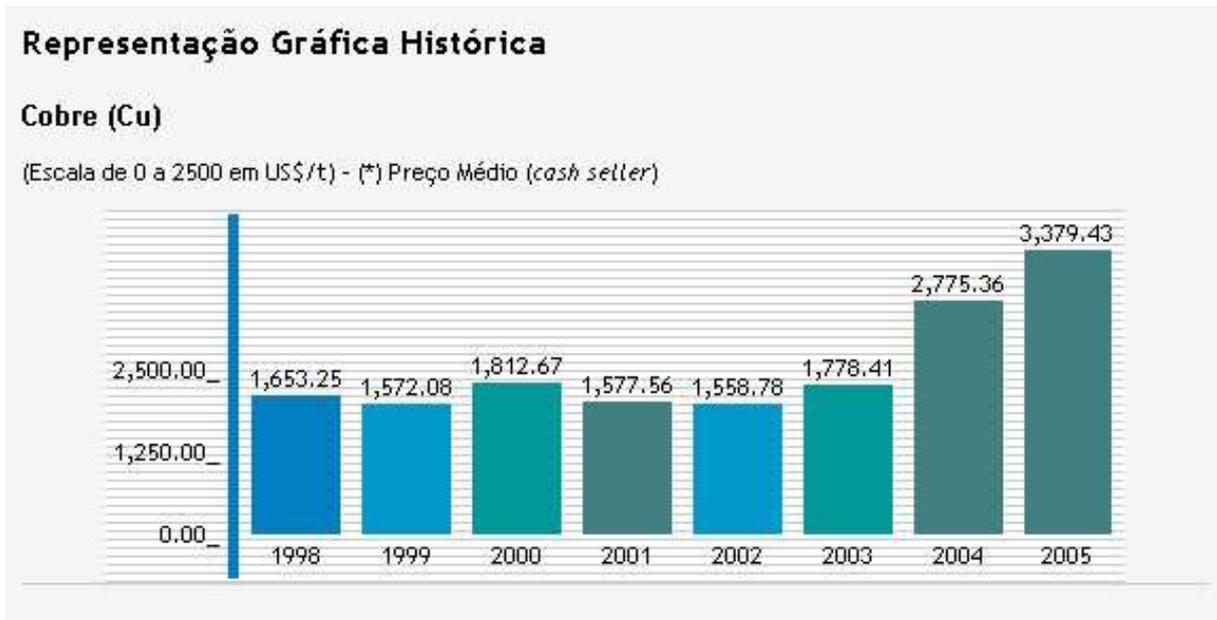


Figura 1: Variação da cotação média do cobre entre os anos de 1998 e 2005 [5].

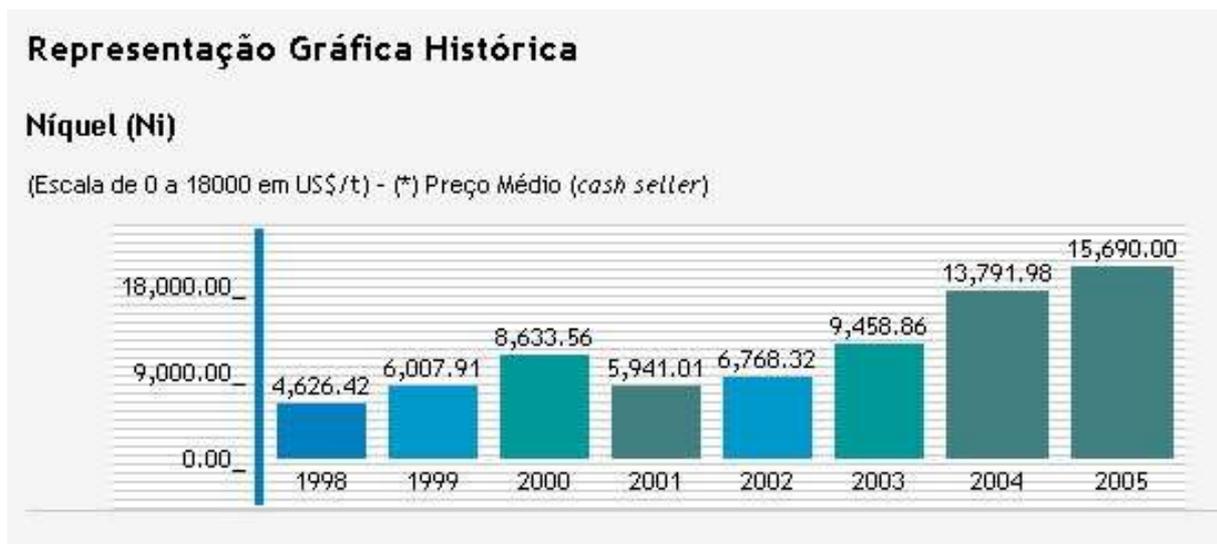


Figura 2: Variação da cotação média do níquel entre os anos de 1998 e 2005 [5].

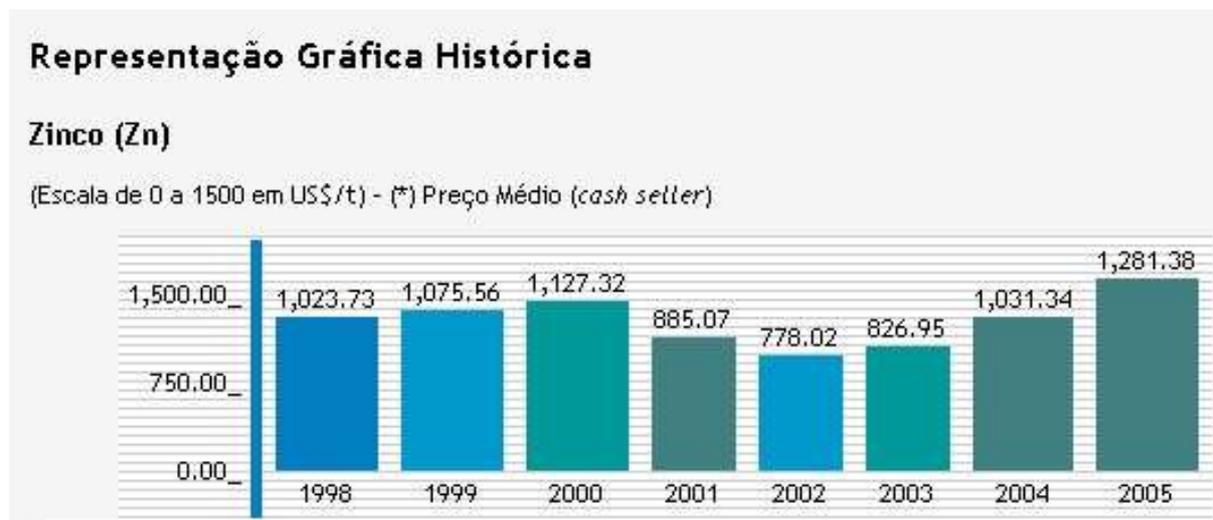


Figura 3: Variação da cotação média do zinco entre 1998 e 2005 [5].

Nota-se que o metal que apresenta maiores cotações é o níquel (Figura 2), alcançando mais de US\$ 15000 por tonelada, seguido por cobre (Figura 1), com quase US\$ 3500 e zinco (Figura 3), com valores próximos a US\$ 1300 em 2005. Portanto além de fortes argumentos ambientais são encontrados interesses econômicos na recuperação eficiente dos metais destes resíduos.

Neste trabalho utilizou-se ainda o rejeito piritoso (RP) que, como o próprio nome faz menção, é um material descartado do processo de extração de carvão mineral. Este material também apresenta problemas de caráter ambiental quando sob ação do tempo e que não podem ser ignorados.

2. Objetivos

Em função das considerações feitas na introdução, o objetivo principal deste trabalho é recuperar metais de interesse (cobre, zinco e níquel) de lodos galvânicos (LG), através da técnica de sulfatação e usando como agente sulfatante o rejeito piritoso (RP).

No lodo galvânico os metais cobre, zinco e níquel estão presentes principalmente na forma de óxidos hidratados ou hidróxidos. No processo de sulfatação, o lodo será misturado ao rejeito piritoso e esta mistura será tratada pirometalurgicamente em temperaturas até 700°C. Nesta etapa, o rejeito piritoso será termicamente oxidado e gerará uma atmosfera sulfatante no forno, permitindo a transformação dos óxidos metálicos em sulfatos solúveis em água.

Pretende-se, com este trabalho, encontrar as condições que permitam a sulfatação de cobre, zinco e níquel e que evitam a sulfatação de outros metais como ferro e cromo. Os sulfatos serão então tratados hidrometalurgicamente para a recuperação dos metais.

Como objetivos específicos são citados:

Avaliação da influência da razão entre as massas das matérias-primas (LG e RP) empregadas no processo pirometalúrgico;

Avaliação da temperatura e do tempo de patamar do processo pirometalúrgico;

Avaliação da emissão de enxofre e metais voláteis na etapa pirometalúrgica;

Avaliação da influência da granulometria das partículas na eficiência no processo;

Avaliação do teor de sólidos em polpa e tempo de lixiviação do produto pirometalúrgico;

Avaliação da concentração de impurezas (ferro e cromo) na solução após a lixiviação.

3. Revisão de Literatura

Nas próximas seções estão descritas citações de literatura pertinentes aos materiais e métodos empregados neste trabalho de pesquisa, bem como alternativas e rotas de processamento seguidas por diferentes pesquisadores.

3.1. Lodo galvânico

O termo “indústrias galvânicas”, apesar da origem da palavra galvanização estar relacionada intrinsecamente ao processo de deposição de zinco sobre ferro [6], seja ele por eletrodeposição ou deposição a quente, é generalizado a toda indústria que apresente, em alguma etapa de seu processo produtivo, atividade de deposição de finas camadas metálicas sobre substratos por meios químicos ou eletroquímicos. As finalidades desejáveis para tais aplicações de revestimentos metálicos são [1]:

- Proteção contra corrosão do substrato;
- Aprimoramento do aspecto decorativo;
- Recuperação de peças que sofreram desgaste e
- Melhoramento de propriedades físicas e/ou mecânicas (resistência ao desgaste, abrasão, condutividade elétrica, soldabilidade, entre outros).

Em relação ao método de aplicação do revestimento, podem ser citados eletrodeposição, deposição química e por deslocamento, imersão a quente entre outras.

Com a visualização do balanço de massa do processo, na Figura 4, é possível ter uma idéia geral dos requisitos necessários para que ocorra a deposição de revestimentos metálicos. No lado esquerdo encontram-se os insumos de entrada no processo e no lado direito há os subprodutos que representam as perdas do processo e, por fim, abaixo está representado o produto, que são as peças revestidas [7].

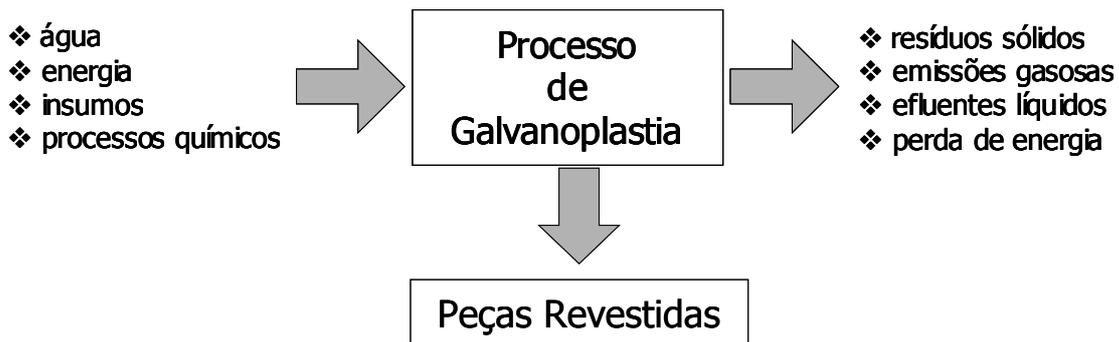


Figura 4: Fluxograma simplificado das operações do processo de galvanoplastia [7].

Alguns dos tipos de acabamentos aplicados por empresas deste ramo são: cromatização (deposição de cromatos), niquelagem (níquel), zincagem (zinco), estanhagem (estanho), cobreagem (cobre), cromagem (cromo), latonagem (cobre e níquel), douração (ouro), prata, paládio, estanho-chumbo e níquel-cromo. Os metais citados são escolhidos em função das propriedades que podem conferir ao revestimento, como proteção à corrosão, melhoria nas propriedades mecânicas, no aspecto decorativo, nas propriedades elétricas, etc.

Nas tabelas 2 e 3 estão as respectivas concentrações de banhos de níquel e cobre usualmente utilizados nas linhas de galvanoplastia. Nota-se a grande concentração de metais, atingindo valores de 400 a 450 g.L⁻¹, que é necessária para conferir qualidade ao revestimento. A literatura citada traz exemplos de concentração de metais, como 12 a 15 g.L⁻¹ de cianeto de ouro, 10 a 60 g.L⁻¹ de zinco, para zinco ácido e 100 a 400 g.L⁻¹ de cromo, para banhos de cromo ácido [1].

Tabela 2: Concentração usual de compostos de níquel em banhos de níquel [1].

Composto de Níquel	Composição do Eletrólito de Níquel (g.L⁻¹)		
	Níquel Watts	Sulfamato de Níquel	Banho semi-brilhante
Sulfato de Níquel	225 - 400	-	300
Sulfamato de Níquel	-	300 - 450	-
Cloreto de Níquel	30 - 60	0 - 30	35

Tabela 3: Concentração usual de compostos de cobre em banhos de cobre [1].

Composto de Cobre	Composição do Eletrólito de Cobre (g.L⁻¹)		
	Solução ácida convencional	Solução ácida convencional	Solução alcalina
Sulfato de Cobre	200 - 250	-	-
Fluorborato de Cobre	-	225 - 450	-
Cianeto de Cobre	-	-	15 - 127

Os efluentes líquidos deste tipo de indústria, que obrigatoriamente devem ser submetidos a um tratamento, podem ser vistos na Figura 5, sendo que o maior volume pertence ao descarte das águas de enxágüe das peças galvanizadas. Deve-se ressaltar que a etapa de enxágüe é de extrema importância para a qualidade do revestimento metálico, portanto não pode ser eliminada, entretanto há inúmeros métodos que visam a minimização do uso e do desperdício da água de enxágüe [7].

A descrição a respeito dos efluentes líquidos é válida, pois no tratamento convencional ou físico-químico destes é que se dá a geração do lodo galvânico. O tratamento físico-químico consiste em uma série de adições de reagentes químicos, que tem as funções de neutralização, oxidação ou redução, dependendo dos metais, compostos

metálicos ou complexos metálicos presentes, e por fim a sedimentação destes para que possa ocorrer o descarte da água em corpos receptores.

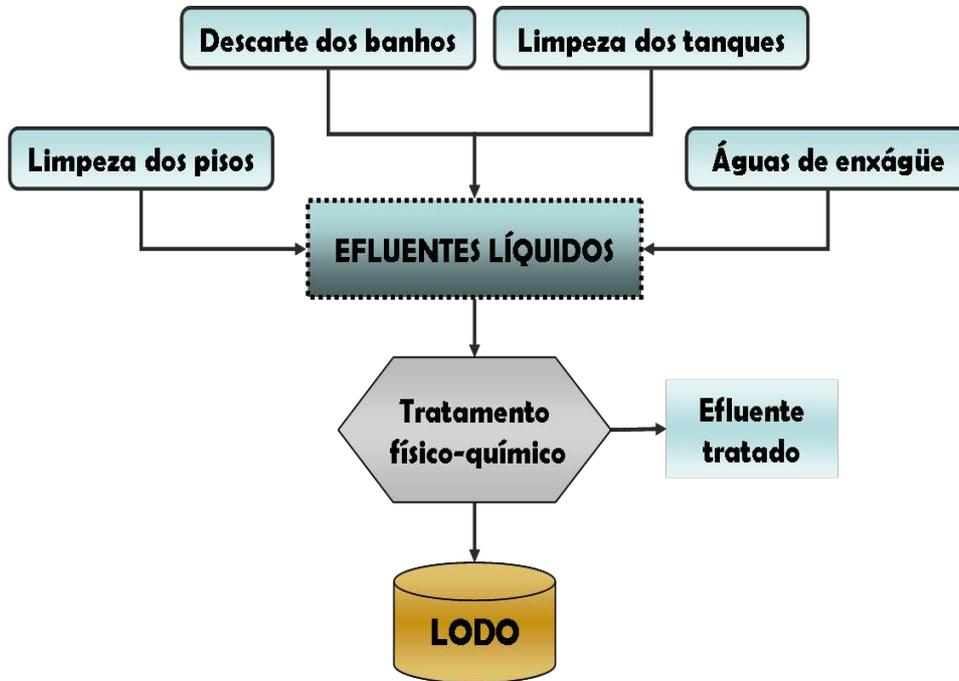


Figura 5: Origem dos efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia e posterior formação de lodo galvânico.

A Tabela 4 traz alguns padrões de emissão determinados pela Portaria 05/89 - SSMA [8] a serem seguidos pelas indústrias. Nota-se que a concentração máxima de lançamento para metais é de 10 mg.L^{-1} para o ferro. Outros metais, como cádmio e prata devem estar presentes em concentrações inferiores a $0,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Comparando os valores presentes na Tabela 4, com os apresentados nas Tabelas 2 e 3, conclui-se que para que um banho, por exemplo de cobre, seja descartado por excesso de impurezas ou contaminantes, e que para isso cumpra a portaria citada, deve-se reduzir a concentração dos metais de 200 g.L^{-1} até $0,0005 \text{ g.L}^{-1}$. Estes valores permitem imaginar a alta concentração de metais que resíduo galvânico apresentará.

Tabela 4: Padrões de emissões de alguns elementos presentes em indústrias galvânicas após tratamento dos efluentes [8].

<i>Parâmetro</i>	<i>Padrão de Emissão</i>
Temperatura	Inferior a 40°C
pH	Valores entre 6,0 e 8,5
Alumínio	Até 10 mg.L ⁻¹ de Al
Cobalto	Até 0,5 mg.L ⁻¹ de Co
Estanho	Até 4,0 mg.L ⁻¹ de Sn
Ferro	Até 10 mg.L ⁻¹ de Fe
Manganês	Até 2,0 mg.L ⁻¹ de Mn
Molibdênio	Até 0,5 mg.L ⁻¹ de Mo
Cádmio	Até 0,1 mg.L ⁻¹ de Cd
Chumbo	Até 0,5 mg.L ⁻¹ de Pb
Cianetos	Até 0,2 mg.L ⁻¹ de CN
Cobre	Até 0,5 mg.L ⁻¹ de Cu
Cromo Hexavalente	Até 0,1 mg.L ⁻¹ de Cr ⁺⁶
Cromo total	Até 0,5 mg.L ⁻¹ de Cr
Níquel	Até 1,0 mg.L ⁻¹ de Ni
Prata	Até 0,1 mg.L ⁻¹ de Ag
Zinco	Até 1,0 mg.L ⁻¹ de Zn

Atualmente há uma série de alternativas ao processo físico-químico para o tratamento de efluentes e estas técnicas, chamadas de tecnologias limpas, visam a redução da geração deste lodo através de medidas como: regeneração das águas de lavagem, reutilização de produtos químicos, minimização do arraste de água durante a etapa de lavagem, entre outras.

Mesmo com as citadas tecnologias limpas há ainda uma quantidade considerável de lodo sendo gerado. Pesquisas mostram que empresas de médio a grande porte produzem

em média de três a cinco toneladas mensais de lodo. Soma-se a este montante a quantidade de empresas que utilizam processos galvânicos no Estado do Rio Grande do Sul, que são mais de 500 [7].

A composição química do lodo galvânico apresenta compostos em diferentes formas, como: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de galvanoplastia (cromo, níquel, zinco, cádmio, estanho, chumbo, cobre, entre outros). Podem ainda estar presentes sais insolúveis de ferro ou alumínio quando são feitas decapagens desses substratos metálicos. Carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio costumam estar presentes quando a neutralização é realizada com CaO.

Materiais inertes como SiO₂, provenientes de silicatos alcalinos dos banhos de limpeza ou de contaminações do óxido hidratado de cálcio, utilizado para neutralização, bem como impurezas em geral, também são freqüentemente encontradas na composição dos lodos [7].

Por fim, encontram-se também complexos de metais com cianeto quando, durante a oxidação de cianeto com compostos clorados, se formarem complexos metálicos insolúveis e não oxidáveis, como por exemplo, ferrocianeto de zinco [7].

Na literatura é possível encontrar tabelas com a composição química percentual média de diversos lodos galvânicos. Um exemplo pode ser visto na Tabela 5 [9]. É a partir desta tabela que a maior dificuldade no tratamento destes resíduos fica evidenciada, já que este apresenta a composição química variada e falta de uniformidade no percentual de cada elemento presente. Portanto fica difícil segregá-los conforme o elemento químico predominante ou em função dos elementos presentes.

Tabela 5: Composição química percentual média de diversos lodos galvânicos [9]. Os símbolos n.d.1 e n.d.2 representam respectivamente <0,0001 e < 0,001.

	<i>Amostra (%)</i>									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C	0,76	0,6	0,698	0,55	0,47	0,39	0,5	0,46	0,38	0,47
Cd	0,34	0,07	0,002	0,001	n.d.1	0,001	n.d.1	n.d.1	n.d.1	0,008
Cr	2,1	0,5	0,353	0,925	0,33	7,61	5,4	0,47	5,9	1,1
Cu	0,75	0,9	0,42	7,8	12,1	1,3	0,12	0,59	4,3	2,7
Fe	3,8	2,7	0,37	5,7	16,0	10,4	4,3	25,8	5,0	29,4
K	0,10	0,2	0,07	0,15	0,23	0,12	0,13	0,09	0,08	0,07
Mn	0,25	1,4	0,014	0,06	0,11	0,03	0,05	0,22	0,32	0,44
Na	0,49	0,4	5,35	2,93	1,79	3,88	9,48	0,5	0,84	1,35
Ni	2,3	1,7	28,1	20,0	3,9	2,3	0,24	0,29	1,7	8,7
Pb	3,0	0,38	0,03	0,01	n.d.1	0,07	n.d.1	0,01	0,05	0,09
S	0,06	0,07	0,05	0,04	0,04	0,21	0,51	9,4	6,15	0,92
Sn	0,1	0,08	n.d.2	0,01	0,1	0,03	n.d.2	n.d.2	0,203	n.d.2
Zn	4,5	2,0	0,22	0,15	9,2	0,68	21,1	0,39	0,46	4,78
Cl ⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	4,24	<0,1	<0,1	2,21	1,98	4,32
PO ₄ ²⁻	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	2,6	3,1	5,0
Al ₂ O ₃	11,6	11,6	0,8	0,2	0,3	0,4	0,7	0,2	0,1	0,4
CaO	16,7	24,3	2,9	2,9	4,4	2,4	1,0	14,0	18,5	3,8
SiO ₂	3,3	17,3	1,2	11,5	6,5	14,2	4,9	1,2	2,2	3,2

Recentemente Magalhães et al [10] publicaram um estudo a respeito da caracterização física e química de lodos. Em seu trabalho ele coletou lodos galvânicos em diversos distritos de Portugal. Em função das caracterizações químicas ele separou os quase 40 resíduos estudados em cinco grupos:

- Grupo I: lodos normalmente processados com FeCl_2 , caracterizados por grande concentração de ferro (~40%) e também de zinco (~11%).
- Grupo II: lodos oriundos de deposição de zinco. Apresentam a maior concentração de zinco (~28%).
- Grupo III: estes lodos são formados por processos de anodização de alumínio. Sua composição é bem definida pelas concentrações de alumínio e cálcio, que são claramente contrastantes com o grupo remanescente.
- Grupo IV: resíduos gerados por processo múltiplos, ou operações de eletrodeposição múltipla. A composição química é bastante heterogênea.
- Grupo V: este grupo envolve lodos gerados a partir de eletrodeposição de cromo decorativo. Em geral, depósitos de níquel precedem a deposição de cromo, então como consequência, o teor de níquel é normalmente alto.

Após a sedimentação, no processo físico-químico, o lodo apresenta uma quantidade considerável de água livre que pode ser reduzida por uma série de técnicas, como filtro prensa, leitos de secagem e calcinador. A técnica mais utilizada é a primeira e reduz em até 80% do volume original de lodo. Mesmo assim, é usual ainda apresentar entre 60 e 75% de umidade em sua composição [10].

Para dar uma noção mais realista do problema que estes lodos representam quando dispostos de maneira inadequada, abaixo estão listados alguns metais presentes e os danos causados por eles [11], [12].

Cádmio: este metal tem grande afinidade com proteínas, o que dificulta a absorção e a excreção destas pelos animais mamíferos. Pode causar edemas pulmonares ou intoxicação aguda do trato gastrointestinal. Os efeitos crônicos são severos, por exemplo, os rins sofrem danos irreversíveis quando a concentração de cádmio atinge 200

microgramas por grama de tecido renal. Eventualmente afetará o metabolismo do fósforo e cálcio, promovendo osteoporose. Cádmio é ainda considerado como cancerígeno, contudo não muito potente.

Estanho: Trata-se de um elemento químico essencial para o homem. Ele faz parte do hormônio gastrina, o qual é liberado do estômago na corrente sanguínea. Na sua ausência há prejuízos na digestão e crescimento.

Chumbo: metal tóxico cumulativo. Uma intoxicação crônica por este metal pode levar a uma doença denominada saturnismo, que ocorre, na maioria das vezes, em trabalhadores expostos ocupacionalmente. Outros sintomas de uma exposição crônica ao chumbo, quando o efeito ocorre no sistema nervoso central, são: tontura, irritabilidade, dor de cabeça, perda de memória, entre outros. Quando o efeito ocorre no sistema periférico o sintoma é a deficiência dos músculos extensores. A toxicidade do chumbo, quando aguda, é caracterizada por sede intensa, sabor metálico, inflamação gastro-intestinal, vômitos e diarréias.

Cobre: No ser humano adulto, este metal encontra-se, em média, em 100mg, e faz parte de diversas enzimas. Contudo, é altamente tóxico a microorganismos (sulfato de cobre e óxido de cobre Cu_2O são usados como pesticidas), e humanos que são expostos a excessivo cobre em sua dieta irão inicialmente notá-lo pelo efeito na flora bacterial do intestino. A ingestão de doses excessivamente altas pode acarretar irritação e corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão.

Cromo: este metal é necessário para a biosíntese do fator de tolerância a glicose e a ausência total de cromo no organismo humano leva a diabetes. Junto com cobalto e molibdênio, são os metais necessários em menor concentração. Um adulto contém aproximadamente 5mg de cromo, o que resulta em torno de 600000 átomos por célula.

Enquanto o estado de oxidação trivalente é parcamente coletado pelas células, os ânions cromato (+6) são prontamente transportados por fosfatos e sulfatos Além disso, a toxicidade está intimamente ligada ao maior estado de oxidação. Cromo hexavalente é tóxico a todos organismos, microorganismos, plantas e peixes.

Em homens, apresenta-se como potente alergênico, causando hipersensibilidade, o que resulta em eczemas. Também é considerado cancerígeno e como outros metais, este íon pode se ligar a proteínas e DNA.

Níquel: doses elevadas de níquel podem causar dermatites nos indivíduos mais sensíveis e afetar nervos cardíacos e respiratórios.

Zinco: por ser um elemento essencial para o ser humano, só se torna prejudicial à saúde quando ingerido em concentrações muito altas, o que é extremamente raro. Neste caso, pode acumular-se em outros tecidos do organismo humano; isso só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas.

A Associação Brasileira de Tratamento de Superfície (ABTS) [13] admite que a eliminação do lodo galvânico constitui-se atualmente num dos maiores problemas a serem resolvidos, uma vez que não podem ser simplesmente levados ao solo sob perigo de vir a contaminar lençóis de água subterrâneos .

O armazenamento destes lodos, classificados como perigosos pela NBR10004 [14], deve ser controlado e é feito em centrais de resíduos sólidos, aterros industriais ou ainda nas próprias empresas geradoras do lodo [7].

3.2. Rejeito piritoso

A lavra de carvão no Brasil vem sendo desenvolvida essencialmente nos estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina, responsáveis pela maior parte da produção e detentores de 99.4% das reservas de carvão nacional [15]. A exploração das reservas da bacia carbonífera de Santa Catarina é geralmente citada como a atividade de maior impacto ambiental na Região Sul catarinense.

No entanto, a grande vilã, que confere abrangência regional aos problemas gerados pela mineração, e que justifica a designação da bacia carbonífera como “Área crítica brasileira, em termos de recuperação ambiental” é a Pirita (FeS_2) [16].

Abaixo estão reproduzidas algumas passagens do texto “A região sul do Estado de Santa Catarina” [17] e que revelam os problemas associados à atividade da mineração de carvão e os efeitos ambientais do rejeito piritoso.

“Os locais destinados à disposição final dos rejeitos da mineração, que representam cerca de 70% do carvão catarinense, ocupavam já em 1979 uma área de 1600 hectares, provocando a redução de terras para atividade agro-pastoris e para expansão urbana.

Esses rejeitos contendo pirita, em contato com a água e o oxigênio, liberam ao meio ambiente gases sulfurosos, compostos de ferro e ácido sulfúrico, causando degradação em extensas áreas urbanas e rurais. Esse fato reveste-se de importância, pois até a exaustão das reservas medidas (1,5 bilhões de toneladas de carvão) poderão ser gerados, caso o modelo atual de utilização do carvão seja mantido, em torno de 187,5 milhões de m^3 de rejeito (cerca de 50% do minério bruto é constituído pelo rejeito). Esse rejeito, se disposto em pilhas de 15 m de altura, padrão atual de disposição do rejeito, ocupará uma área estimada em 1250 ha.

Além disso, ao contrário da maioria das indústrias, o fechamento das minas não encerra o processo poluidor, que continua enquanto e onde houver material piritoso exposto à oxidação, durante décadas. Além do impacto causado ao meio físico, as emissões de gases tóxicos e de material particulado causam graves danos à saúde humana “.

A pirita apresenta cor “amarelo-cobreada”, e é também conhecida como ouro de tolo por sua semelhança ao metal mais nobre.

Trata-se de uma importante fonte de enxofre e, a partir do rejeito piritoso, produz-se o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico, elemento fundamental na produção de fertilizantes no país.

3.3. Classificação de Resíduos Sólidos

São considerados resíduos sólidos industriais os resíduos em estado sólido e semi-sólido que resultam da atividade industrial, incluindo-se os lodos provenientes das estações de tratamento de águas residuárias, aqueles gerados em equipamento de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos d'água, ou exijam para isto, soluções economicamente inviáveis, em face da melhor tecnologia disponível.

A norma NBR10004 – Resíduos Sólidos – Classificação [14] classifica os resíduos quanto aos seus riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, indicando quais resíduos devem ter manuseio e destinação mais rigidamente controlados. Segundo esta mesma norma os resíduos são agrupados em duas classes.

Resíduo Classe I - Perigosos

São classificados como resíduos classe I ou perigosos os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento na mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada. Abaixo estão descritas as características específicas citadas acima.

Inflamabilidade: um resíduo será caracterizado como inflamável se uma amostra representativa dele obtida, apresentar qualquer uma das seguintes propriedades:

- ser líquida e ter ponto de fulgor inferior a 60 °C, excetuando-se as soluções aquosas com menos de 24% de álcool em volume
- não ser líquida e ser capaz de, sob condições de temperatura e pressão de 25°C e 1 atm, produzir fogo por fricção, absorção de umidade ou por alterações químicas espontâneas, dificultando a extinção do fogo
- ser um oxidante definido como substância que pode liberar oxigênio e, como resultado, estimular a combustão e aumentar a intensidade do fogo em outro material

Corrosividade: um resíduo é caracterizado como corrosivo se apresentar uma das seguintes propriedades :

- ser aquosa e apresentar pH inferior ou igual a 2, ou superior ou igual a 12,5
- ser líquida e corroer o aço (SAE 1020) a uma razão maior que 6,35 mm ao ano, a uma temperatura de 55 °C

Reatividade: um resíduo é caracterizado como reativo se apresentar uma das seguintes propriedades:

- ser normalmente instável e reagir de forma violenta e imediata, sem detonar
- reagir violentamente com a água
- formar misturas potencialmente explosivas com a água
- gerar gases, vapores e fumos tóxicos em quantidades suficientes para provocar danos a saúde ou ao meio ambiente, quando misturados com a água
- possuir em sua constituição ânions, cianeto ou sulfeto
- ser capaz de produzir reação explosiva ou detonante sob a ação de forte estímulo, ação catalítica ou da temperatura em ambientes confinados
- ser capaz de produzir, prontamente, reação ou decomposição detonante ou explosiva a 25 °C a 1 atm

Toxicidade: um resíduo é caracterizado como tóxico se apresentar uma das seguintes propriedades:

- possuir quando testada, uma $DL50 < 50 \text{ mg.Kg}^{-1}$ ou $CL50 < 2 \text{ mg.L}^{-1}$ ou uma $DL50 < 200 \text{ mg.Kg}^{-1}$.
- quando o extrato obtido desta amostra, obtido segundo NBR 10005 - Lixiviação de resíduos [18], contiver qualquer um dos contaminantes em concentrações superiores aos limites máximos recomendados pela legislação ambiental.

Patogenicidade: um resíduo é caracterizado como patogênico se contiver microorganismos ou se suas toxinas forem capaz de produzir doenças.

Há duas listagens na norma 10004 que fornecem uma relação de resíduos sólidos industriais reconhecidamente perigosos onde consta o lodo galvânico classificado como resíduo do tipo F006. Portanto, para ser descartado, deve ser encaminhado a um aterro de

resíduos industriais classe I. O rejeito piritoso não está listado nesta norma mas apresenta a propriedade de corrosividade quando em contato com água, tornando-o perigoso.

Os resíduos que submetidos ao teste de lixiviação, conforme Norma Brasileira NBR10005 [18], apresentarem teores de poluentes no extrato lixiviado em concentração superior aos padrões constantes do Anexo F – Concentração - Limite máximo no extrato obtido no ensaio de lixiviação, são caracterizados como perigosos.

Os valores padronizados nessa listagem referem-se exclusivamente a alguns metais pesados e pesticidas.

Resíduos Classe II

Classe IIA - Não Inertes

São classificados como Classe IIA ou resíduos não inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I – perigosos ou na Classe IIB – Inertes.

Estes resíduos podem ter como propriedades como combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos Classe IIB – Inertes

São classificados como Classe IIB ou resíduos inertes os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR10006 [19]) não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados, em concentrações superiores aos padrões definidos no Anexo G – Padrões para o ensaio de solubilização.

Como exemplos destes materiais, pode-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

Como ficou demonstrado, os resíduos são classificados em função de suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas e com base na identificação de contaminantes presentes em sua massa. Contudo, essa identificação é bastante complexa em inúmeros casos, em face das limitações existentes nos laboratórios nacionais.

3.4. Métodos de processamento de resíduos

Embora o custo de processamento de resíduos Classe I normalmente ser superior ao simples armazenamento em aterros [20], muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de reciclar metais a partir do lodo galvânico. Estas fazem uso dos conhecimentos de metalurgia extrativa e de etapas de concentração de minérios.

3.4.1. Cominuição

Cominuição trata-se do processo mecânico de redução de tamanho das matérias-primas através de ação mecânica, que pode ser através de pressão, impacto, abrasão ou corte das partículas.

Há processos de cominuição que operam com polpas e a seco. O primeiro apresenta a vantagem de diminuir o arraste de partículas de menor granulometria com o ar e minimiza a possibilidade de inalação de pós finos pelos operadores, além de consumir menos energia e a moagem ser mais efetiva. O ponto negativo deste processo é que o desgaste dos moinhos é maior em relação ao processo de cominuição a seco e há possibilidade de ocorrer reações dos sólidos com o líquido utilizado.

Os equipamentos normalmente são nomeados em função do elemento utilizado para a cominuição. Podem ser citados moinhos de faca, de martelo, moinho de mandíbulas, moinho vibratório e moinho de bolas.

No moinho de bolas, empregado para a cominuição dos materiais utilizados neste trabalho, o meio de moagem produz impacto e cisalhamento. As principais variáveis de operação são tamanho e velocidade do moinho, tamanho do meio de moagem com relação ao material de alimentação, características físicas do meio de moagem (dureza, densidade, ductilidade). O tamanho típico de partículas obtido por moinhos de bolas a seco é abaixo da malha 200 ou 325 ABNT [21].

O tamanho final das partículas é extremamente relevante na eficiência de processos que dependem de grandes áreas superficiais para que ocorram as reações desejadas. Porém, partículas muito finas apresentam dificuldade de manuseio e de filtragem, podendo haver perdas significantes da massa inicial.

Em processos de extração primária, esta etapa consome grande percentual de energia do processo. Quanto maior é o tempo de residência menor será o diâmetro médio das partículas, mas deve-se levar em conta que o gasto energético torna inviável a cominuição por longos períodos de tempo [22].

3.4.2. Pirometalurgia

As técnicas pirometalúrgicas fazem uso de temperaturas elevadas para o processamento de minérios e, segundo Hayes [22] há principalmente três razões para tal:

1) A relativa estabilidade dos metais e seus compostos muda consideravelmente com a temperatura, permitindo que mudanças químicas e estruturais sejam alcançadas em várias fases presentes no sistema;

2) A velocidade do transporte de massa e das reações químicas crescem com o aumento da energia térmica, permitindo que as mudanças ocorram em menor espaço de tempo;

3) O processamento de fases líquidas e gasosas, as quais são possíveis a altas temperaturas, não somente permite que reações sejam levadas a taxas mais rápidas, mas também permite a separação das fases com certa facilidade.

Em relação ao tratamento de matérias-primas secundárias, os processo pirometalúrgicos apresentam poucas restrições quanto à composição química e têm sido mais empregados do que os processo hidrometalúrgicos.

Segundo Kox et al [23], as principais etapas do tratamento pirometalúrgico de lodos contendo metais e com a ausência de haletos ou halogênios, são:

- **Evaporação** da água residual;
- **Decomposição** de hidróxidos e sais para formar os óxidos e gases correspondentes. Hidróxidos e carbonatos decompõem-se em temperaturas de 100°C a 300°C para formar vapor de água e CO₂. Sulfatos normalmente decompõem-se em temperaturas maiores (600 a 900°C), liberando SO₂;
- **Sinterização**. Ocorre aproximadamente a 66% da temperatura de fusão do composto.
- **Fusão dos óxidos metálicos**. Este processo tem lugar apenas em temperaturas superiores a 2000°C. Somente poucos óxidos (PbO, CuO) irão, quando aquecidos separadamente, fundir em temperaturas praticáveis. No caso de misturas, a temperatura de fusão pode ser menor do que a temperatura individual de cada componente somente se houver a formação de pontos de composição eutética. Na presença de agentes redutores, como carbono, haverá a formação de cargas metálicas em temperaturas mais baixas.

- **Volatilização** de óxidos metálicos, como Cr_2O_3 , ZnO , NiO e CuO , através de volatilização ou sublimação, que somente acontecerão em temperatura muito altas.

Na presença de haletos ou halogênios, como cloretos, a volatilização é extremamente relevante. A maioria dos cloretos metálicos irão vaporizar ou sublimar em temperaturas entre 700°C e 1300°C

Após as etapas de secagem e decomposição, obtém-se redução volumétrica do lodo em até 60%.

Diversos processos pirometalúrgicos visando à reciclagem de metais ou inertização de compostos perigosos têm sido aplicados com lodos galvânicos. Já estão sendo praticados, em escala piloto ou industrial, processos de fundição de lodos em fornos elétricos, rotatórios, fornos a plasma, entre outros [24], [25], [26] e [27]. Os objetivos deste tratamento é de inertização e reciclagem de metais que volatilizam em temperaturas mais baixas, como zinco, ou a produção de ligas por redução dos óxidos em atmosfera redutoras.

O grande fator restritivo destes processos é a composição química das ligas formadas, uma vez que, como foi visto acima, o lodo galvânico é composto de uma mistura de metais, o que pode resultar em um produto sem valor ao mercado, como por exemplo ligas ferrosas com alto teor de cobre.

Um estudo termodinâmico da reação de óxidos metálicos com os gases SO_2 , O_2 e Cl_2 , para separar metais de interesse dos constituintes da ganga, como SiO_2 e Al_2O_3 , foi publicado por Rajmohan et al [28]. Neste estudo, óxidos metálicos são transformados em cloretos metálicos, que apresentam baixo ponto de volatilização. Após a volatilização, estes cloretos podem ser recuperados por condensação.

Há uma ressalva a ser feita quando lodos contendo cromo forem apenas submetidos a calcinação em temperaturas iguais ou superiores a 550°C , pois quando este metal entra em contato com atmosfera oxidante ele torna-se hexavalente [9], portanto solúvel em água

e prejudicial a saúde. Apte et al [29] também observaram a oxidação térmica do cromo, presente em lodos de curtume.

Uma alternativa extremamente viável é a produção de monolodos, que são lodos compostos em sua maior parte por um único metal, o que evita o problema principal que é a separação dos metais. A grande mudança a ser procedida é estabelecer uma linha de tratamento dos efluentes isolada para cada uma das linhas de deposição de cada metal. Desta maneira serão produzidos lodos unicamente com, por exemplo, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$, para a banhos com níquel e cobre respectivamente, que poderão facilmente ser tratados por processo hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, dependendo do produto final desejado [7].

Há ainda o tratamento pirometalúrgico que visa inertizar os resíduos. Esta estabilização consiste em um estágio de pré-tratamento através do qual os constituintes perigosos de um resíduo são transformados e mantidos nas suas formas menos solúveis ou menos tóxicas. Tais transformações se dão por meio de reações químicas que fixam elementos ou compostos tóxicos em polímeros impermeáveis (macroencapsulamento) ou em cristais estáveis (microencapsulamento) [30].

Ainda, segundo Rocca et al [30], os processos de estabilização e solidificação podem ser divididos em:

- processos à base de cimento;
- processos à base de cal e materiais pozolânicos (não incluindo cimento);
- processos à base de cimento e materiais pozolânicos;
- técnicas à base de polímeros;
- técnicas à base de polímeros orgânicos;
- técnicas à base de encapsulamento artificial;

- técnicas de autossolidificação;
- técnicas de transformação em vidro, produção de materiais sintéticos ou cerâmicos.

Em um exemplo de microencapsulamento, proposto por Bednarik et al [31], o resíduo sólido e seco é aquecido e disperso no polímero escolhido. A mistura então é resfriada e solidificada. No final do processo, o resíduo fica recoberto com uma camada sólida impermeável, como asfalto.

Com relação ao microencapsulamento, os contaminantes são cominuídos e adsorvidos nos poros da matriz. Têm sido muito pesquisado o encapsulamento de lodos de qualquer origem em cimento [32], [33], [34] e [35], ou seja, a mistura de pequenas porções de lodo durante o processo de fabricação do clínquer em indústrias cimenteiras. Há também estudos para vitrificação de lodos galvânicos [36], ou seja, encapsulamento com sílica e feldspato. Há também a utilização de outras matrizes, como carbonato de cálcio [37], silicato, sulfoaluminato e sulfato de cálcio [38] e ainda argila [39] e [40].

Os objetivos dos processos de encapsulamento são de reduzir a solubilidade e mobilidade dos contaminantes, facilitar o manuseio através da mudança física do lodo, diminuir a área efetiva exposta, mantendo a efetividade em curta e média duração. Desta forma, os constituintes dos resíduos ficam aprisionados na forma de sólidos monolíticos estáveis.

Os pontos negativos apresentados por processos pirometalúrgicos estão principalmente relacionados com os custos envolvidos nas instalações e também custos energéticos. Há ainda a necessidade de tratamento das emissões gasosas.

Por definição, um poluente do ar ou contaminante é uma substância no ar a qual pode, se em alta concentração, prejudicar a saúde humana ou o meio ambiente [41]. Na categoria de poluente podem ser inclusos quase toda composição de matéria, natural ou

artificial, capaz de ser transportado pelo ar. Podem apresentar a forma de partículas sólidas, gotas de líquidos, gases ou combinações destes.

Os poluentes mais comuns, emitidos a partir de várias fontes, podem ser divididos em [41]:

1. **materiais particulados, incluindo metais:** definidos como materiais sólidos ou líquidos finamente divididos e carregados pelo ar, com diâmetro aerodinâmico menor do que 100 μm . Alguns exemplos são metais traço, fumaça, pós, etc. Certos metais em compostos presentes nas cargas de fornos pirometalúrgicos vaporizam ou sublimam e posteriormente sofrem condensação. Os constituintes mais comuns que apresentam estas características são H_2O , As_2O_3 , Sb_2O_3 , SnO_2 , ZnO , PbO , Te , TeO , CuO , Au , Ag , PbSO_4 e H_2SO_4 (este último formado através da combinação de SO_3 e H_2O). As partículas formadas comportam-se como colóides, isto é, partículas tão pequenas que não irão sofrer ação gravitacional e também não serão retidas em filtros.
2. **gases orgânicos:** as emissões mais importantes neste quesito são:
 - ◆ Hidrocarbonetos oxigenados (aldeídos, cetonas, alcoois e ácidos);
 - ◆ Hidrocarbonetos halogenados (tetracloroeto de carbono, percloroetileno, etc.);
 - ◆ Olefinas ou hidrocarbonetos insaturados;
 - ◆ Aromáticos (benzeno, tolueno, xileno, etc.) e
 - ◆ Dioxinas e furanos
3. **gases inorgânicos:** normalmente incluem vapor d'água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e óxidos de enxofre.

Obviamente a concentração relativa dos vários gases dependerá da origem destes. O gás N_2 é o mais abundante deles, variando entre 60 a 87 por cento do volume. CO_2 varia

de 3 a 5 por cento quando usa-se matéria prima pirítica a 12 a 15 por cento em fornos de redução. O gás CO é importante na metalurgia do ferro e zinco, quando atinge valores de 20 a 30 por cento do volume total dos gases [42].

O dióxido de carbono tem a propriedade de absorver fortemente energia no comprimento de onda referente ao infravermelho e portanto este gás é eleito como maior contribuinte para o aquecimento global, com menor contribuição dos hidrocarbonetos e NO_x. A chuva ácida, definida como chuva com pH inferior a 5,0, é causada pelos gases contendo enxofre e também por NO_x, quando combinados com água na atmosfera [43].

Antes das emissões serem dispersadas na atmosfera, elas devem ser submetidas a certos tratamentos devido às seguintes razões:

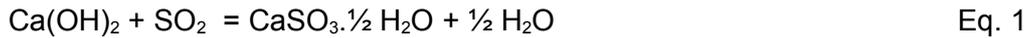
- O calor inerente aos gases quentes deve ser utilizado;
- O poder calorífico dos gases combustíveis deve ser aproveitado;
- Material suspenso nas emissões deve ser removido e
- Alguns gases (notavelmente SO₂) devem ser removidos.

O componente mais prejudicial a saúde dos citados acima é o SO₂. Os métodos sugeridos para a remoção deste gás são:

- Processo de lavagem não-regenerável em meio úmido;
- Processo de lavagem regenerável em meio úmido e
- Processo de lavagem em meio seco.

O primeiro passo é remover SO₂ através da conversão a ácido sulfúrico, enxofre elementar ou SO₂ líquido. O mais comum dos três citados é através da produção de ácido sulfúrico.

A maior parte do enxofre pode ser recuperada como ácido sulfúrico e os gases residuais podem ser removidos através da reação com hidróxido de cálcio em torres de absorção.



Por sua vez, o produto da reação pode ser convertido a gipsita, segundo a reação abaixo, que é de grande valor na indústria cimenteira [44].



Por este método o teor de SO_2 pode ser reduzido a poucas partes por milhão [43]. Entretanto, a quantidade de ácido produzido por este método de tratamento de gases é relevante e preocupante se não há mercado consumidor deste produto. No caso da extração do cobre a partir de seu sulfeto, para cada tonelada de cobre extraída são produzidos 3 toneladas de ácido sulfúrico [45]. Se for considerada a extração de cobre a partir de calcopirita (CuFeS_2), para cada tonelada de cobre produzida, são geradas duas toneladas de dióxido de enxofre [46].

A recuperação de pós e colóides das emissões gasosas é desejada por duas razões: economizar materiais que seriam perdidos e remover substâncias nocivas. As maneiras da recuperação destes componentes das emissões são [41]:

- Resfriamento das emissões. Esta etapa promove a condensação e também diminui a velocidade do fluxo, desta forma diminui o poder de carregamento de partículas.

- Câmara de precipitação gravitacional: muito utilizada para remover particulados de fluxos gasosos e aquosos. Apresenta simples construção, baixo custo inicial e manutenção. Trata-se de uma câmara de expansão na qual a velocidade da partícula é reduzida, permitindo a sedimentação das partículas. Estas são recolhidas no fundo da câmara.
- Ciclones: este tipo de equipamento tem a mesma função das câmaras acima, mas com refinamentos para aumentar a eficiência do sistema. Normalmente são utilizados como pré-tratamento dos gases.
- Precipitadores eletrostáticos: é o dispositivo de maior eficiência na remoção de particulados. Em geral, um precipitador eletrostático é composto de quatro componentes principais:
 - ◆ Eletrodos de descarga;
 - ◆ Eletrodos coletores
 - ◆ Batedores
 - ◆ Funis

Os eletrodos de descargas servem para ionizar o gás e criar um campo elétrico. O eletrodo coletor consiste em um tubo ou placas planas que são opostamente carregados (em relação ao eletrodo de descarga) e a superfície onde as partículas carregadas são coletadas. Os batedores são dispositivos para impor vibrações ou choques para deslocar o pó depositado nos eletrodos. Por fim os funis são usados para remover as partículas acumuladas no fundo do precipitador.

- Filtros: é a técnica mais comum usada para coletar particulados. Os mecanismos mais influentes na remoção são:
 - ◆ Impacto: as partículas no fluxo de gás têm inércia muito grande para seguir as linhas de fluxo ao redor das fibras do filtro e são impactadas na superfície destas.

- ◆ Intercepção direta: neste caso, as partículas apresentam menos inércia e parcamente seguem as linhas de fluxo ao redor das fibras. Se a distância entre o centro da partícula até a superfície da fibra for menor do que o raio da partícula, esta irá colidir com a fibra e ser interceptada.
- ◆ Difusão: pequenas partículas são afetadas por colisões em nível molecular. Partículas com menos de 0,1 μm de diâmetro aerodinâmico apresentam movimento individual aleatório. Isso significa que não seguem necessariamente as linhas de fluxo. As partículas apresentam também diferente velocidade e em algum ponto podem entrar em contato com as fibras, sendo então coletadas.

Impacto e intercepção direta são responsáveis por 99% da coleta de material particulado com diâmetro aerodinâmico maior do que 1 μm .

3.4.3. Hidrometalurgia

Processos hidrometalúrgicos são aplicados na produção de metais e/ou compostos, através de reações que ocorrem em água ou solventes orgânicos. Até o ano de 1950, práticas hidrometalúrgicas comerciais estavam confinadas à recuperação de relativamente poucos metais, mas a partir de tal data a situação mudou dramaticamente. O fator que contribuiu para tal foi o crescimento da indústria ligada ao urânio, o aceite do processo de extração por solvente em larga escala, o desenvolvimento de técnicas de lixiviação e redução em temperaturas de até 240°C, a moderadas pressões, e também a demanda por numerosos metais menos comuns [47].

Processos hidrometalúrgicos são, a priori, adequados para o tratamento de lodos galvânicos devido à grande quantidade de água presente inicialmente nestes resíduos, o que evitaria o custo associado ao processo de secagem [7]. Entretanto seriam necessárias

várias etapas para a separação dos metais desejados e a cada uma destas etapas seria acarretada a formação de novos efluentes líquidos e conseqüentemente novos lodos.

O governo alemão, em conjunto com a UNIDO, órgão da ONU responsável pelo desenvolvimento industrial, publicou um documento técnico apresentando dois processos hidrometalúrgicos voltados ao tratamento de lodos contendo metais, que são os processos nomeados como “MAR” (*metal acid recovery*) e “Goldschmidt” [48]. Estes processos fazem uso de diversas etapas de lixiviação e separação por filtração ou através de outras técnicas mais complexas, como resinas de troca iônica, para proceder com a recuperação dos metais.

Até o momento estes dois diferentes processos somente foram testados em escala de bancada e plantas piloto. A comercialização efetiva não foi possível ainda devido à falta de efetividade operacional e eficiência econômica.

Processo MAR

O objetivo deste processo é separar os metais não ferrosos de metais como ferro e cromo em lodos provenientes do processo de neutralização. A Figura 6 demonstra um fluxograma simplificado do processo.

No primeiro passo de lixiviação, aproximadamente 80% dos metais contidos no resíduo são dissolvidos por carbonato de amônio. Um processo de pós-lixiviação com ácido sulfúrico aumenta o rendimento em até 98%.

Ferro e cromo permanecem como hidróxidos no resíduo das lixiviações. A solução combinada de ambas lixiviações é submetida à extração por solventes, onde cobre e níquel são separados. A solução residual de carbonato de zinco é decomposta térmicamente, recuperando carbonato de zinco puro, removendo amônia e CO₂, que são reutilizados na etapa inicial de lixiviação. A extração de cobre e níquel é seletiva através do controle de pH

com ácido sulfúrico, então remove-se sulfato de níquel por cristalização e cobre metálico é recuperado por eletro-obtenção.

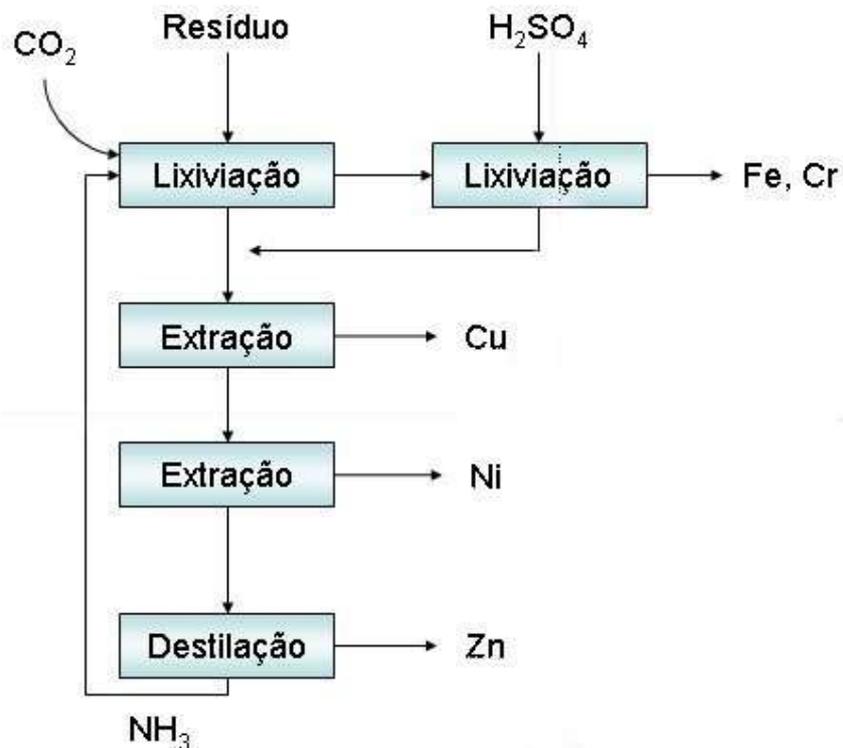


Figura 6: Processo MAR (metal acid recovery) de recuperação de metais em resíduos industriais [48].

Processo Goldschmidt

Este processo apresenta maior complexidade e também maiores investimentos em equipamentos, como autoclaves para o processo de lixiviação sob pressão. A Figura 7 traz um fluxograma deste processo.

Depois de ser feita uma suspensão com NaOH , o lodo é lixiviado com oxigênio a uma pressão de 20 bar e temperatura de 200°C . Como resultado deste processo inicial, têm-se uma solução de aluminato e cromato de sódio, a qual é filtrada e o resíduo é lixiviado com ácido sulfúrico a um pH igual a 0,5 e temperatura de 90°C .

O ferro dissolvido é precipitado como jarosita através de ajustes no pH. Subseqüentemente, ocorre a extração do cobre com solvente orgânico LIX (nome comercial), seguido por recuperação de sais de sulfato de cobre por processo de cristalização.

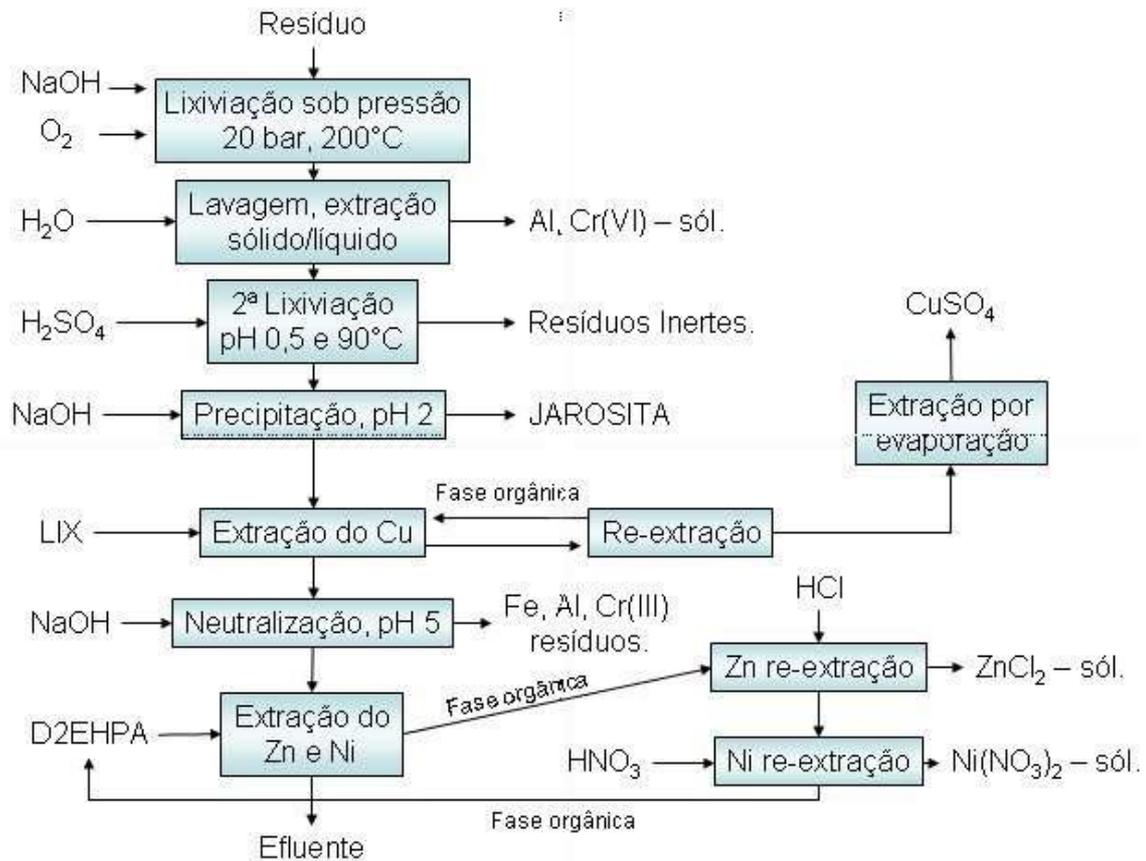


Figura 7: Processo Goldschmidt de extração de metais em resíduos industriais [48].

A partir da solução livre de cobre, os elementos Fe, Cr e Al remanescentes são removidos por neutralização com NaOH. Finalmente a separação do zinco e níquel é efetuada, com extração por solvente orgânico D2EHPA.

Após este passo, soluções de $ZnCl_2$ e $Ni(NO_3)_2$ são produzidas através da re-extração seletiva com HCl e HNO_3 .

Na literatura encontram-se publicadas outras rotas de processamento utilizando lixiviação dos resíduos metálicos. Park [49], Vegliò et al [4] e Silva et al [50] são os autores mais recentes.

O primeiro [49] propôs lixiviação alcalina, com sulfato e hidróxido de amônio, seguido da utilização de solventes orgânicos para a separação dos metais. Suas principais conclusões foram em relação à seletividade da lixiviação em meio amoniacal dos metais de interesse sobre cromo, alumínio, ferro e estanho. A recuperação de alguns metais de interesse não alcançou percentuais elevados, sendo ~20% de cobalto, ~40% de níquel e ~50% de zinco, em comparação com 90 a 100% de cobre e 80 a 90% de cádmio.

Já Vegliò et al [4] utilizaram lixiviação ácida, com ácido sulfúrico e posterior eletro-obtenção de cobre e níquel. Segundo o autor, a recuperação destes metais foi elevada, variando entre 94 a 99% do percentual inicial. Um estudo mais aprofundado da cinética de eletro-obtenção seletiva entre níquel e cobre pode ser visto no trabalho publicado em 1999, pelo mesmo grupo de pesquisa [51].

As observações feitas por Silva et al [50] são semelhantes aquelas feitas pelos dois autores acima. Quando a lixiviação foi praticada com ácido sulfúrico a dissolução foi mais efetiva, enquanto no caso da lixiviação alcalina, com carbonato de amônio, a seletividade sobre impurezas foi superior.

Um problema associado às práticas hidrometalúrgicas em geral se dá quando há a presença de complexos metálicos com cianeto nas linhas de galvanoplastia. Tratamentos físico-químicos adequados são suficientes para a oxidação dos cianetos a cianatos. Dentre os quais podem ser citados oxidação através de hipoclorito de sódio, peróxido de hidrogênio, ozônio ou ainda oxidação anódica de cianeto [7]. Porém apesar dos tratamentos citados, ainda é possível detectar a presença de complexos metálicos mais estáveis, como ferrocianeto de zinco [7]. Antes de iniciar qualquer processo hidrometalúrgico em meio ácido

deve-se lançar mão de métodos adequados para que os cianetos sejam destruídos de maneira plena.

3.4.4. Pirometalurgia e hidrometalurgia

Há ainda uma terceira opção, que é usar processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos associados e que é o objeto de estudo deste trabalho.

Jandová et al [52] publicaram um trabalho de lixiviação de resíduos galvânicos com ácido sulfúrico, precipitar o cobre desta solução e calcinar o precipitado por 2 h, em temperaturas de 800°C a 900°C. O produto desta etapa pirometalúrgica é submetido a um segundo processo de lixiviação, novamente com ácido sulfúrico. O pH desta nova solução é levado até 6,0 e então o cobre é novamente precipitado.

A justificativa para esta série de processos é que, durante a etapa de calcinação, impurezas como ferro, cromo, alumínio, zinco, níquel e silício são transferidos para óxidos pouco solúveis, sendo então removidos na segunda etapa de lixiviação.

O processo “Nickelhütte Aue” [53][54] é outra alternativa de processos híbridos. Este processo se destina ao tratamento de lodos galvânicos com percentuais elevados de cobre, cobalto e níquel. Inicialmente o lodo galvânico é introduzido juntamente com pirita em um forno, com atmosfera oxidante, com a finalidade de oxidar a pirita, quando esta libera enxofre, na forma de dióxido de enxofre e conseqüentemente mudando o caráter da atmosfera do forno para redutor.

Os óxidos ou hidróxidos dos metais de interesse, citados acima, reagem então com o enxofre, transformando-se em sulfetos metálicos. Esta reação é passível de ser realizada, pois a afinidade do ferro com o oxigênio é muito superior do que, por exemplo, com cobre e níquel, que, por sua vez, têm maior afinidade com o enxofre [55]. A finalidade desta reação é a possibilidade que se apresenta de proceder com a separação por diferença de

densidade através da formação de um matte, contendo a fase sulfeto, menos densa, e uma escória dos demais óxidos metálicos, que apresenta maior densidade.

Esta alternativa de tratamento se dá a temperaturas relativamente altas, superiores a 1000°C, que são temperaturas necessárias para que ocorra a fusão parcial dos constituintes presentes, como sulfetos de cobre e ferro.

Em temperaturas inferiores a 1000°C e superiores a 500°C a reação com o sulfeto de ferro pode levar a formação de sulfatos metálicos dos metais presentes. Estes sulfatos, com exceção do sulfato de chumbo, são prontamente solúveis em água.

O processo de sulfatação seletiva foi inicialmente testado por ingleses e alemães no início do século XIX, com o objetivo de extrair cobre a partir de cinzas de pirita [56]. A partir deste ponto, diversos pesquisadores desenvolveram trabalhos nesta área, como o processo híbrido desenvolvido por Sulka et al [57], Tümen et al [58], Altundoğan et al [59] e Arslan et al [60]. Estes autores publicaram a recuperação de metais valiosos através das reações pirometalúrgicas com diversos agentes sulfatantes, com a finalidade de promover a sulfatação seletiva de cobre, cobalto, níquel e zinco em escórias de fundição de cobre.

Os resíduos, escórias de produção primária e secundária de cobre e lodo galvânico, são de origens diferentes, portanto a comparação entre eles pode parecer, pelo menos em um primeiro momento, inadequada. Entretanto ambos os resíduos apresentam metais semelhantes, isto é, cobre, níquel, zinco e ferro. A semelhança também é encontrada na forma como estes metais estão, em outras palavras, tanto no lodo galvânico quanto nas escórias, a predominância dos compostos é de óxidos metálicos.

O primeiro trabalho [57], publicado em 1986, está baseado na sulfatação com sulfato de amônio ou ácido sulfúrico. As condições pirometalúrgicas ótimas utilizadas para as reações com o sulfato de amônio foram 400°C, por 60 min. Para as reações com ácido

sulfúrico, 150°C e, também, 60 minutos. As principais diferenças obtidas nas opções propostas são:

- Extrações entre 80 a 85% de cobre, níquel e cobalto e 37% de ferro, se usado sulfato de amônio.
- Extrações superiores a 95% para cobre, cobalto e níquel e 70% de ferro, quando ácido sulfúrico foi utilizado.

Com a introdução de uma segunda etapa pirometalúrgica, com a finalidade de decompor térmicamente o sulfato de ferro, a lixiviação deste ficou em 1,5%.

Após a lixiviação dos produtos de reação, o pH foi condicionado para minimizar a grande concentração de ferro, e esta etapa foi procedida com a adição de CaO ou hidróxido de amônio. Com a elevação de pH de 2,5 para 3,0 a redução de ferro alcançou 90%.

Tümen et al [58] publicaram, em 1990, um trabalho semelhante ao descrito acima. A diferença entre eles é o agente utilizado para que ocorra a sulfatação dos metais de interesse. Neste trabalho foi utilizado pirita e a justificativa para tal escolha é a disponibilidade deste material nas proximidades da mineração e extração de cobre e o baixo custo associado a ele, visto que é um resíduo da atividade de mineração.

Em função desta escolha os parâmetros envolvidos na reação pirometalúrgica são ligeiramente diferentes, em função da decomposição térmica da pirita. A temperatura ótima definida pelo autor é de 550°C.

Os resultados das extrações são semelhantes aos obtidos por Sulka et al [57], quando estes utilizaram sulfato de amônio como agente sulfatante.

Em 1997, Altundoğan et al [59] publicaram um estudo semelhante aos descritos acima. O agente sulfatante utilizado é sulfato de ferro. Neste mesmo artigo, foi estudada a influência da lixiviação do produto da reação pirometalúrgica com ácido sulfúrico. Ele

concluiu que a extração dos metais de interesse aumenta, mas também há aumento na lixiviação de ferro.

O último artigo, nesta linha de recuperação de metais de escórias de fundição de cobre através de reações pirometalúrgicas sulfatantes, é o trabalho de Arslan et al [60]. Neste trabalho, a exemplo do trabalho publicado por Sulka et al [57], foi utilizado ácido sulfúrico como agente sulfatante para a recuperação dos metais. Neste trabalho, além de cobalto e cobre, o autor estudou a recuperação de zinco de escórias do forno de conversão de cobre. E esta é a principal diferença entre os dois trabalhos citados ([57] e [60]).

Por razões ambientais e econômicas, a escolha do agente sulfatante para este trabalho é a pirita, presente no rejeito piritoso.

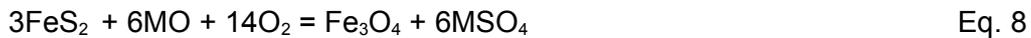
Há divergências na temperatura inicial de decomposição da pirita. Segundo o trabalho publicado por Hagni et al [61], em 1992, a oxidação da pirita ocorre em temperaturas entre 500°C e 600°C e ocorre na seguinte seqüência: pirita (FeS_2), pirrotita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$), magnetita (Fe_3O_4) e, por fim, hematita (Fe_2O_3). Já Živković et al [62], em 1996, identificaram, através de técnicas termoanalíticas, que o processo de oxidação inicia-se em aproximadamente 370°C (643K) e rapidamente chega ao fim. As reações que ocorrem nesta etapa são:



A partir das reações de oxidação descritas acima obtém-se o gás dióxido de enxofre, necessário para as reações de sulfatação de óxidos metálicos, que estão mostradas abaixo.



Portanto, a reação global do processo de sulfatação é:



A partir das reações acima é possível concluir que é necessário um mol de enxofre para cada mol de metal a ser transformado em sulfato. Ainda pode ser concluído que a relação estequiométrica pirita/óxido metálico é de 0,5. Ou seja, para cada mol de metal é necessário meio mol de pirita.

A Figura 8 [63] mostra a estabilidade dos diferentes compostos presentes no diagrama de estabilidade ou diagrama de Kellogg do sistema Cu – O₂ – SO₂, em função da temperatura. Nota-se que a região de estabilidade do composto CuSO₄ diminui com o aumento da temperatura.

Nesta mesma figura (8) há quadrados hachurados, que representam pontos referentes a composição do gás, quando a atmosfera do sistema é de ar e sem adição de enxofre. Nesses casos, o composto sulfato de cobre é estável até temperaturas abaixo de 677°C, acima destas formam-se compostos menos solúveis, como CuSO₄.CuO e CuO.

A Figura 9 traz uma série de informações a respeito da decomposição térmica de sulfatos metálicos em função da pressão parcial de SO₂ e assumindo que a pressão parcial de O₂ igual a 0,2 atm [60]. Nela pode ser observado que o sulfato de ferro é o que apresenta menor estabilidade térmica, seguido pelos sulfatos de cobre, zinco e por último cádmio.

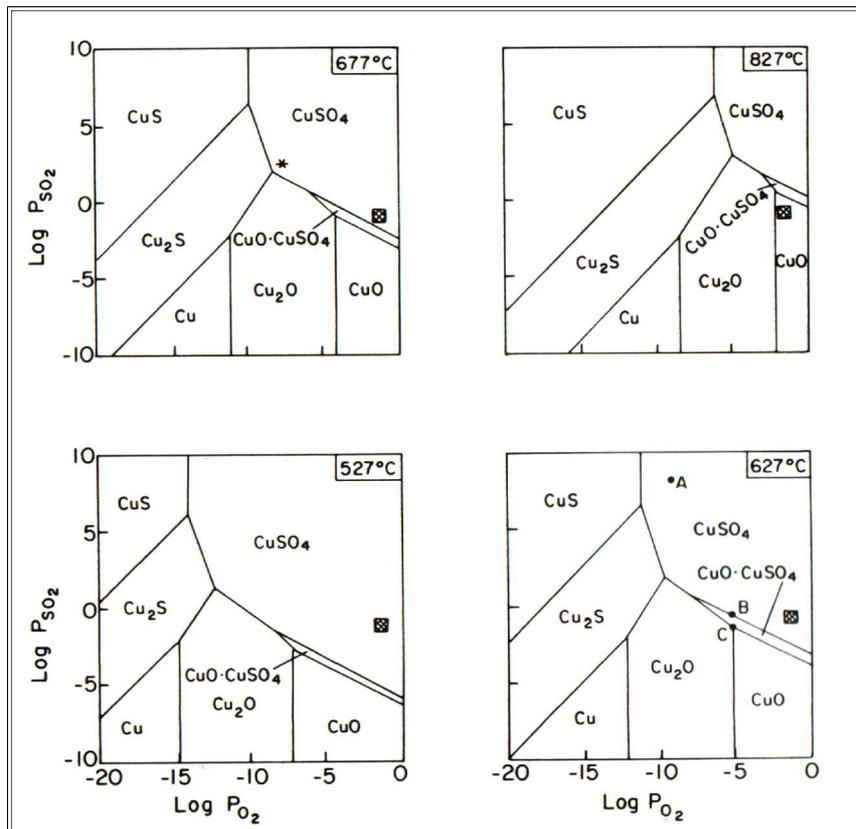


Figura 8: Diagrama de estabilidade do sistema Cu - O₂ - SO₂ para diferentes temperaturas [63].

Esta informação é relevante para determinar a temperatura de patamar ideal para transformar determinados metais em sulfatos, em detrimento a outros. O metal níquel, que também está presente em lodos galvânicos, apresenta, nas mesmas condições, estabilidade térmica de seu sulfato até a temperatura de 848°C [64].

Os diagramas de estabilidade de níquel (Figuras 10 e 11) e zinco (Figuras 12 e 13) [65] mostram que é possível, com condições adequadas, deixá-los na forma de sulfatos metálicos. Nestas figuras (10 a 13), notam-se pontos marcados com “sinais de adição”, que significam pressão total do sistema igual a uma atmosfera. Como o trabalho proposto é realizado nesta mesma pressão, então o resultado poderá ser termodinamicamente previsto a partir destes diagramas.

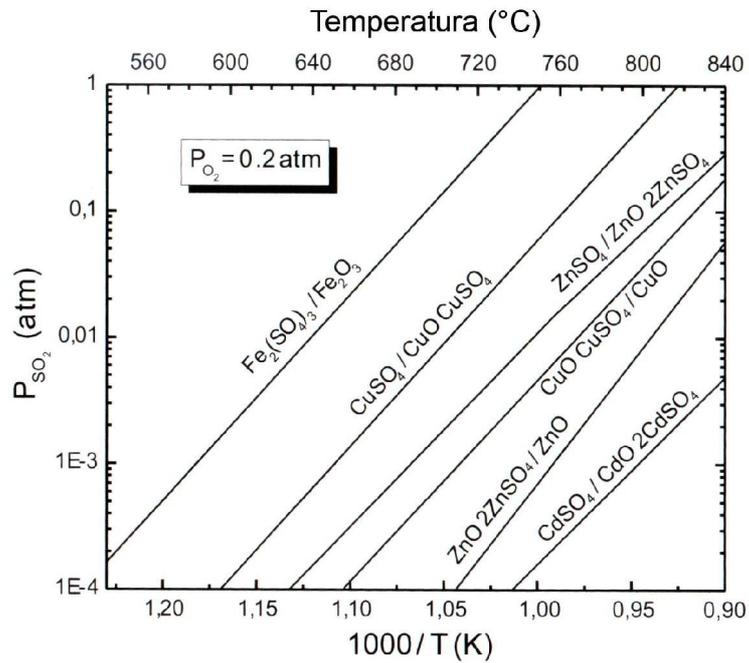


Figura 9: Estabilidade de diferentes sulfatos metálicos em função da temperatura [60].

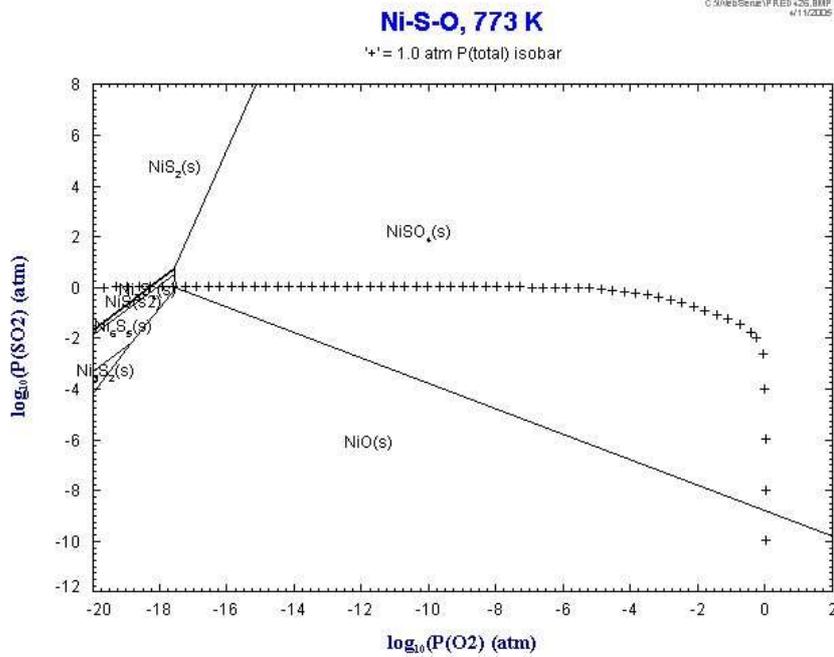


Figura 10: Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O₂ - SO₂, na temperatura de 773 K [65].

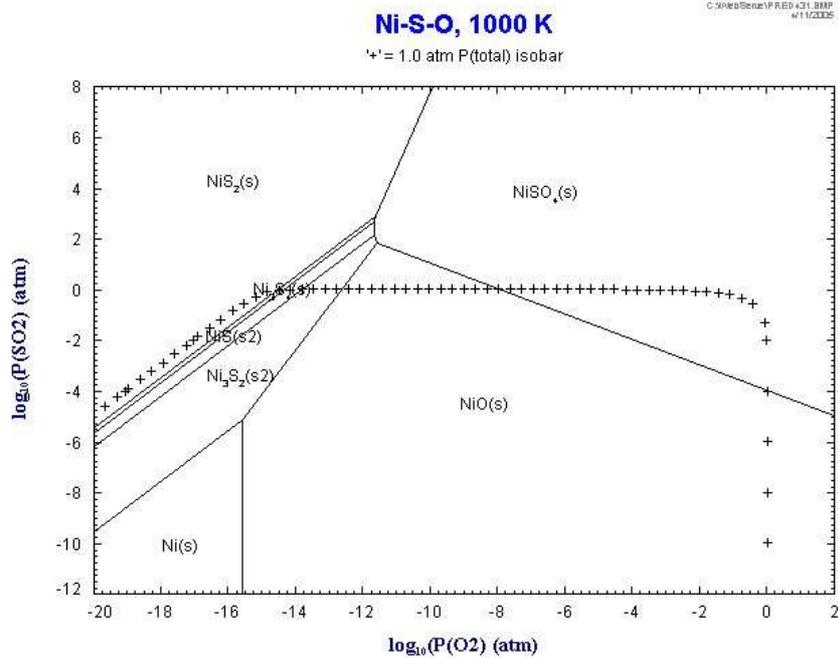


Figura 11: Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O₂ - SO₂, na temperatura de 1000 K [65].

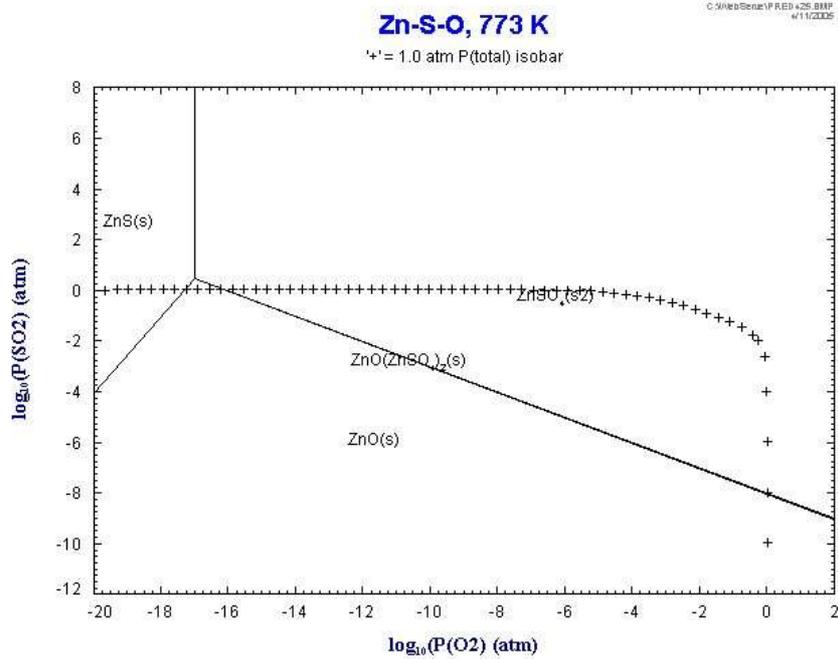


Figura 12: Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O₂ - SO₂, na temperatura de 773 K [65].

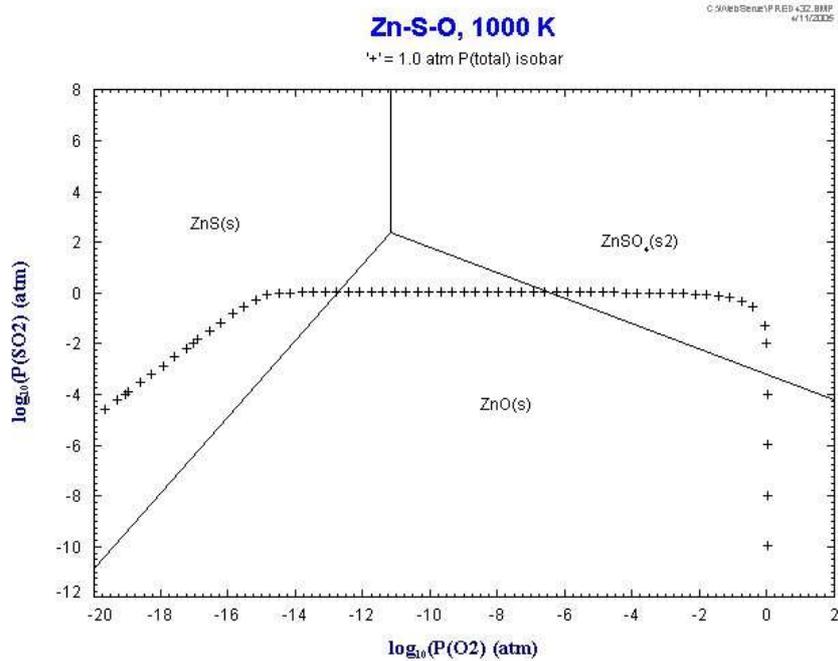


Figura 13: Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O₂ - SO₂, na temperatura de 1000 K [65].

A principal mudança visível, quando compara-se os diagramas na temperatura de 773 K e 1000 K, tanto para zinco quanto para níquel, é o aumento da região referente aos óxidos metálicos, evidenciando que a decomposição térmica dos sulfatos é mais favorável em temperaturas mais altas.

4. Materiais e métodos

A partir desta seção estarão descritos tanto os materiais quanto os métodos de processamento empregados neste projeto de pesquisa.

4.1. Materiais

4.1.1. Lodo galvânico

Foram selecionados quatro lodos galvânicos (LG) distintos, oriundos de três empresas situadas em diferentes regiões do estado do Rio Grande do Sul. O lodo LG1 foi coletado em uma empresa que atua em diversas áreas como cutelaria, ferramentas manuais e motores elétricos. O resíduo LG2 em uma empresa que produz componentes para eletrodomésticos e, por fim, os resíduos LG3 e LG4 em uma empresa do ramo de jóias e semi-jóias. Em todas as três empresas, as linhas de eletrodeposição aparecem apenas como parte do processo produtivo. As características que levaram a escolha dos lodos destas empresas são tanto o teor dos metais presentes, quanto a composição química provável, em função de suas linhas de produção.

Para este projeto, foi coletado em torno de 5 Kg de lodo galvânico em cada uma das empresas.

4.1.2. Rejeito piritoso

O rejeito piritoso (RP) foi coletado na Mina do Recreio, situada no município de Butiá, estado do Rio Grande do Sul e que possui reservas de $24,5 \cdot 10^6$ ton de carvão. Esta

4. Materiais e métodos

mina, no ano de 1998, movimentou $3,0 \cdot 10^7$ ton equivalentes a $1,23 \cdot 10^7$ m³ de estéril in situ e $1,8 \cdot 10^6$ ton de carvão.

Aproximadamente 10 Kg deste rejeito foi coletado para este trabalho. Este resíduo não foi submetido a nenhum pré-tratamento após a separação do carvão mineral.

Este material já havia sido utilizado em trabalhos anteriores e alguns dados de sua caracterização estão expostos a seguir [66].

Na Figura 14 está o resultado da análise termogravimétrica para o RP. Nota-se claramente picos em temperaturas de 453°C e 541°C, que são relativos a perdas de massa na liberação de CO₂, a partir de CaCO₃ e SO₂, a partir de FeS₂, respectivamente.

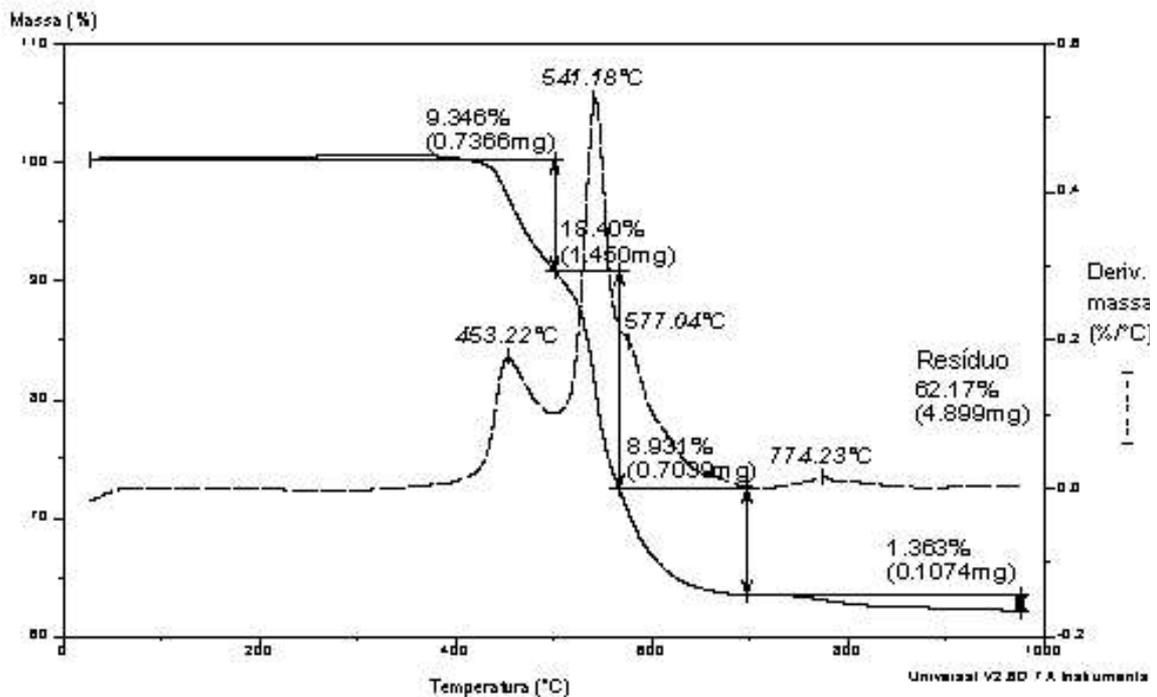


Figura 14: Análise termogravimétrica do RP em atmosfera oxidante[66].

No mesmo trabalho, [66] mostrou-se que o alto percentual de cálcio, na forma de carbonato, presente no rejeito piritoso, se comporta como um “consumidor” de enxofre, impedindo que este esteja plenamente disponível para reagir unicamente com os metais de maior valor agregado, leia-se Cu, Zn e Ni.

Em função desta afirmação, houve a necessidade de remover este carbonato e a técnica empregada foi a lixiviação seletiva do carbonato de cálcio presente no RP cominuído com uma solução de ácido clorídrico 25% por 30 min e um teor de sólidos de 20%. Após a lixiviação, o RP foi filtrado em filtro quantitativo faixa azul.

A reação entre carbonato de cálcio e ácido clorídrico, segundo FactSage – Equilib-Web [67], pode ser vista abaixo.



Na Figura 15 estão presentes dois difratogramas, onde o que está na cor vermelha refere-se ao RP, seco à 110°C até massa constante. O segundo, em azul, refere-se ao rejeito piritoso lixiviado (RPL), seco nas mesmas condições do RP.

No RP, as fases cristalográficas predominantes são: pirita (FeS_2) e carbonato de cálcio (CaCO_3). Podem ainda estar presentes, em menor quantidade, óxidos de ferro, como Fe_2O_3 e Fe_3O_4 .

No difratograma do RPL, a fase carbonato de cálcio não está mais presente, contudo permaneceram os picos referentes à pirita. Nota-se também a presença de FeS , $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e CaSO_4 , que são, possivelmente, produtos de reações secundárias entre HCl e FeS_2 .

As fases apresentadas no difratograma do RPL, da Figura 15, mostram que o resultado da lixiviação é adequado para prosseguir com a rota proposta. Como métodos alternativos à lixiviação pode-se propor a adoção de métodos de concentração

gravimétricos, visto que a densidade das fases FeS_2 , (5,01) e CaCO_3 , (2,78 a 2,83) [68] são adequadamente diferentes para tal processo.

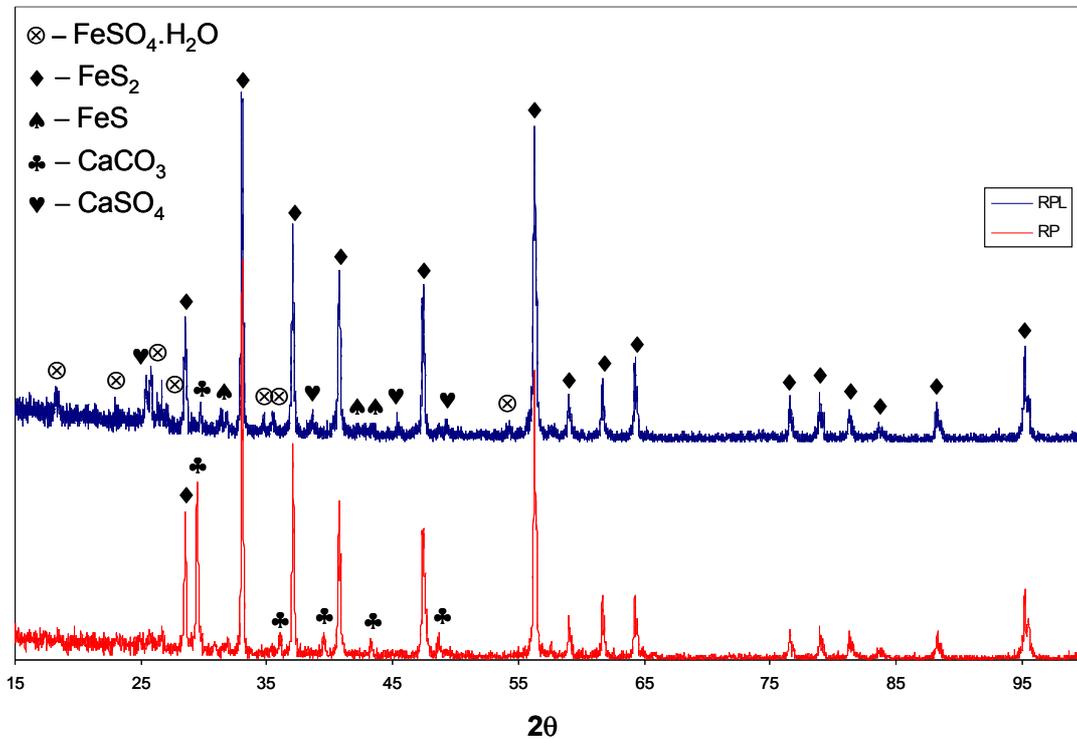


Figura 15: Difratogramas de RP e RPL, indicando as fases presentes antes e depois do ataque com ácido clorídrico.

O resultado da reação é um efluente contendo, como componente principal, cloreto de cálcio, que deverá ser encaminhado a uma estação de tratamento de efluentes.

4.2. Métodos

A Figura 16 traz um fluxograma que mostra simplificadaamente os procedimentos tomados com as matérias primas, separando-as em lodos galvânicos e rejeito piritoso, em função das características que elas apresentam. As explicações a respeito das características de cada etapa estão demonstradas nas seções que seguem.

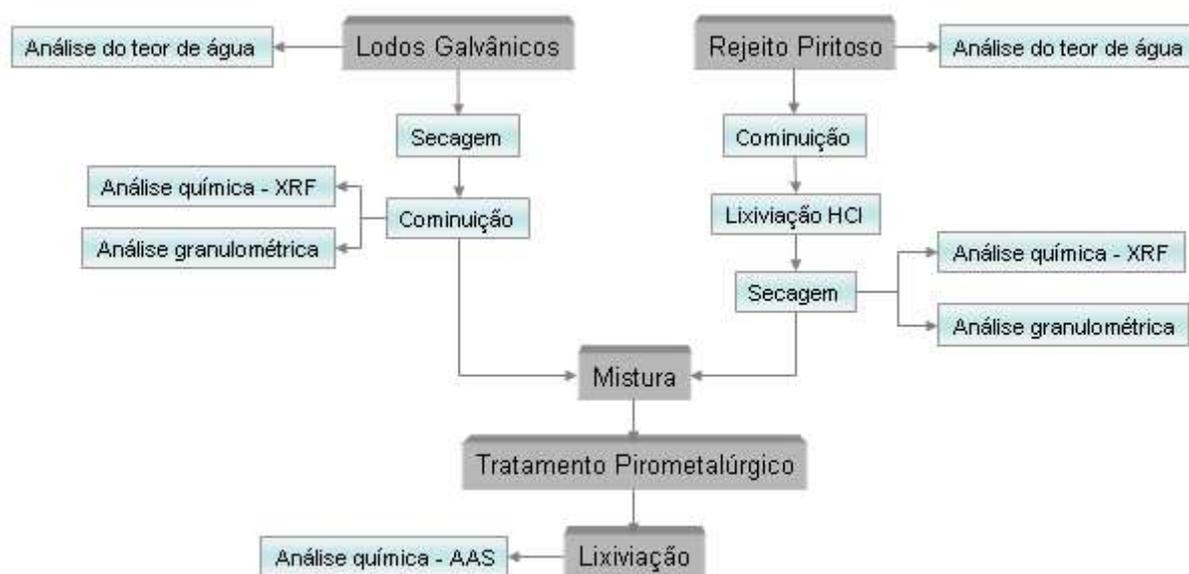


Figura 16: Fluxograma esquemático dos procedimentos experimentais seguidos neste trabalho.

Os equipamentos utilizados neste trabalho encontram-se em laboratórios do Programa de Pós-graduação em Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGEM da Escola de Engenharia, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS.

4.2.1. Secagem

A secagem dos lodos galvânicos se faz necessário, pois após o processo de filtro prensa eles apresentam em média 65% de umidade. Esta etapa foi procedida em uma estufa, por um período de 24 horas na temperatura de 110°C.

4.2.2. Cominuição

Esta segunda etapa foi realizada em um moinho de bolas vertical, com volume interno de aproximadamente 500 mL, com esferas de alumina, com diâmetro médio igual a 2 cm. O tempo de cominuição foi de 10 min para os dois primeiros resíduos (LG1 e LG2) e 5 min para os dois últimos (LG3 e LG4). A escolha dos materiais que foram submetidos a 5 min foi aleatória pois acredita-se que o efeito de uma segunda cominuição seria igual para todos, haja visto que a composição mineralógica dos lodos galvânicos é igual, ou seja, tratam-se de óxidos.

Em função de não haver necessidade de secagem, o rejeito piritoso foi prontamente submetido à cominuição. Em função do grande tamanho médio inicial fez-se necessário mais de uma etapa de cominuição. A primeira foi realizada em um britador de mandíbulas da marca SPEX, modelo 4200 para então ser finamente moído em um moinho de bolas horizontal, com volume interno de 2000 mL, durante 48 horas.

4.2.3. Classificação granulométrica

A classificação granulométrica dos materiais utilizados neste trabalho, após secagem e cominuição, foi realizada em um equipamento de difração de raios laser, modelo 1180, da marca Cilas. As análises foram realizadas em meio aquoso e o tempo de análise foi de 60s. São necessários cerca de 5 gramas de amostra e a repetibilidade é da ordem de 0,5%. Os limites de detecção para este equipamento se situam entre 0,04 a 2500 μm .

4.2.4. Etapa pirometalúrgica

As reações pirometalúrgicas foram realizadas em fornos do tipo mufla (Fornos Elétricos Sanchis). O volume interno do forno utilizado é de aproximadamente 4800 cm³. Estes fornos aquecem por meio de irradiação e são propícios a experimentos em escala de bancada em função de seu volume reduzido e da facilidade de uso.

As misturas de LG e RPL foram dispostas, antes de serem levadas ao forno, em cadinhos de alumina com volume interno de aproximadamente 50 mL. Os cadinhos eram introduzidos no forno somente após a temperatura de patamar estar estabilizada e a partir deste momento se iniciava a contagem do tempo de permanência das amostras no forno ou tempo de patamar.

A massa dos lodos galvânicos na mistura foi constante e com valor de 3 gramas. Os parâmetros avaliados, neste item, foram: massa de RPL, tempo de patamar, temperatura de patamar e granulometria dos materiais utilizados.

4.2.5. Emissões gasosas

As emissões gasosas foram avaliadas em função da periculosidade que o gás dióxido de enxofre apresenta ao meio ambiente, tanto quanto a presença de metais com baixo ponto de ebulição, como zinco, que apresenta a possibilidade de ser arrastado em conjunto com os demais gases provenientes das reações pirometalúrgicas.

A Figura 17 apresenta um esquema do aparato utilizado para a medida de SO₂ das emissões gasosas. A amostra é colocada dentro do reator de quartzo e as emissões gasosas são sugadas pela bomba de vácuo. Os frascos lavadores, contendo água, servem para “capturar” o SO₂ das emissões.

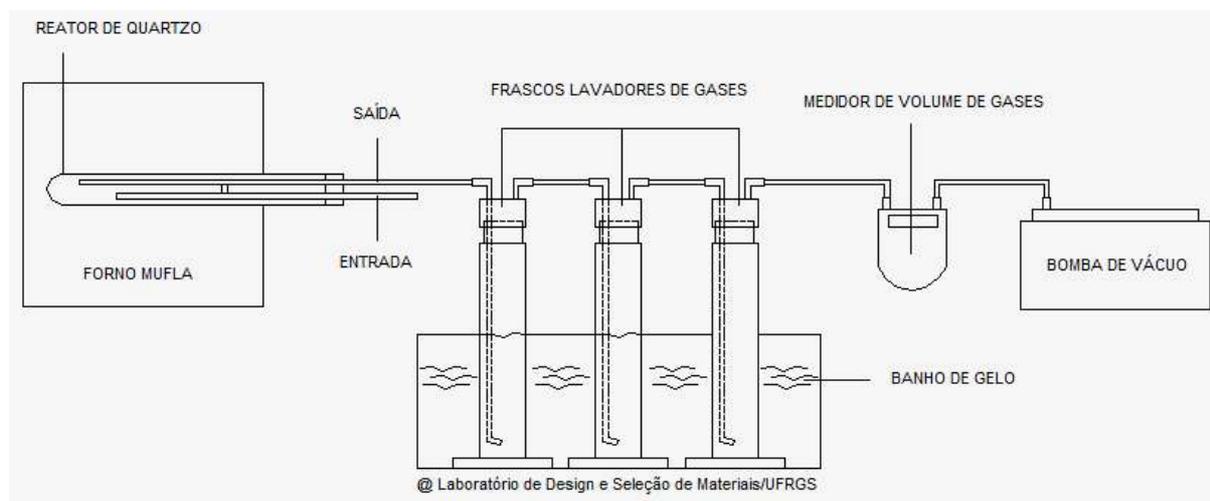


Figura 17: Esquema utilizado para avaliar as emissões gasosas do tratamento pirometalúrgico.

O forno de mufla utilizado nesta etapa é o mesmo descrito acima, na seção que trata dos detalhes da etapa pirometalúrgica. Dois frascos lavadores são da marcha Shott e o terceiro é da marca Vidrolabor. A bomba de vácuo opera com diafragma de teflon.

4.2.6. Etapa hidrometalúrgica

Finalizado o tempo de reação pirometalúrgica, as misturas foram resfriadas fora do forno até alcançarem a temperatura ambiente, foram então submetidas à lixiviação com água destilada e deionizada. Esta etapa foi realizada em vidros de formato cônico, com volume interno de 250 mL. O volume de água adicionado inicialmente foi de 50 mL. A polpa formada foi agitada magnéticamente com velocidade entre 100 a 150 min^{-1} . Transcorrido o tempo pré-determinado, filtrou-se a polpa para um balão volumétrico de 100mL, com sucessivas lavagens.

Como a eficiência do processo está diretamente ligada a esta etapa, foram avaliados parâmetros como: granulometria, teor de polpa e tempo de lixiviação.

A avaliação da influência da concentração de sólidos na polpa e do tempo de lixiviação na extração foi feita em uma segunda etapa. Para a investigação deste parâmetro foram usadas três relações de sólido/líquido: a primeira, com teor de polpa de 14 g.L^{-1} , a segunda com 42 g.L^{-1} e a última, com 140 g.L^{-1} . Para cada uma das concentrações, retirou-se alíquotas de 10 mL, nos tempos decorridos de 5, 10, 15 e 30 min. A agitação mecânica das polpas foi entre 100 a 150 min^{-1} e a temperatura de lixiviação não foi alterada.

O resíduo gerado na etapa hidrometalúrgica é uma mistura dos componentes remanescentes do rejeito piritoso e dos lodos galvânicos e não foi avaliado neste trabalho.

4.2.7. Análises químicas e teor de água

No tocante às análises químicas, as técnicas utilizadas para amostras em estado sólido, foram difratometria e espectroscopia por fluorescência de raios X, feitas nos equipamentos Philips X'Pert e Shimadzu XRF 1800, respectivamente. As amostras a serem analisadas foram previamente cominuidas, manualmente, para valores menores do que 60 mesh.

A análise do teor de enxofre presente no RP foi determinada segundo norma ASTM D 3177 – 97 [69], baseada no método ESCHKA/sulfato de bário.

As soluções aquosas foram analisadas por espectroscopia de absorção atômica, em um equipamento da marca CG, modelo AA7000 SBC.

O ensaio para avaliar o percentual de água livre presente foi realizado segundo a norma ASTM D 2216 – 98 [70].

5. Resultados e discussões

Uma vez descritos os métodos que foram seguidos por este trabalho de pesquisa, estão apresentados a seguir os resultados da influência dos parâmetros descritos nas seções anteriores.

5.1. Teor de umidade

O percentual de água livre presente nos lodos galvânicos e no rejeito piritoso, estão contidos na Tabela 6.

Tabela 6: Percentual de água livre presente nos materiais utilizados.

	LG1	LG2	LG3	LG4	RP
%	67,5	60,2	59,2	89	0,5

Estes valores já eram esperados, visto que nas empresas em que os materiais foram coletados há apenas sistema de filtro prensa e a faixa de valores usuais para esta técnica de remoção de umidade situa-se entre 50% e 70% de água. A exceção é o LG4, com quase 90% de água, justamente pelo fato de que o lodo apenas é submetido ao processo de decantação sem ser submetido ao filtro prensa. Já o RP apresentou baixo teor de água e, portanto, não foi submetido à secagem. É bom salientar que este valor para o percentual de umidade do rejeito piritoso é dependente das condições climáticas de quando coletado, visto que este fica estocado ao ar livre e, portanto sujeito à intempéries.

5.2. Granulometria

Na Tabela 7 estão dispostos valores estatísticos das distribuições granulométricas dos resíduos estudados. A partir dela, pode ser observado que o valor médio apresenta grande influência dos valores máximos para os materiais LG3, LG4 e RPL, o que significa que a moagem não alcançou heterogeneidade no tamanho das partícula. Os resíduos galvânicos LG3 e LG4 sofreram cominuição por 5 min e o rejeito piritoso por 10min

Nos demais (LG1 e LG2) a média é coerente com o valor D_{50} , o qual significa que 50% do material esta com granulometria inferior ao diâmetro indicado na tabela citada. Cabe lembrar que o tempo de cominuição dos resíduos LG1, LG2 foi de 10 min. A diferença de comportamento entre os resíduos galvânicos pode ser explicada pela diferença no tempo de cominuição. O comportamento não uniforme do RPL, pode ser explicado pela composição química diferente dos demais resíduos (sulfeto de ferro em comparação aos óxidos metálicos nos resíduos galvânicos).

Tabela 7: Distribuições granulométricas dos materiais utilizados, em μm . Diâmetro médio, diâmetro de 10% do material, diâmetro de 50% do material e diâmetro de 90% do material.

	LG1	LG2	LG3	LG4	RPL
Dmédio (μm)	22,26	17,49	66,7	164,17	70,22
D_{10} (μm)	1,74	2,14	3,09	3,14	3,78
D_{50} (μm)	16,79	12,54	36,29	71,95	28,69
D_{90} (μm)	51,51	40,02	189,87	461,73	206,42

Os dois primeiros lodos apresentaram média inferior a 25 μm , enquanto os demais acima de 65 μm . Os valores maiores dos dois últimos resíduos já era esperado, visto que o

tempo de cominuição foi propositalmente menor, como descrito na seção 3.2.2 – Cominuição.

5.3. Caracterização química

O resultado das análises químicas por fluorescência de raios X, em base seca, dos lodos galvânicos pode ser observado na Tabela 8. Cabe lembrar que os valores para cobre, zinco e níquel foram determinados por espectroscopia de absorção atômica, após etapa de digestão das amostras. O enxofre também é exceção, pois foi determinado segundo a norma ASTM D 3177 [69].

Tabela 8: Composição química em base seca dos materiais utilizados, em percentual mássico.

Elemento	LG1	LG2	LG3	LG4	RPL
Fe	9,6	0,8	0,16	0,2	43,2
Cu	14,7	13,9	60,2	37,8	ND
Zn	7,2	7,5	3,22	21,2	ND
Ni	3,08	ND	ND	ND	ND
Ca	0,2	10,8	ND	0,35	1,8
Al	2,35	0,11	0,19	0,46	0,6
Si	0,66	0,1	0,14	0,13	1,2
P	1,22	ND	ND	0,15	ND
Na	0,16	0,8	0,6	ND	0,4
Sn	0,26	1,01	ND	ND	ND
S	1,13	2,04	0,38	0,17	37,8
Cr	0,25	18	ND	ND	ND
ND	NÃO DETECTADO				

A composição química é bastante variada, confirmando os dados da literatura (Tabela 5, pág. 12), Os resíduos LG3 e LG4 são os mais similares, porque há dois elementos predominantes, que são o cobre e o zinco.

Os outros dois resíduos são semelhantes apenas em relação aos percentuais de cobre e zinco. Os demais elementos relevantes contidos em LG1 são ferro e níquel e em LG2 há grande quantidade de cromo e cálcio.

A composição heterogênea entre os materiais de estudo é, de certa forma, interessante para avaliar a interação que os diferentes elementos podem acarretar no processo de extração dos metais alvo: Cu, Ni e Zn.

5.4. Tratamento pirometalúrgico e hidrometalúrgico

Os resultados obtidos com o tratamento seguido estão dispostos em gráficos com a extração percentual dos metais contidos em cada um dos quatro lodos galvânicos e também com o teor dos contaminantes extraídos como subprodutos do processo, como cromo, ferro e cálcio.

A partir da Figura 18 até a Figura 21 estão os gráficos referentes à influência da massa de RPL na sulfatação e conseqüente extração percentual dos metais de interesse. Nestes experimentos o LG foi misturado a diferentes quantidades de RPL e colocado no forno a 550°C por 60 min. O produto pirometalúrgico foi então lixiviado por 15 min com água. A solução lixiviada foi então analisada em termos de extração de metais.

Na primeira figura citada (Figura 18), que é referente ao percentual de cobre extraído, nota-se que a extração é crescente até o valor de 0,6g. Neste ponto o resíduo LG1 atinge 41,6% que é a extração máxima obtida variando este parâmetro.

5. Resultados e discussões

O resíduo LG4 apresentou valores semelhantes a LG1, enquanto a extração em LG3 não passou de 13%. Com valores maiores de massa de RPL não houve acréscimo significativo na extração.

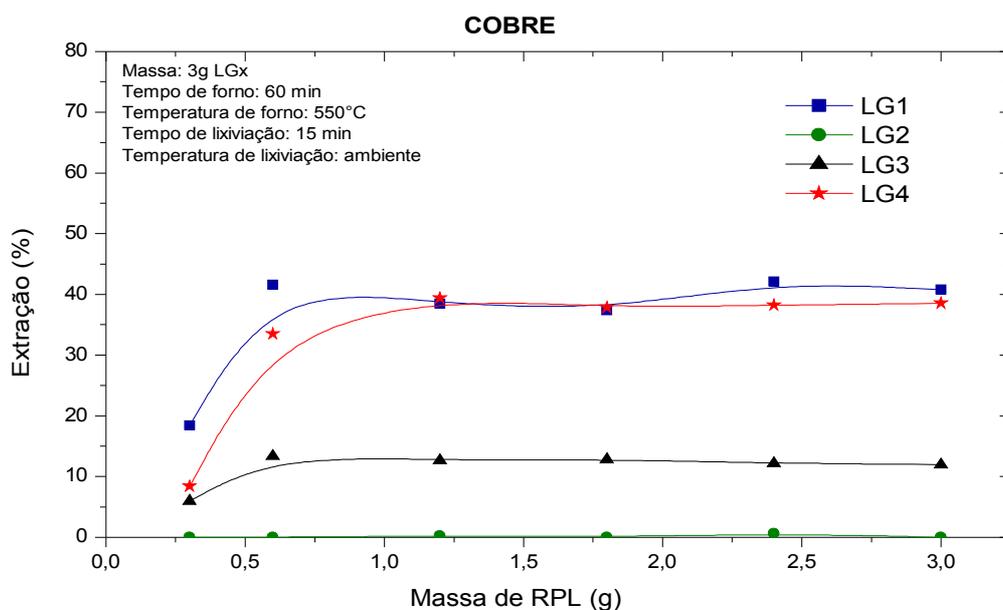


Figura 18: Influência da massa de RPL na extração de cobre.

Apesar de o resíduo LG2 conter teor de cobre equivalente ao resíduo LG1, como pode ser observado na Tabela 8, a extração do cobre foi praticamente nula. Este fato está relacionado com a presença de cálcio em percentual considerável (10,8%) e a concentração deste metal em solução aumenta com o aumento da massa de RPL, como pode ser visto na Figura 19.

Dados termodinâmicos (Tabela 9) mostram que o sulfato de cálcio apresenta os menores valores de energia livre, quando comparado com os demais metais presentes no sistema (Cu, Zn e Fe) [68]. Tendo em vista estes dados, a extração dos demais elementos é

5. Resultados e discussões

comprometida, como está comprovado nas figuras 18, 20 e 22, referentes, respectivamente, às extrações dos metais cobre, zinco e da concentração de ferro em solução.

Destes três, quem sofre menor influência é o zinco, pois apresenta menor energia livre em relação ao cobre e ferro. O níquel, se estivesse presente, também seria pouco afetado pela presença de cálcio, tendo como base sua energia livre tabelada.

Tabela 9: Valores termodinâmicos de energia livre para possíveis reações presentes no sistema [68].

Reação	$\Delta G_{800K} (10^6 J)$
$CaO + SO_3 \leftrightarrow CaSO_4$	- 0.25
$NiO + SO_3 \leftrightarrow NiSO_4$	- 0.1
$ZnO + SO_3 \leftrightarrow ZnSO_4$	- 0.09
$CuO + SO_3 \leftrightarrow CuSO_4$	- 0.07

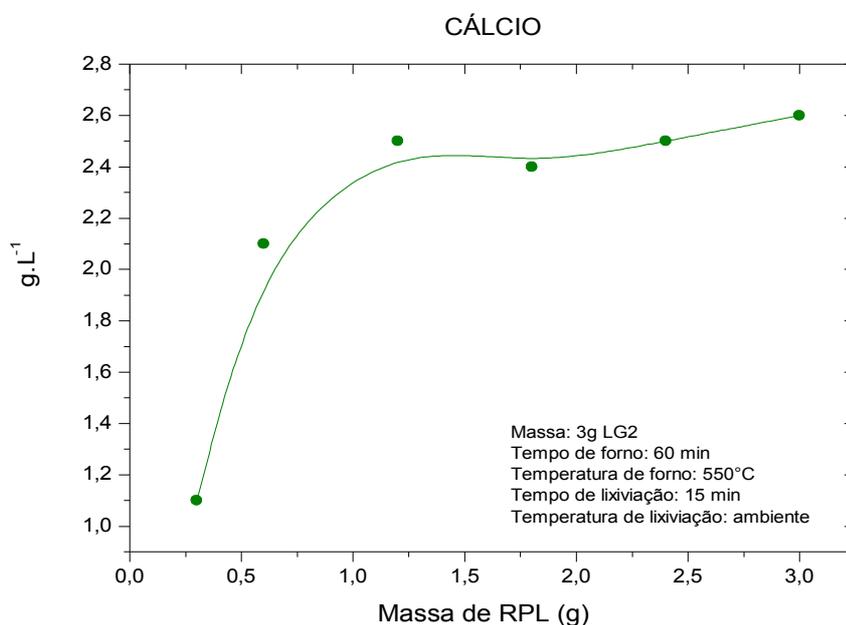


Figura 19: Influência da massa de RPL na concentração de cálcio em solução.

5. Resultados e discussões

A extração de zinco (Figura 20) apresenta acréscimo até a massa de 1,8g de RPL, quando alcança valor próximo a 66% para o resíduo LG3, 52% para LG1 e 36% para LG4. Novamente o resíduo LG2 apresentou eficiência relativamente baixa, com percentual de 25%, mesmo assim muito superior ao valor obtido para o cobre.

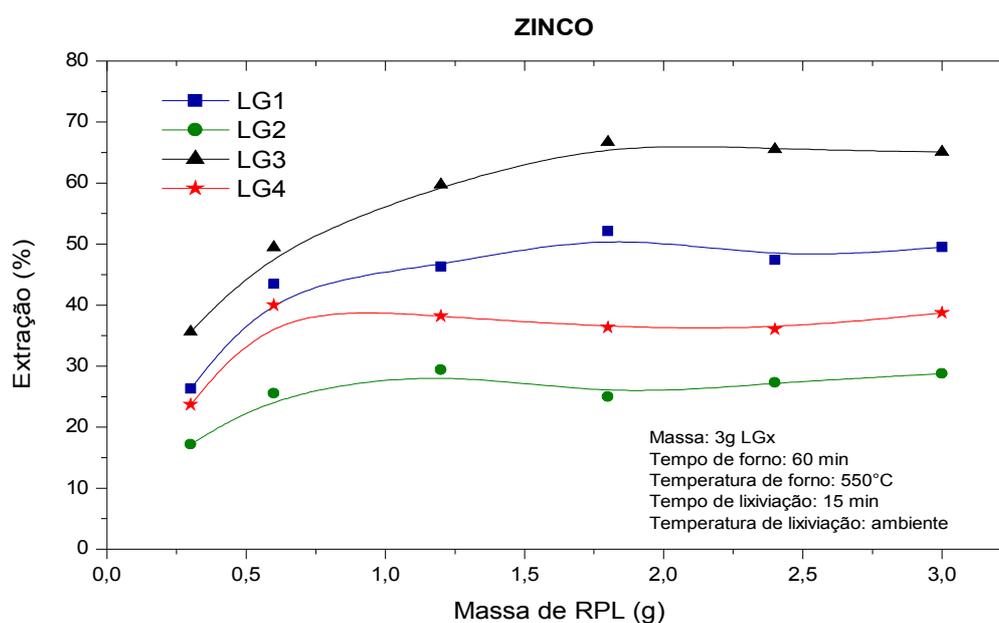


Figura 20: Influência da massa de RPL na extração de zinco.

O comportamento do níquel (Figura 21), presente apenas no resíduo LG1, é semelhante aos demais metais estudados. A extração tende a aumentar até 1,8g de RPL e a partir deste o rendimento não se mostra maior.

Nas Figura 22 e 23 estão expostas as concentrações, em função da massa de RPL, dos constituintes dos resíduos galvânicos que apresentam menor valor agregado. Estes componentes podem ser prejudiciais a futuras separações, portanto serão tratados como contaminantes neste processo de recuperação.

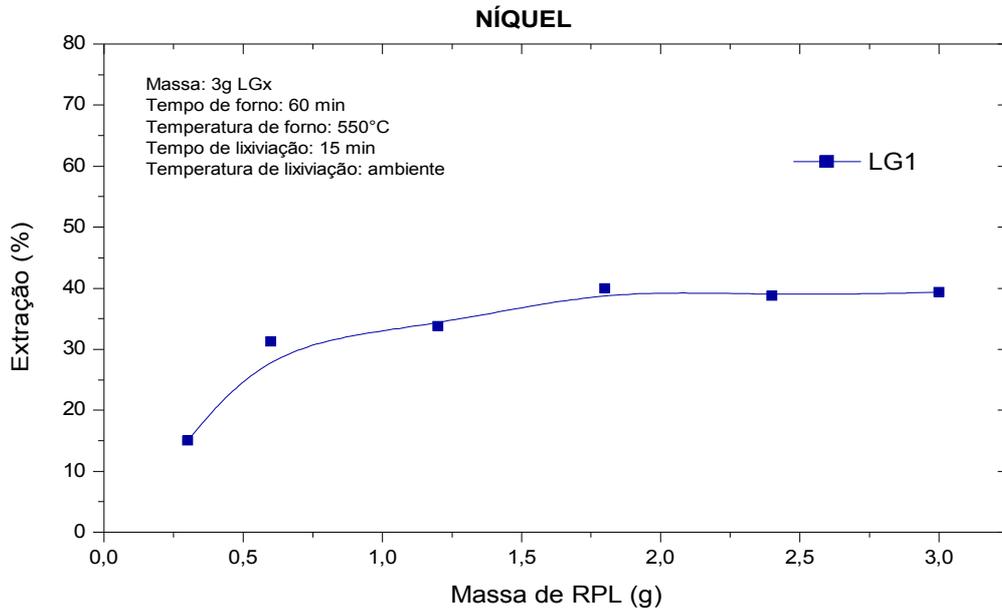


Figura 21: Influência da massa de RPL na extração de níquel.

Na Figura 22 podemos observar que a presença de ferro dissolvido em água é diretamente proporcional ao aumento da massa de RPL na mistura. Esta tendência pode ser explicada em função da maior presença de ferro, proveniente do RPL seja na forma de óxido ou sulfato, disponível no sistema para ser solubilizado pela água.

Nota-se que as amostras LG1-RPL destacam-se com as maiores concentrações e isso é explicado em função do percentual de ferro relativamente elevado presente neste lodo, demonstrado na Tabela 8.

Os demais resíduos não continham ferro e, portanto deveriam apresentar concentrações semelhantes. Esta afirmação foi comprovada apenas para as amostras LG3-RPL e LG4-RPL, cujas concentrações foram próximas. O comportamento das amostras LG2-RPL demonstrou ser completamente diferente e a concentração de ferro é

5. Resultados e discussões

praticamente nula (máximo de 2 ppm). Novamente, este fato está ligado à presença de cálcio neste resíduo.

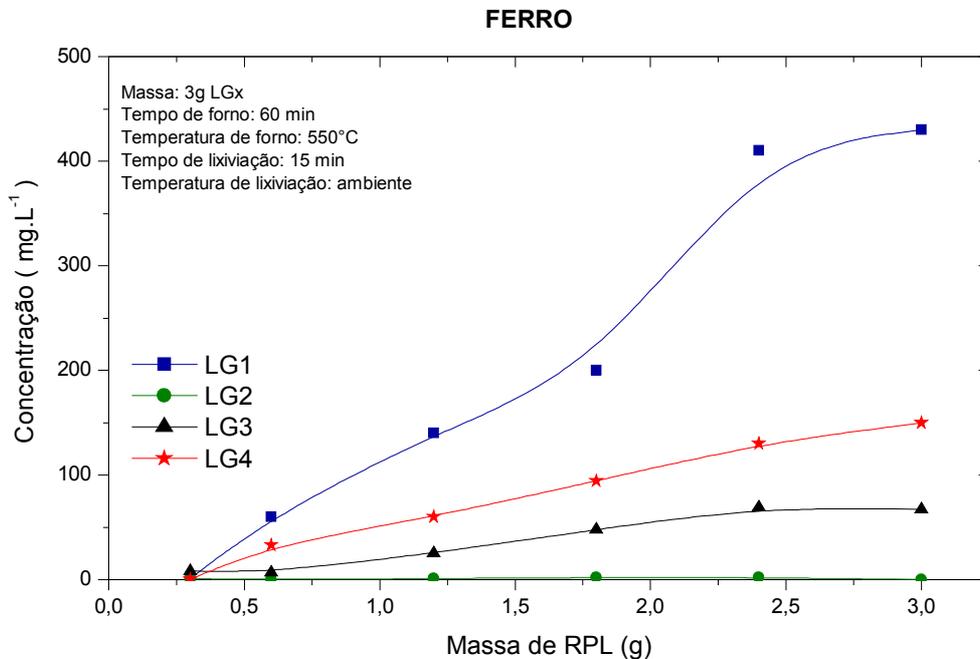


Figura 22: Concentração de ferro em função da massa de RPL.

Na Figura 23 está o comportamento da concentração de cromo total, presentes em grande quantidade no resíduo LG2, em função da massa de RPL. Com o acréscimo do segundo há um decréscimo na concentração de cromo dissolvido e este fato pode estar relacionado com a oxidação térmica do cromo trivalente a cromo hexavalente.



Para que a oxidação do cromo ocorra é necessário que haja oxigênio presente. A pirita, presente no rejeito piritoso, para ser oxidada, necessita oxigênio e, como produto desta reação, libera SO_2 , conforme a reação:



5. Resultados e discussões

Aumentando a massa de sulfeto de ferro, em outras palavras, a massa de RPL no sistema, o oxigênio disponível para que o cromo sofra oxidação térmica diminui. Com isso sua concentração torna-se proporcionalmente menor.

Em função dos resultados obtidos definiu-se a que a massa de RPL mais adequada ao processo, em relação à seletividade dos metais de interesse sobre as impurezas, é de 1,2 gramas para cada 3 gramas de resíduo galvânico.

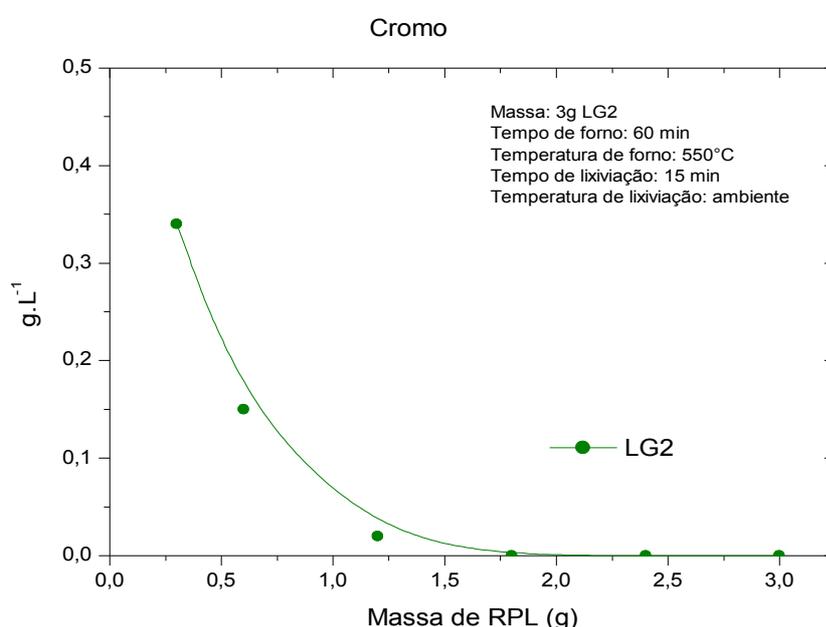


Figura 23: Influência da massa de RPL na concentração de cromo em solução.

A partir desta conclusão, o próximo passo é avaliar a influência da variável tempo de patamar na extração dos metais alvo.

Os resultados da variação deste parâmetro estão mostrados abaixo, iniciando na Figura 24. A partir desta figura é nítido observar que a extração do cobre aumenta até 90 min de patamar e a partir deste tempo não há crescimento significativo.

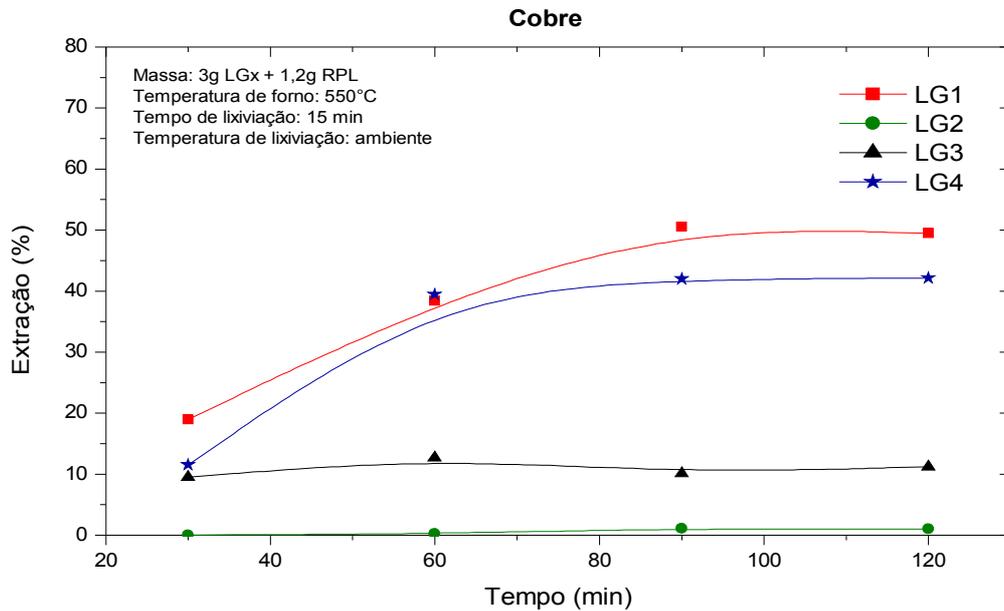


Figura 24: Influência do tempo de patamar na extração de cobre.

As amostras LG1-RPL e LG4-RPL alcançaram valores de extração superiores a 42%, sendo que a primeira obteve em torno de 50%. Novamente a amostra contendo cálcio, leia-se LG2, apresentou extração quase nula deste metal.

O comportamento citado no parágrafo anterior mostrou-se coerente para com os demais metais, o que significa que o ponto ótimo de extração é de 90 minutos e este foi o tempo de patamar definido para os próximos ensaios. Esta afirmação pode ser comprovada nas figuras 25 e 26, que são respectivas aos metais zinco e níquel.

5. Resultados e discussões

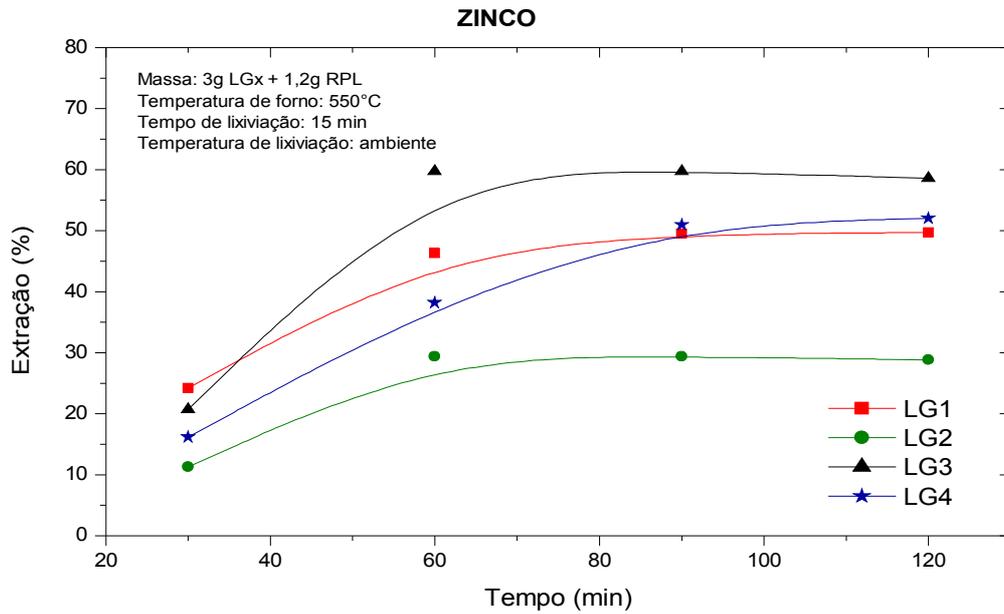


Figura 25: Influência do tempo de patamar na extração de zinco.

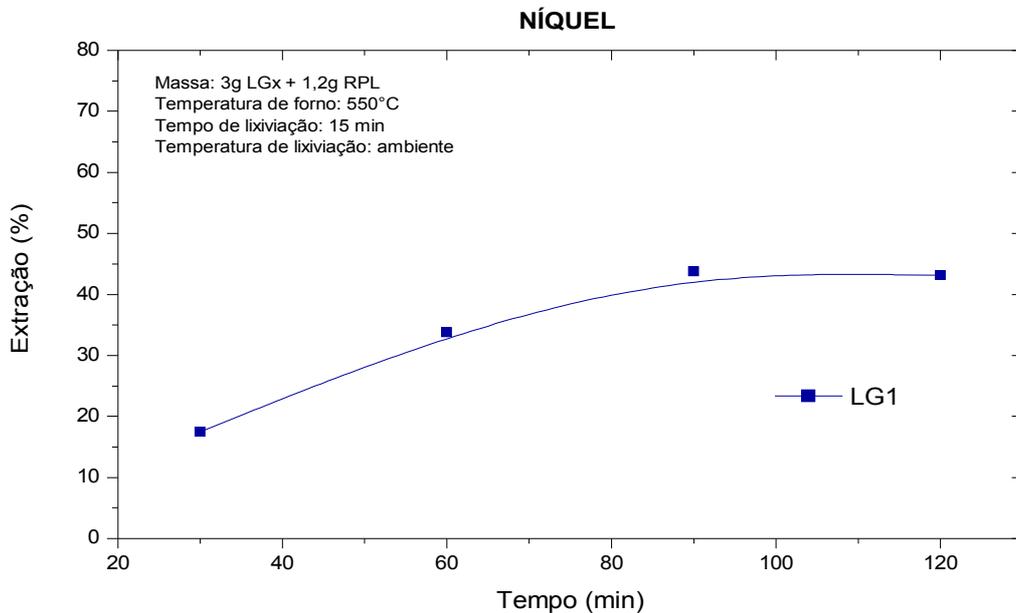


Figura 26: Influência do tempo de patamar na extração de níquel.

5. Resultados e discussões

O comportamento da concentração de ferro em função do tempo de patamar está na Figura 27. Observa-se que há um máximo de lixiviação quando decorrem 60 minutos e a partir deste ponto os valores em solução são inversamente proporcionais ao aumento do tempo em forno e este comportamento pode ser explicado pela decomposição térmica do sulfato de ferro a óxido de ferro. O óxido de ferro é consideravelmente menos solúvel do que seu respectivo sulfato. Traduzindo em números, no tempo de 90min, as concentrações de ferro são 80, 1, 16 e 26 mg.L^{-1} , respectivamente para os resíduos LG1, LG2, LG3 e LG4. Estes valores são interessantes pois, como já foi citado anteriormente, este elemento é uma impureza e, desta forma, quanto menor sua concentração mais seletivo é o processo.

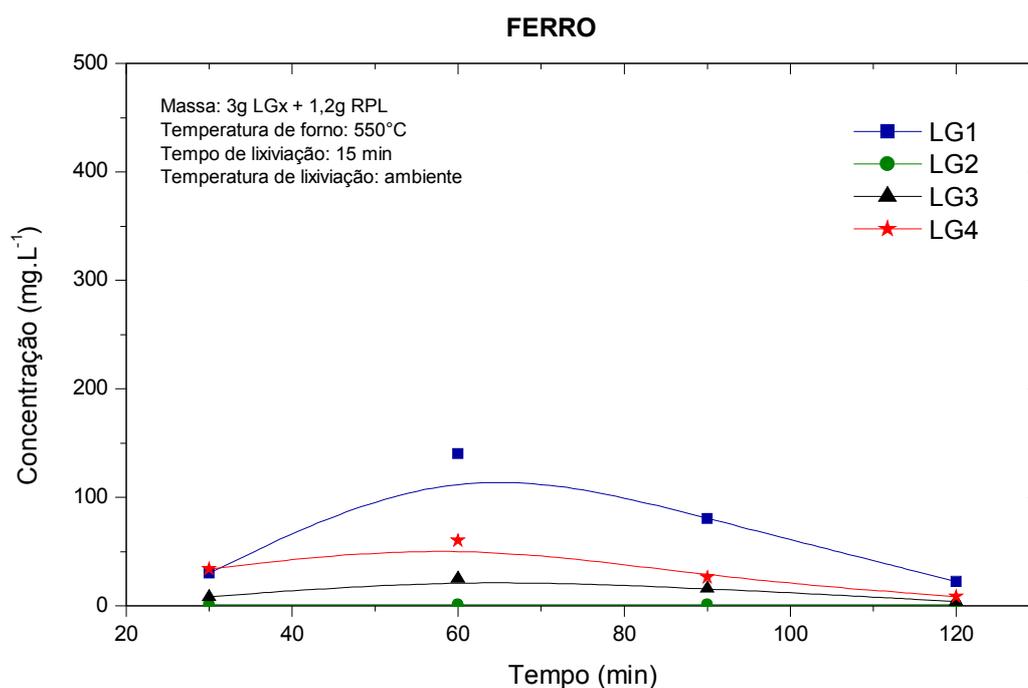


Figura 27: Concentração de ferro em função do tempo de patamar.

Em relação à temperatura ideal para realizar o processo pirometalúrgico, foram testados seis pontos entre 450°C e 700°C, em intervalos de 50°C.

O efeito da temperatura na extração dos metais foi semelhante em todos os resíduos estudados e bastante característica para o metal cobre. Este apresenta acréscimo até 550 a 600°C e, a partir desta temperatura, decai de maneira acentuada (Figura 28). Novamente não houve extração de cobre a partir das amostras LG2-RPL, devido às razões citadas acima.

Tümem et al [58] observaram comportamento semelhante em seu trabalho e propuseram uma explicação baseada na decomposição térmica do sulfato de cobre a oxissulfato de cobre e em consequência a óxido de cobre, através da reação:

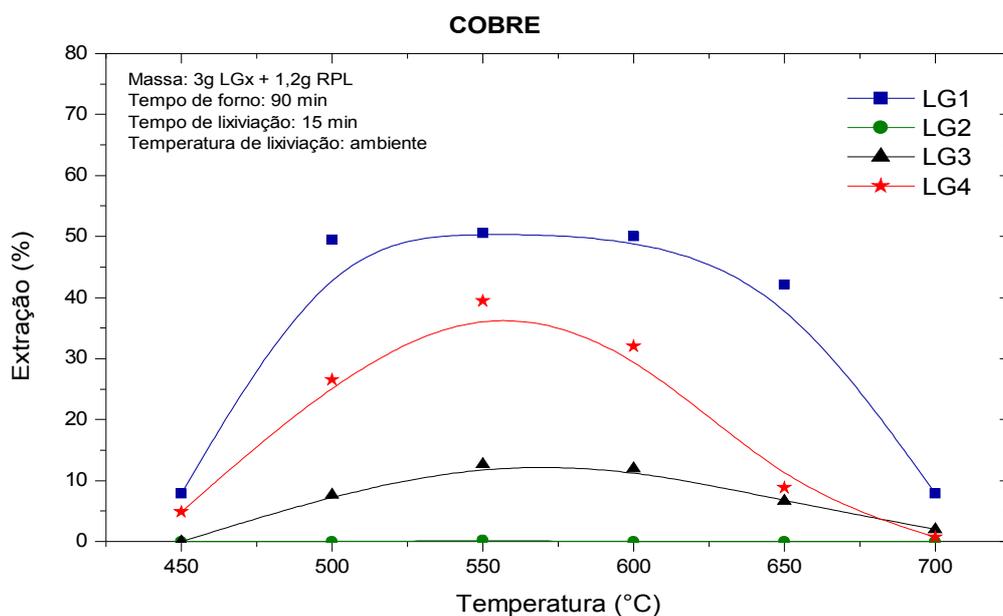


Figura 28: Influência da temperatura de patamar na extração de cobre.

Zinco (Figura 29) e níquel (Figura 30) não sofreram a mesma influência nesta faixa de temperatura. As extrações destes metais mantiveram-se praticamente constantes.

5. Resultados e discussões

A concentração de ferro (Figura 31) mostrou-se dependente do aumento da temperatura, de forma que para temperaturas superiores a 650°C não há mais ferro em solução, mesmo para as amostras LG1-RPL, as quais apresentam as maiores concentrações deste metal.

Na literatura é possível encontrar trabalhos de reciclagem de escórias da produção primária de cobre e que aplicaram esta propriedade para decompor térmicamente o sulfato de ferro a seu respectivo óxido e assim minimizar o excesso de ferro lixiviado nas soluções [57] e [60].

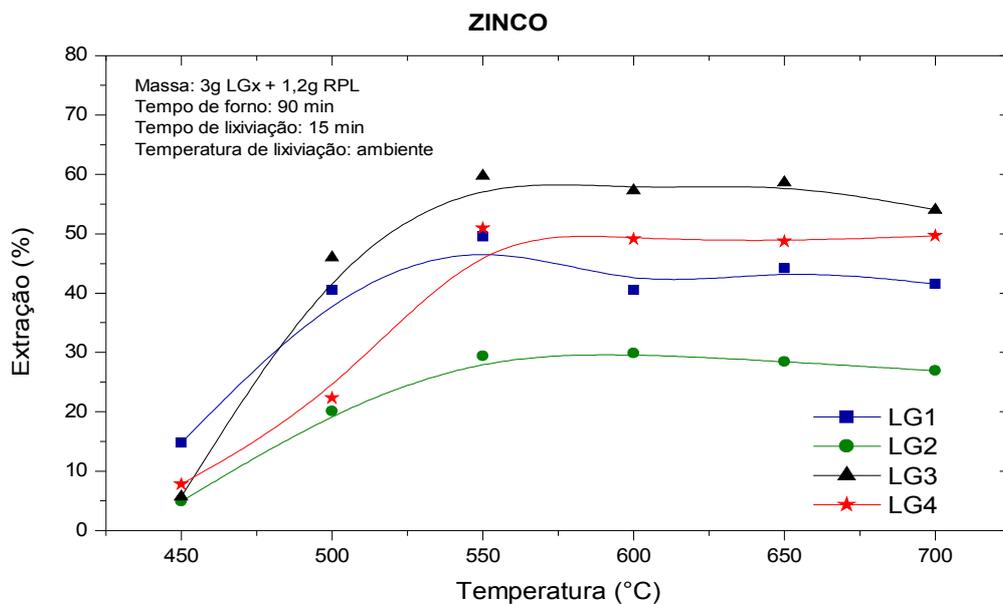


Figura 29: Influência da temperatura de patamar na extração de zinco.

5. Resultados e discussões

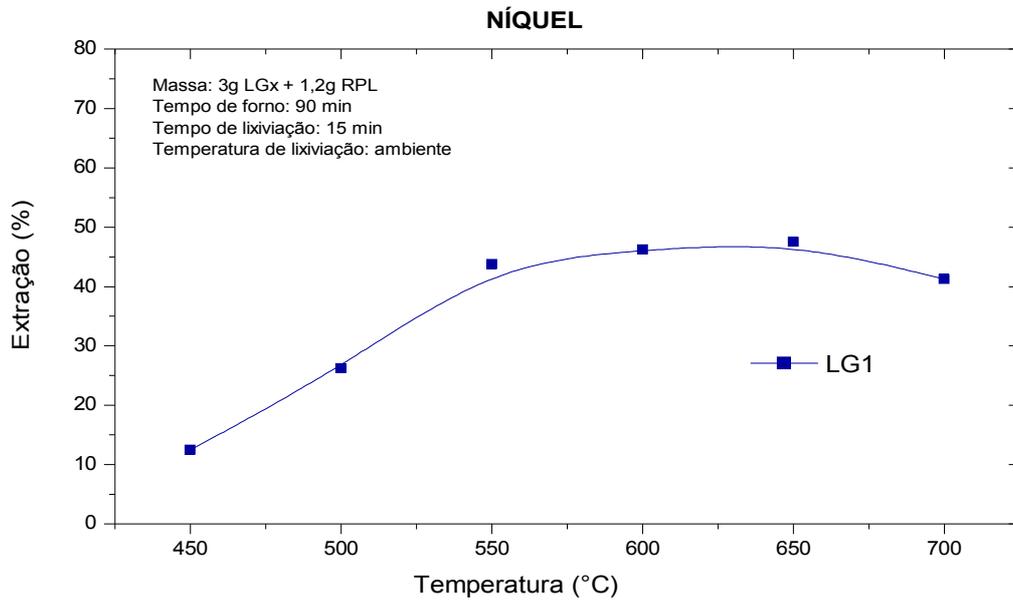


Figura 30: Influência da temperatura de patamar na extração de níquel.

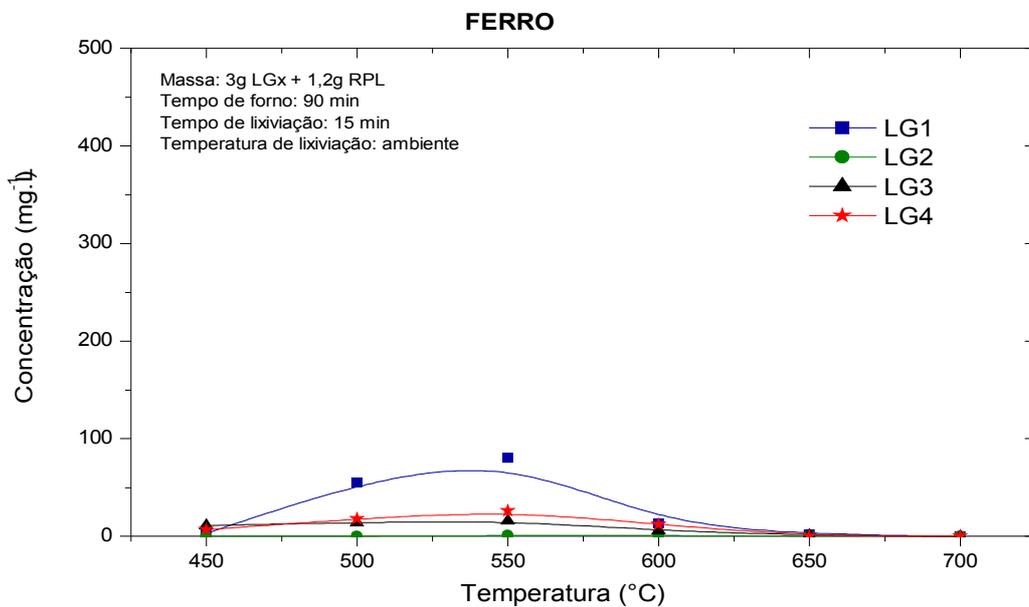


Figura 31: Concentração de ferro em função da temperatura de patamar.

5. Resultados e discussões

A partir destes últimos gráficos (28 a 31), ficou determinado que a temperatura de patamar mais adequada para este trabalho é 550°C. A concentração de ferro (Figura 31) mostrou-se dependente do aumento da temperatura, de forma que para temperaturas superiores a 650°C não há mais ferro em solução, mesmo para as amostras LG1-RPL, as quais apresentam as maiores concentrações deste metal.

Ao final desta batelada de ensaios, avaliando parâmetros que influenciam a eficiência da etapa pirometalúrgica, chega-se a extrações entre 13% a 50% para cobre, 50% a 59% para zinco e 47% para níquel.

Comparando com os resultados obtidos por Tümen et al [58], em seu trabalho de sulfatação de escórias da produção primária e secundária de cobre, observa-se que os resultados dele são muito superiores para cobre, alcançando mais de 90%, mas são inferiores para zinco e níquel, onde o intervalo percentual de extração é de 28% a 29% e 20% a 35%, pela ordem.

Em relação aos melhores resultados obtidos, a Tabela 10 traz o comparativo dos percentuais iniciais dos metais presentes nos resíduos, dos valores percentuais recuperados e também do valor mássico recuperado.

Tabela 10: Comparação da extração mássica e percentual dos resultados deste trabalho com o trabalho publicado por Tümen et al[58].

	Lodo Galvânico – LG1			Escória de cobre		
	Composição inicial (%)	Extração (%)	Massa sobre 100 g (g)	Composição inicial (%)	Extração (%)	Massa sobre 100 g (g)
Cu	14	50	7	4,1	98	4,01
Ni	3,08	47	1,4	0,66	35	0,23
Zn	7,2	49	3,2	1,37	29	0,39
		Total (g)	12		Total (g)	4,63

5. Resultados e discussões

No quesito valor mássico recuperado é que aparecem as maiores diferenças: enquanto são recuperadas aproximadamente 12 gramas de metais por 100 gramas do resíduo LG1, na escória de cobre a recuperação não passa de 4,6 gramas de metais por 100 gramas de escória.

Após a comparação com o trabalho publicado na literatura, há ainda alguns parâmetros a serem avaliados, como por exemplo, a influência da granulometria. Os resíduos LG3 e LG4 apresentam tamanhos de partículas maiores se comparados com LG1 e LG2. Esta diferença foi propositalmente provocada com o intuito de avaliar o quão importante é este parâmetro na extração dos metais.

Por isso, estes resíduos foram novamente submetidos a cominuição e o resultado de sua nova distribuição do tamanho das partículas está na Tabela 11. Para evitar confusões de nomenclatura, estes resíduos foram renomeados de LG3 e LG4 para LG3n e LG4n, respectivamente. Nota-se que, a partir da tabela 11, os novos valores estatísticos de LG3n e LG4n são semelhantes àqueles dos resíduos LG1 e LG2.

Tabela 11: Valores estatísticos das distribuições granulométricas dos resíduos LG3n e LG4n. Os valores de LG1, LG2, LG3 e LG4 são os mesmos da Tabela 7.

	LG1	LG2	LG3	LG3n	LG4	LG4n
D _{médio} (μm)	22,26	17,49	66,7	26,06	164,17	18,18
D ₁₀ (μm)	1,74	2,14	3,09	2,22	3,14	2,59
D ₅₀ (μm)	16,79	12,54	36,29	19,06	71,95	11,62
D ₉₀ (μm)	51,51	40,02	189,87	62,26	461,73	43,81

Os resultados comparativos entre as extrações que as diferentes distribuições granulométricas promovem estão na Tabela 12. Os valores de extração de cobre e zinco foram obtidos com 90 min de patamar a 550°C e 15 min de lixiviação, à temperatura

ambiente. Nota-se que a diferença entre as extrações é pequena, variando entre 0,5% a 3% a mais para os materiais de menor granulometria. Este pequeno acréscimo não é relevante para justificar 10 min de cominuição, sendo 5 min suficientes para este processo.

Tabela 12: Comparativo entre as extrações de cobre e zinco antes e depois da segunda etapa de cominuição.

Resíduo	Extração de Cobre (%)	Extração de Zinco (%)
LG3	12,7	59,8
LG3n	13,2	62,1
LG4	39,4	50,9
LG4n	40	53,7

A avaliação da influência do tempo de lixiviação e também do teor de sólidos em polpa foi realizada somente para os resíduos LG1, LG3n e LG4n. Por necessitar medidas que removam o excesso de cálcio da composição para que o tratamento de sulfatação seletiva alcance um resultado satisfatório, o resíduo LG2 não foi incluído nesta etapa.

Em relação à influência do teor de sólidos em polpa, observa-se que a diferença percentual na extração da polpa mais concentrada em sólidos (140 g.L^{-1}), em relação à mais diluída (14 g.L^{-1}) é em torno de 18% a 20% para os resíduos LG1 e LG3n e 10% para LG4n. Comparando agora a polpa com teor médio de sólidos (42 g.L^{-1}) em relação à menos concentrada (14 g.L^{-1}), encontra-se em torno de 1% a 5% de diferença na eficiência de extração, em favor à menos concentrada.

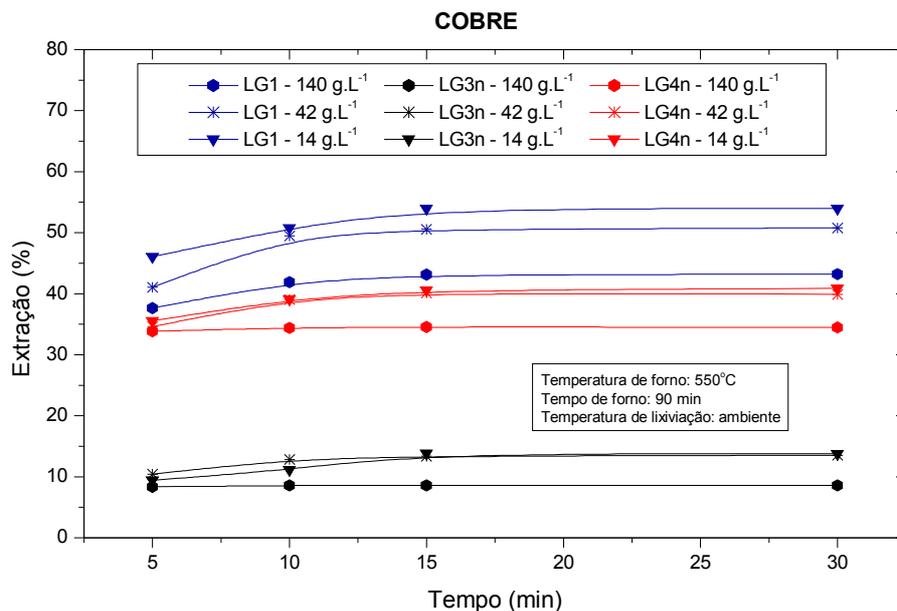


Figura 32: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de cobre.

Os resultados da avaliação do comportamento da extração de zinco em função dos itens teor de sólidos em polpa e tempo de lixiviação estão contidos na Figura 33.

A cinética de lixiviação é semelhante ao cobre e isto significa que não mais de 15 min são necessários para que a extração máxima ocorra. Alguns valores são ligeiramente superiores em períodos maiores, mas esta superioridade não é relevante a ponto de depender mais tempo de processamento nesta etapa. Este fato pode ser explicado pela rápida lixiviação dos sulfatos em água. Uma vez que estes compostos encontram-se em solução a extração cessa.

Há diferença significativa na eficiência da extração se comparados os valores extremos de concentração de sólidos em polpa, chegando a 20% para o resíduo LG1. Comparando-se a concentração intermediária com a polpa mais diluída, encontram-se diferenças de, no máximo, 3,2%, sendo que, em alguns pontos, esta diferença é nula.

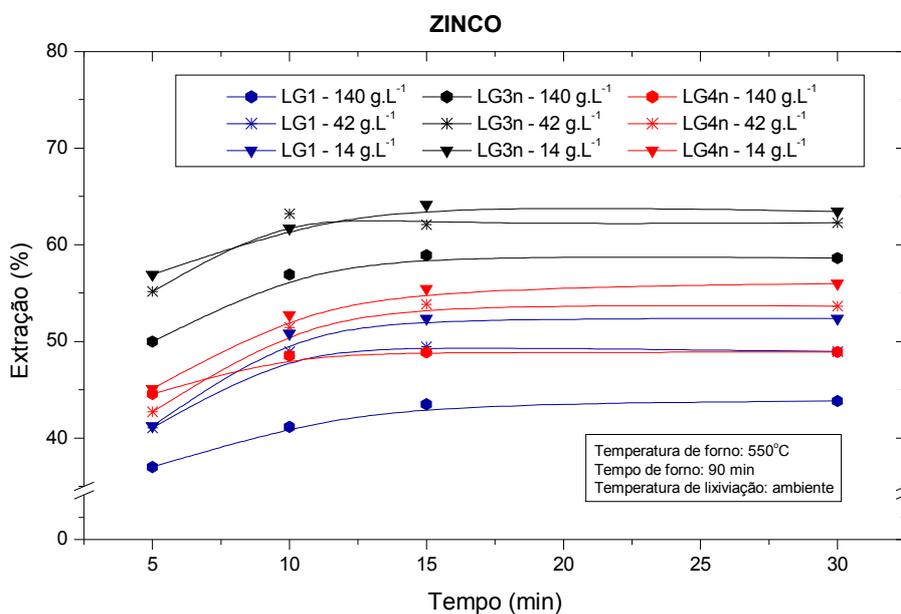


Figura 33: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de zinco.

O comportamento da extração de níquel também foi avaliado e está presente na Figura 34. Novamente, a exemplo de zinco e cobre, a extração é rápida e pouco extrai-se (no máximo 2,5%) a mais em períodos superiores a 15 min.

Também está claro que diminuindo o teor de sólidos consegue-se aumentar a extração deste metal (níquel), como os demais metais já citados. A diferença é de 11% a 17%, comparando a extração obtida com 14 g.L⁻¹ com a polpa de 140 g.L⁻¹ e de 6% a 7% entre as concentrações polpa de 14 g.L⁻¹ e de 42 g.L⁻¹.

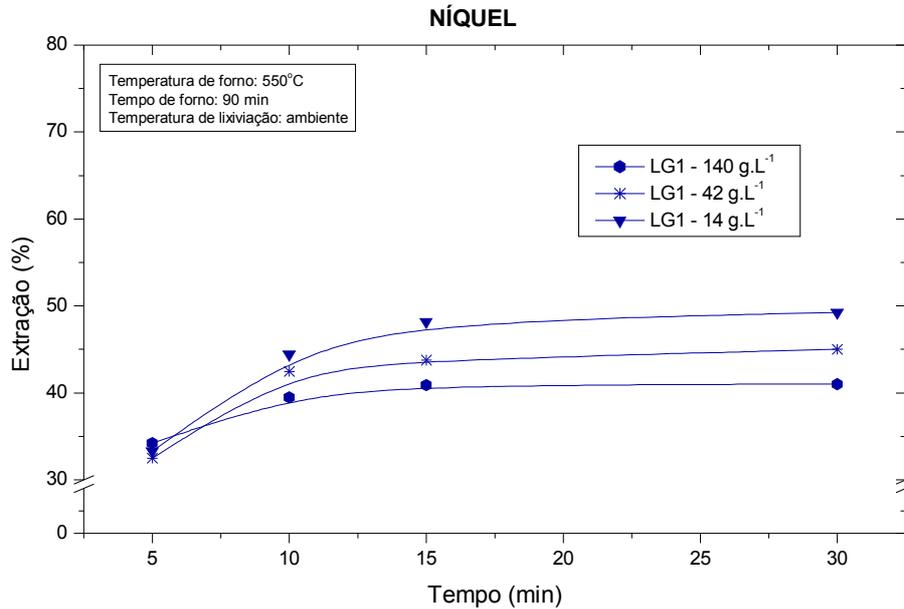


Figura 34: Influência do teor de sólidos em polpa e do tempo de lixiviação na extração de níquel.

5.5. Emissões gasosas

Em função da periculosidade que o gás dióxido de enxofre apresenta, fez-se necessário avaliar a quantidade deste gás nas emissões gasosas geradas na etapa pirometalúrgica. Os parâmetros utilizados nesta etapa foram os mesmos definidos acima, ou seja, 550°C de temperatura de patamar, 90 min de tempo de patamar e 1,2 g de massa de RPL.

Os resultados estão presentes na Tabela 13 e pode ser visto que o máximo de enxofre emitido durante a etapa pirometalúrgica é 5,76mg, referente a amostra LG4-RPL, que corresponde a 1.27% do valor inicial de enxofre.

Tabela 13: Análise das emissões gasosas em função da presença de enxofre.

	<i>Massa de enxofre emitida (mg)</i>	<i>% de S desperdiçado</i>
LG1	4,45	0,4
LG2	1,8	0,98
LG3	4,22	0,93
LG4	5,76	1,27

Em relação aos demais metais e a possibilidade deles serem emitidos como particulados ou até mesmo sofrerem sublimação ou evaporação, pode-se ter como base o trabalho publicado por Basegio et al [71]. Neste estudo de tratamento térmico de resíduos de couro, com temperaturas superiores a 1000°C, os metais presentes são semelhantes, variando apenas os percentuais. Como conclusão, eles afirmam que apenas zinco e cloretos são emitidos e em baixa quantidade.

Levando em conta que neste trabalho a temperatura é inferior (550°C), apenas foram feitas análises para detectar a presença de zinco e, em nenhuma das amostras analisadas, ele foi detectado.

6. Conclusões

Embora a extração dos metais de interesse não tenha alcançado valores expressivos, isto é, acima de 90%, os resultados são promissores em vista da seletividade do processo frente a impurezas como ferro e cromo que permanecem no resíduo sólido, enquanto cobre, zinco e níquel são solubilizados.

O cálcio presente em um dos resíduos provou ser prejudicial à extração dos metais de interesse em função de sua grande afinidade com o enxofre.

As melhores condições pirometalúrgicas para a realização deste processo são 550°C de temperatura, 90 minutos de patamar em forno e massa de RPL igual a 1,2 gramas.

As lixiviações dos metais em água são rápidas e, de um modo geral, não necessitam de períodos maiores do que 15 min.

O teor de sólidos em polpa é relevante mas apresenta influência limitada, sendo que a polpa menos concentrada (14 g.L^{-1}) apresenta melhores resultados de extração.

Os melhores resultados obtidos para extração dos metais é de 60% de zinco, 49% de níquel e 50% de cobre.

A concentração máxima de ferro em solução é de 80 ppm e o cromo, apenas no resíduo LG2, está presente em concentração menor do que 20 ppm.

Em relação às emissões gasosas, o percentual máximo de enxofre emitido, em relação à massa inicial na carga do forno, é de 1,27%. Zinco, o metal mais volátil no sistema, não foi detectado nas emissões gasosas.

7. Sugestões para futuros trabalhos

As próximas etapas estão ligadas a maximização da extração dos metais de interesse na etapa hidrometalúrgica do processo, como teor de polpa, temperatura e tempo de lixiviação. Pretende-se, portanto:

- Avaliar os parâmetros (temperatura ideal, uso de catalisadores, tempo de reação) que influenciam as reações pontuais, como por exemplo, a liberação do SO_2 , sua oxidação a SO_3 e posterior reação com o óxido ou hidróxido presente no resíduo;
- Avaliar as diferentes fontes de SO_2 (pirita, ácido sulfúrico, sulfato de amônio, etc). Definir qual delas apresenta melhores resultados, em relação, principalmente, quanto à cinética e ao rendimento;
- Realizar ensaios com diferentes resíduos sólidos em um sistema mais adequado em relação ao trabalho anterior;
- Avaliar o uso de sistemas do tipo leito fluidizado, forno rotativo ou sistema similar para que a interação sólido-gás seja mais efetiva.
- Procurar formas para a separação do óxido de cálcio dos demais compostos presentes nos resíduos.
- Estudar a recuperação dos metais cobre, zinco e níquel em solução e avaliar o efluente gerado após a recuperação destes.
- Avaliar o resíduo gerado na etapa hidrometalúrgica e procurar destinações ou tratamentos adequados a ele.

8. Referências Bibliográficas

- 1: SCHLESINGER, M., PAUNOVIC, M., Modern electroplating Jonh Wiley & Sons Inc., 868p. 2000.
- 2: MANCUSO, P., Empresas do setor de tratamento superficial têm muito o a fazer. Tratamento de superfície. 130, 44-46. 2005.
- 3: BROOKS, C. S., Metal recovery from industrial waste Lewis Publishers, 246p. 1991.
- 4: VEGLIÒ, F., QUARESIMA, R., FORNARI, P. e UBALDINI, S., Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. Waste Management 23, 245-252. 2003.
- 5: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PESQUISA MINERAL, Preços dos metais. <http://www.dnpm.gov.br/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=39>, acessado em 02/01/2006.
- 6: FERREIRA, A. B. H, et al, Dicionário Aurélio básico da língua portuguesa. Ed. Nova Fronteira, 687p. 1988.
- 7: BERNARDES, A. M., NÍQUEL, C. L. V., SCHIANETZ, K., SOARES, M. R. K., SANTOS, M. K. e SCHNEIDER, V. E. , Manual de orientações básicas para minimização de efluentes e resíduos na indústria galvânica. SENAI, 62p. 2000.
- 8: RIO GRANDE DO SUL, Norma técnica - SSMA n 01/89. 16 de março de 1898.
- 9: BERNARDES, A. M., BOHLINGER, I. e WUTH, W., Thermal treatment of galvanic sludges for environmental compatibility. JOM , 59-62. 1996.
- 10: MAGALHÃES, J. M., SILVA, J. E., CASTRO, F. P. e LABRINCHA, J. A., Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. Journal of Environmental Management 75, 157-166. 2005.
- 11: STERNER, O., Chemistry, health and environment. Wiley-VCH, 345p. 1999.

8. Referências Bibliográficas

- 12: EVANGELOU, V. P., Environmental soil and water chemistry: principles and applications John Wiley & Sons, INC., 564p. 1998.
- 13: ABTS, Curso de galvanoplastia. Associação brasileira de tratamento de superfície, 113p. 1995.
- 14: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR10004 - Resíduos sólidos: classificação, 2004.
- 15: LENZ, G. R. e RAMOS, B. W., Combustíveis fósseis sólidos no Brasil: carvão, linhito, turfa e rochas oleígenas.. 1985.
- 16: TEIXEIRA, E. C., PIRES, M. J. R., FIELDER, H. D., ROCHA, J. C. e CHERIAF, M., Meio ambiente e carvão, impactos da exploração e utilização. Segunda ed. FEPAM, 498pp. 2002.
- 17: MILIOLI, G., POMPÊO, M., ALEXANDRE, N. Z. e CITADINI-ZANETTE, V., O sul do estado de Santa Catarina. <http://vivimarc.sites.uol.com.br/aregiao.htm>, acessado em 27/06/2005.
- 18: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR10005 - Procedimentos para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, 2004.
- 19: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10006 - Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos., 2004.
- 20: PHILLIPP, P. C., Recycling plating wastes into products. , 445-458. 1995.
- 21: LUZ, A. B., POSSA, M. V. e ALMEIDA, S. L. M., Tratamento de minérios CETEM/CNPQ, 676p. 1998.
- 22: HAYES, P. C., Process principles in minerals and materials production. Hayes publishing, 730p. 1993.
- 23: KOX, W. M. A. e VAN DER VLIST, E., Thermal treatment of heavy-metal-containing wastes. Conservation and Recycling 4, 29-38. 1981.
- 24: HANEWALD, R. H., SCGWEERSM M. E. e ONUSKA, J. C., Recycling metal bearing wastes through pyrometallurgical technology. Hazardous wastes 24, 257-262. 1992.

8. Referências Bibliográficas

- 25: SZENTE, R. N., BENDER, O. W., SCHROETER, R. A., GARCIA, M. G. e SOUZA, L. B., Treating electroplating residues with thermal plasma. *JOM* , 32-35. 1998.
- 26: RAMACHANDRAN, K. e KIKUKAWA, N., Plasma in-flight treatment of electroplating sludge, *Vacuum* 59, 244-251. 2000.
- 27: HAUN, R. E., LAMPSON, R. A. e PAULSON, W. S., Metallurgical Processes for the Early Twenty-First Century: Novel applications of plasma processing related to metallurgical wastes. The Minerals, Metals & Materials Society, 2102p. 1994.
- 28: RAJMOHAN, N. e JACOB, K. T., Combined sulphation-chlorination roasting of oxides. *Minerals Engineering* 5, 235-243. 1992.
- 29: APTE, A. D., TARE, V. e BOSE, P., Oxidation of Cr(III) in tannery sludge to Cr(VI): field observation and theoretical assessment. *Journal of Hazardous Materials* 121, 215-222. 2005.
- 30: Corpo técnico da CETESB, Resíduos sólidos industriais. Segunda edição. CETESB, 233p. 1993.
- 31: BEDNARIK, V., VONDRUSKA, M. e KOUTNY, M., Stabilization/solidification of galvanic sludges by asphalt emulsions. *Journal of Hazardous Materials B122*, 139-145. 2005.
- 32: ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S., Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process. *Resources, Conservation and Recycling* 31, 71-82. 2000.
- 33: RACT, P. G., ESPINOSA, D. C. R. e TENÓRIO, J. A. S., Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. *Waste Management* 23, 281-285. 2003.
- 34: ROY, A., EATON, H. C., CARTLEDGE, F. K. e TITTLEBAUM, M. E., Solidification stabilization of a heavy-metal sludge by a portland-cement fly-ash binding mixture. *Hazardous waste and hazardous materials* 8, 33-41. 1991.
- 35: CLAUDIO, J. R., SOBRINHO, P. A., Solidification of electroplating waste-water treatment sludges with cement. *Water science and technology* 22, 287-301. 1990.

8. Referências Bibliográficas

- 36: SILVA, A. C.; MELLO-CASTANHO, S. R. H., Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition. *Journal of Non-Crystalline Solids* 348, 211-217. 2004.
- 37: YANG, G. C. e KAO, K. L., Electroplating and calcium carbonate sludges as binding material for sludge solidification. *Waste Environment Research* 68 (2), 215-221. 1996.
- 38: CIOFFI, R., LAVORGNA, M. e SANTORO, L., Environmental and technological effectiveness of a process for the stabilization of a galvanic sludge. *Journal of Hazardous Materials* B89, 165-175. 2002.
- 39: MAGALHÃES, J. M., SILVA, J. E., CASTRO, F. P. e LABRINCHA, J. A., Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. *Journal of Hazardous Materials* B121, 69-78. 2005.
- 40: FERREIRA, J. M. F., ALVES, H. A. e MENDONÇA, A. M., Inertization of galvanic sludges by its incorporation in ceramic products. *BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPANOLA DE CERAMICA Y VIDRIO* 38, 127-131. 1999.
- 41: LEE, C. C. e LIN, S. D., *Handbook of environmental engineering calculations*. McGraw-Hill, 1504p. 1999.
- 42: NEWTON, J., *Extractive metallurgy*. John Wiley & Sons, 532p. 1959.
- 43: BODSWORTH, C., *The extraction and refining of metals*. CRC Press, 348p. 1994.
- 44: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINEIRA, Sumário mineral. <http://www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/sumariomineral2000/GIPSITA.doc>, acessado em 02/01/2006.
- 45: HABASHI, F., How can hydrometallurgy solve the environmental problems of smelters. *REWAS*, 735-745. 1999.
- 46: BAYER, G. e WIEDEMANN, H. G., Thermal analysis of chalcopyrite roasting reactions. *Thermochimica Acta* 198, 303-312. 1992.
- 47: BURKIN, A. R., *Chemical hydrometallurgy: Theory and principles*. Imperial College Press, 414p. 2001.

- 48: UNIDO, How to start manufacturing industries: Recovery of metals from metal sludges. 1993.
- 49: PARK, B., Metals recycling from wastes sludges by ammoniacal leaching followed by solvent extraction. 2001.
- 50: SILVA, J.E., SOARES, D., PAIVA, A. P., LABRINCHA, J. A. e CASTRO, F., Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media. *Journal of Hazardous Materials B121*, 195-202. 2005.
- 51: FORNARI, P. e ABBRUZZESE, C., Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions. *Hydrometallurgy* 52, 209-222. 1999.
- 52: JANDOVÁ, J., STEFANOVÁ, T. e NIEMCZYKOVÁ, R., Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hydrometallurgy* 57, 77-84. 2000.
- 53: STENZEL, R. e CARLUB, V., The new smelting plant of Nickelhütte Aue GmbH. *ERZMETALL* 53 (2), . 2000.
- 54: NICKELHÜTTE, Nickelhütte Aue. http://www.nickelhuette-aue.de/index_fs_eng.html, acessado em 27/06/2005.
- 55: GILL, C. B., Nonferrous extractive metallurgy. John Wiley & Sons, 346p. 1980.
- 56: VAN ANDERSALE, D. G., Hydrometallurgy of base metals. McGraw-Hill, p. 1953.
- 57: SULKA, L. B., PANDA, S. C. e JENA, P. K., Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slags through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid. *Hydrometallurgy* 16, 153-165. 1986.
- 58: TÜMEN, F. e BAILEY, N. T., Recovery of metals from copper smelter slags by roasting with pyrite. *Hydrometallurgy* 25, 317-328. 1990.
- 59: ALTUNDOĞAN, H. S. e TÜMEN, F., Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate. *Hydrometallurgy* 44, 261-267. 1997.
- 60: ARSLAN, C. e ARSLAN, F., Recovery of copper cobalt and zinc from copper smelter and converter slags. *Hydrometallurgy* 67, 1-7. 2002.

8. Referências Bibliográficas

- 61: HAGNI, A. M.; HAGNI, R. D. e TAYLOR, P. R., Process mineralogy of roasted pyrite and arsenopyrite. JOM april, 36-38. 1992.
- 62: ŽIVKOVIĆ, Ž. D., MITESVSKA, N. e SAVOVIĆ, V., Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process. Thermochemica Acta 282/283, 121-130. 1996.
- 63: BISWAS, K. e DAVENPORT, W. G., Extrative metallurgy of copper, second ed. Pergamon Press, p. 1980.
- 64: WEAST, R. C., Handbook of chemistry and physics. CRC Press, p. 1980.
- 65: FACT-WEB PROGRAMS, Predom-web. <http://www.crct.polymtl.ca/predomweb.php?lang=>, acessado em 08/08/2005.
- 66: ROSSINI, G. e BERNARDES, A. M., Avaliação do tratamento pirometalúrgico da mistura de rejeito piritoso e lodo galvânico. Trabalho de conclusão de curso, 49p.p. 2003.
- 67: FACT-WEB PROGRAMS, Equilib-WEB. <http://www.crct.polymtl.ca/equiwebmenu.php>, acessado em 8/08/2005.
- 68: LIDE, D. R., Handbook of chemistry and physics. CRC Press, 2656p. 1998.
- 69: ASTM Designation D 3177 – 89, Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. 1997.
- 70: ASTM D 2216 - 98, Laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock by mass. 1998.
- 71: BASEGIO, T., BERUTTI, F., BERNARDES, A. e BERGMANN, C. P., Environmental and technical aspects of the utilisation of tannery sludge as a raw material for clay products. Journal of the European Ceramic Society 22, 2251-2259. 2002.

ANEXO – TRABALHO PUBLICADO

Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment

Gustavo Rossini*, Andréa Moura Bernardes

LACOR, PPGEM, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500 Bloco 4, Prédio 74, sala103, 91501-970 Porto Alegre, RS, Brazil

Received 29 June 2005; received in revised form 12 September 2005; accepted 15 September 2005

Available online 16 November 2005

Abstract

This paper reports a study, on laboratory scale, of sulphating roasting to perform a treatment for a selective recovery of valuable metals from galvanic sludge. The target metals were copper, zinc and nickel and the sulphating agent used was pyrite, from coal wastes. The particularity of this treatment is the use of two hazardous wastes as raw material. They are generated in large quantities at coal extraction sites (coal wastes) and at plating shops (galvanic sludge).

The wastes were characterized by X-ray fluorescence (XRF), particle size distribution and water contents. The chemical characterization showed sludges with high copper concentration, with more than 14% (dry base). In the roasting step, the galvanic sludge was mixed with pyritic waste and the parameters evaluated were galvanic sludge/pyrite ratio, roasting temperature and roasting time. After roasting, the product of reaction was leached with water in room temperature for 15 min. Considering that other studies have already demonstrated that the pyrometallurgical step determines the process efficiency, this paper only reports the influence of pyrometallurgical parameters. Hydrometallurgical processes will be better evaluated in further studies.

The conditions that best reflect a compromise between the valuable metal recover and the economical viability of the process were achieved for 1:0.4 galvanic sludge/pyrite ratio, 90 min of roasting time and 550 °C of roasting temperature. These conditions lead to a recovery of 60% zinc, 43% nickel and 50% copper.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Galvanic sludge; Metals recovery; Sulphating roasting

1. Introduction

Considering the present natural resources depletion, several researchers are looking for alternatives that treat industrial wastes and post use products with the objective to transform them in secondary raw material. The second relevant aspect of this kind of research, but not less important, is that, metallic scraps and sludges, when not correctly managed, are promising sources for environmental disasters.

Galvanic processes are based on metal plating baths and rinsewaters. They generate effluents with a metal concentration varying with the installed process. Traditional systems reduce the toxicity of wastewater by aggregating disposed aqueous solutions of various concentrations, followed by treatment

with chemicals to coagulate, flocculate, and settle out solid wastes for off-site disposal [1]. This solid waste is listed on Brazilian Standard NBR10004 as hazardous and classified as F006 [2]. This code is also found in the Code for Federal Regulations, used by EPA agency [3]. This classification is based on heavy metals contents, as published by Magalhães et al. [4] and Bernardes et al. [5], like copper, zinc, lead, nickel, etc.

Medium and large plating shops generate, monthly, between two and three tons of this solid waste, also called galvanic sludge (GS) and, in southern of Brazil, the number of plating shops or industries that work with surface finishing is more than 500. Nowadays the majority of the waste generated is disposed on landfill sites [6].

Galvanic sludges presents chemical compounds like hydroxides, hydrate oxides and metal salts used in finishing operations (of chromium, nickel, zinc, cadmium, tin, lead, copper, etc.). Calcium carbonates, sulphates and phosphates are usually

* Corresponding author. Tel.: +55 5133169430; fax: +55 5133169430.
E-mail address: gustavo.rossini@ufrgs.br (G. Rossini).

present when the neutralization of the stream is done with lime [6].

There are several treatment routes proposed in the literature to avoid dumping, or in other words, recycle the wastes. They can be divided into three processes: hydrometallurgical, pyrometallurgical and a mixed of both. The examples of hydrometallurgical processes are reported by Vegliò et al. [7], Odle et al. [8], Rajcevic [9] and Silva et al. [10]. Their works are related with acid leaching and metal separations with precipitation, solvent extraction or electrowinning. The main characteristic of acid leaching is low selectivity among valuable metals and impurities. There is also a study with alkaline leaching in ammoniacal media, followed by solvent extraction, developed by Park [11]. This author concluded that alkaline leaching is much more selective, but the overall efficiency in valuable metals extraction is low. Silva et al. [12] published a comparison between acid and alkaline media in galvanic sludge leaching and the conclusions were similar.

In the pyrometallurgical process, the majority of researches just treat wastes with restricted chemical composition of selected elements or maximum and minimum concentrations [13,14]. Another use of high temperature reactions is the solidification/stabilization systems with clinker [15,16], calcium carbonate [17] and silica and feldspar [18]. These processes related with solidification and/or stabilization are not focused on metals recovery.

There is also the third option, which uses pyrometallurgical and hydrometallurgical processes associated. One alternative is the case of Nickelhütte Aue [19]. This commercial process is designed to the treatment of galvanic sludge with high copper, nickel and cobalt contents. Initially the sludge is mixed with pyrite (iron sulphide) and introduced in a furnace with oxidant atmosphere, in order to oxidize the pyrite to iron oxide and release sulphur dioxide, what changes the furnace atmosphere. The target metals are transformed in sulphide and then processed in primary metallurgy.

This work proposes a similar solution, but with atmosphere and temperature conditioned to produce selective sulphating roasting of target metals. Other authors [20,21] show the use of similar procedure to remove metals from primary and secondary copper slags. The proposed reaction, responsible to metals extraction in sulphate form, is presented below [21]:



At this work, the source of sulphur dioxide is a coal waste containing pyrite, abundant in coal extraction sites. This waste can also cause impact to the environment with the possibility of presenting acid mine drainage if not carefully disposed of [22].

2. Experimental procedure

Four kinds of galvanic sludge from three different industries located in the southern of Brazil were collected at the effluent treatment plant and labeled as GS1, GS2, GS3 and GS4. The first industry works with jewellery, the second produces appliance controls and the third one acts in several areas, from manual tools to electric engines. All plating shop have a conventional

effluent treatment station. They use a physico-chemical process with the consequent generation of these kind of sludges. The coal waste (CW), containing pyrite, was collected at Mina do Recreio, southern of Brazil too.

The GS samples were dried at 110 °C for 24 h in a muffle furnace and then crushed in a ball mill. The coal waste was received in dry form, so it was just crushed, first in a jaw mill and on a second step in a ball mill too. The particle size distribution was analyzed with a laser diffraction equipment (Mod. Cilas 1180).

The CW was submitted to a pre-leaching step with 25% HCl solution in order to remove limestone. This calcium compound is sulphur consumer and its presence causes a decrease in the efficiency of sulphating roasting reaction [23]. After leaching, the CW was filtered, washed and dried at 110 °C for 24 h.

After materials preparation, they were characterized by X-ray fluorescence (Mod. Shimadzu XRF 1800). The results of particle size and chemical analyses are shown in Tables 1 and 2, respectively.

The mixture of leached coal waste (LCW) and GS was placed in an alumina crucible and the sulphating roasting was carried out on a muffle furnace, which was preheated to the required temperature. The amount of GS in the samples was 3 g. The roasting variables were LCW mass (0.3–3 g), roasting time (30–120 min) and roasting temperature (450–700 °C).

After roasting, the samples were removed from the furnace, cooled off at room temperature and leached with distilled and deionized water. The volume added was 50 mL. The pulp was magnetically stirred (100 min⁻¹). After 15 min the pulp was filtered, using a Whatman no. 42 filter paper, and the volume was completed to 100 mL with consecutive washes. The leachates were then acidified to prevent metals precipitation and analyzed by atomic absorption spectrophotometry (Mod. CG AA7000 SBC).

3. Results and discussions

The chemical analyses of the leachates were used to relate the samples extractions to roasting variables. The experimental errors, determined by different experiments were $\pm 3.5\%$. The results are presented in Figs. 1–12. Figs. 1–3 show the graphics related to the influence of the mass of LCW in the sulphating roasting and consequently extraction of target metals. The first figure, related to the copper extraction, shows an increase in extraction with LCW mass until the value 0.6 g. After this point there is no remarkable tendency. Although the amount of copper in the wastes GS1 and GS2 is almost the same, the extraction of this metal in the second waste, was almost zero. The following figure (Fig. 2) shows the zinc behavior and its extraction raises until 1.8 g. However, the extraction value with 1.8 g of LCW, is not considerably higher than the value extracted when the mass of LCW is 1.2 g. The nickel behavior, which is only present in GS1, was similar to zinc with a maximum value obtained with 1.8 g of LCW. Again, this value is not higher than the value obtained with 1.2 g (Fig. 3).

The solubility values of the low commercial valuable metals (Fe, Ca and Cr) are presented in Fig. 4 and Table 3. These

Table 1
Materials particle size after crushing

	Galvanic sludge (%)				Leached coal waste, LCW (%)
	GS1	GS2	GS3	GS4	
$D_{average}$ (μm)	22.26	17.49	66.7	164.17	70.22
$D_{10\%}$ (μm)	1.74	2.14	3.09	3.14	3.78
$D_{50\%}$ (μm)	16.79	12.54	36.29	71.09	28.69
$D_{90\%}$ (μm)	51.51	40.02	189.87	461.73	206.42

D = diameter.

Table 2
Solid wastes elementary chemical composition (dry base)

	Galvanic sludge (%)				Leached coal wastes, LCW (%)
	GS1	GS2	GS3	GS4	
Fe	9.6	0.8	0.16	0.2	43.2
Cu	14.7	13.9	60.2	37.8	ND
Zn	7.2	7.5	3.22	21.2	ND
Ni	3.08	ND	ND	ND	ND
Ca	0.2	10.8	ND	0.35	1.8
Al	2.35	0.11	0.19	0.46	0.6
Si	0.66	0.1	0.14	0.13	1.2
P	1.22	ND	ND	0.15	ND
Na	0.16	0.8	0.6	ND	0.4
Sn	0.26	1.01	ND	ND	ND
S	1.13	2.04	0.38	0.17	37.8
Cr	0.25	18	ND	ND	ND
H ₂ O	67.5	60.2	59.2	89	0.5

ND: not detected.

metals are considered as contaminants in the process, so their concentration should be as low as possible. In the figure, it is observed that iron concentration on leachate is proportional to the increasing of LCW mass, and this tendency is explained by the increase of the iron amount available to be leached, since the LCW has high iron content. It is possible to see that solutions from GS1/LCW samples have the highest iron content and this fact is explained by the amount of iron present in the initial waste GS1 composition, as seen in Table 2. The lowest concentration value was observed in GS2/LCW samples.

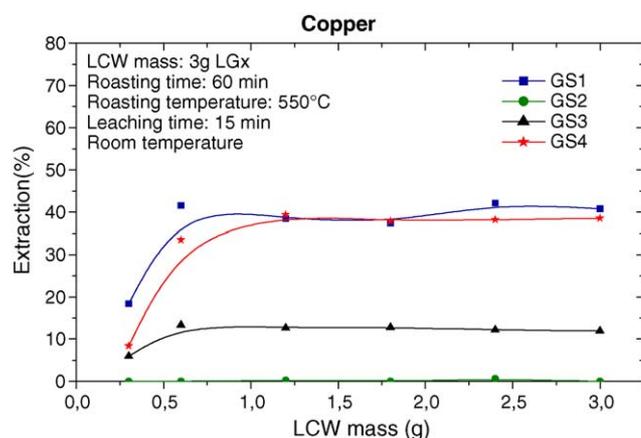


Fig. 1. LCW mass influence on copper extraction.

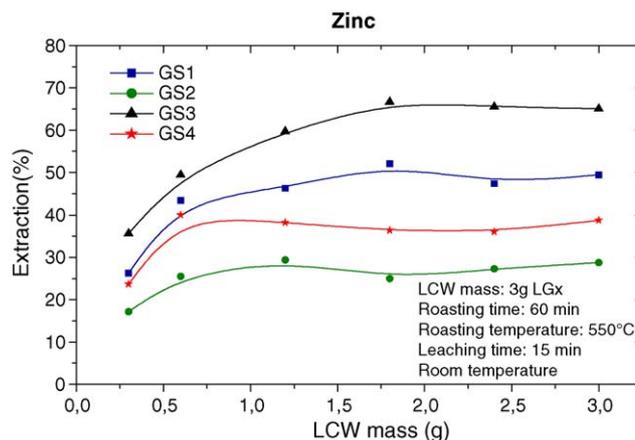


Fig. 2. LCW mass influence on zinc extraction.

Table 3
Influence of LCW mass in calcium and chromium concentration in GS2/LCW samples

Impurities	Leached coal waste mass (g)					
	0.3	0.6	1.2	1.8	2.4	3.0
Calcium (g L^{-1})	1.1	2.1	2.5	2.4	2.5	2.6
Chromium (g L^{-1})	0.34	0.15	0.02	ND	ND	ND

ND: not detected.

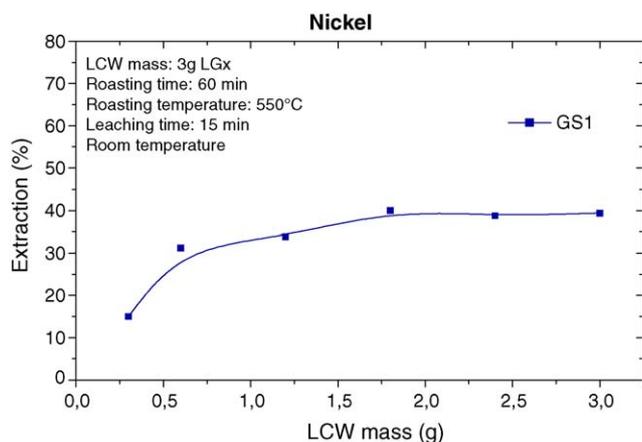


Fig. 3. LCW mass influence on nickel extraction.

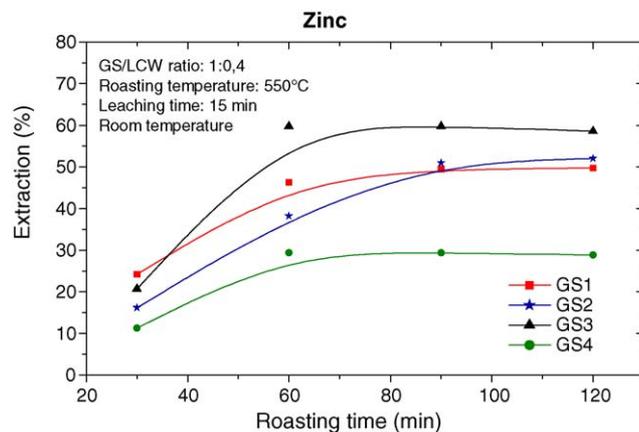


Fig. 6. Roasting time effect on zinc extraction.

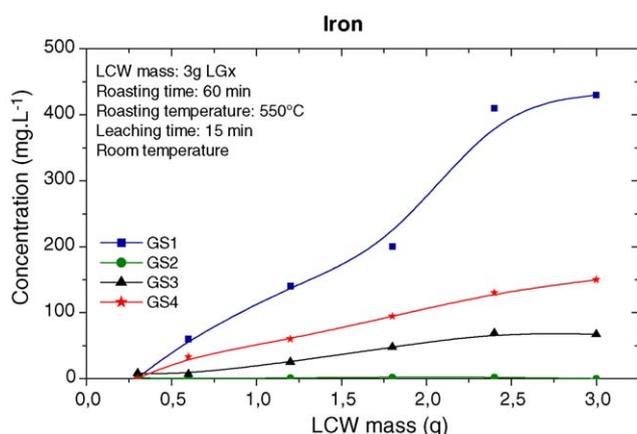


Fig. 4. LCW mass influence on iron concentration in liquid samples.

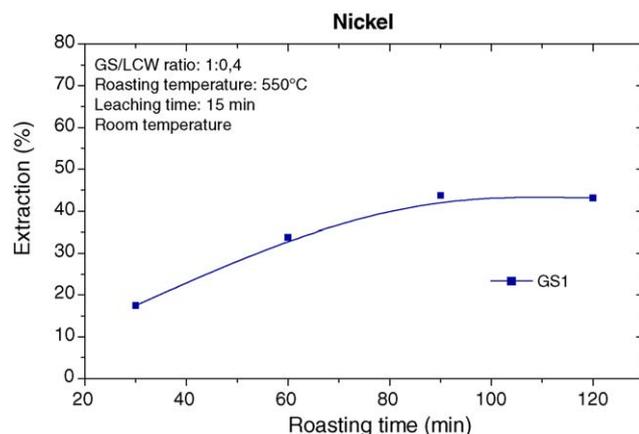
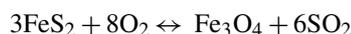


Fig. 7. Roasting time effect on nickel extraction.

Chromium and calcium are present in highest concentration in GS2/LCW samples. Their concentrations in solution, related to the LCW mass, are shown in Table 3. The increase of LCW mass decreases the concentration of chromium in solution and with 1.8 g or more, there is no chromium detected.

The explanation of this fact may be related with the chromium oxidation, that is related to the amount of oxygen available. As shown in the reaction below, each 3 mol of iron sulphide

(present in LCW) needs 8 mol of oxygen gas to oxidize and release sulphur dioxide



Chromium is present, in the galvanic sludge, in the trivalent form. It can be thermally transformed to its hexavalent form in oxidant atmospheres, as observed by Apte et al. [24]. So, increasing the iron sulphide amount, the oxygen available to

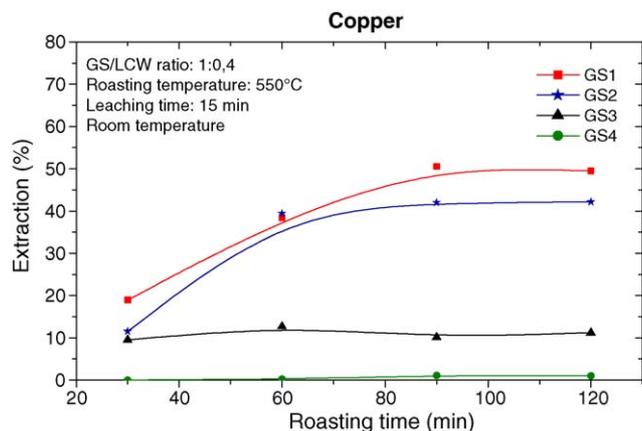


Fig. 5. Roasting time effect on copper extraction.

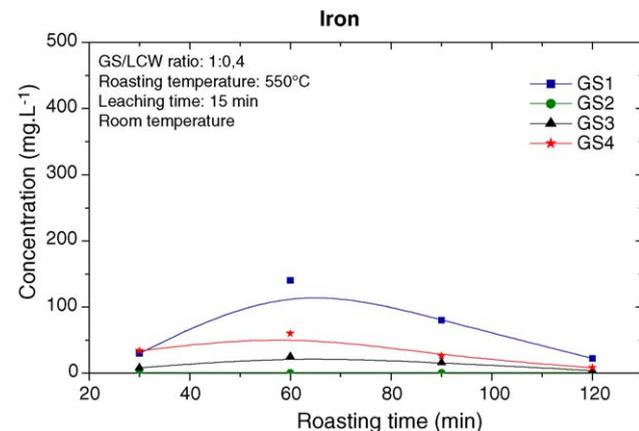


Fig. 8. Roasting time effect on iron concentration in liquid sample.

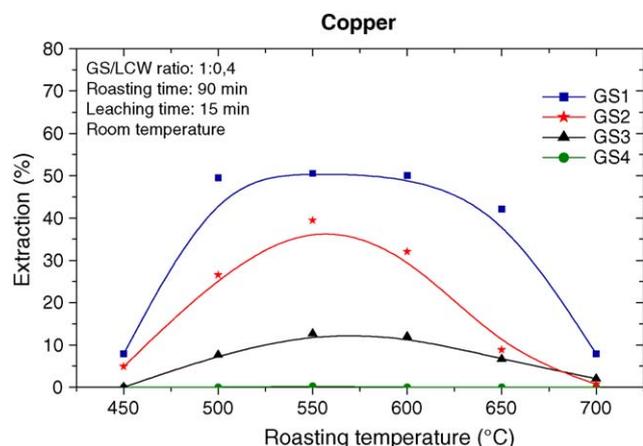


Fig. 9. Roasting temperature influence on copper extraction.

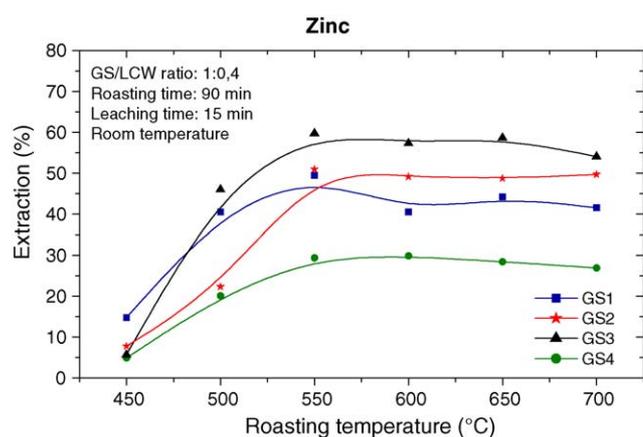


Fig. 10. Roasting temperature influence on zinc extraction.

trivalent chromium oxidation decreases, inhibiting the oxidation reaction. The reaction related to trivalent chromium oxidation is shown below



Table 3 also shows calcium in high concentration, compared with other impurities (Fe and Cr). Thermodynamic data, present in Table 4, shows that calcium sulphate has the lowest free energy

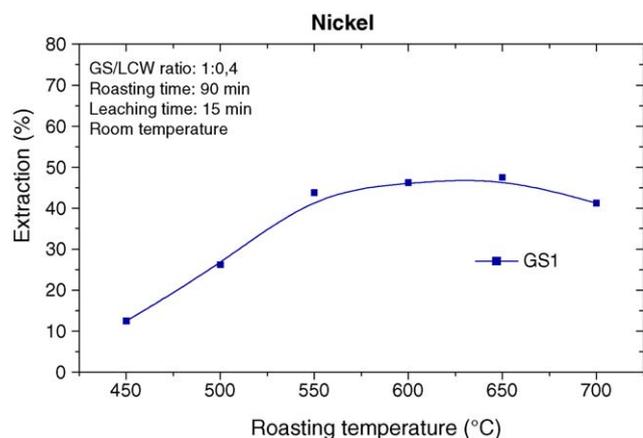


Fig. 11. Roasting temperature influence on nickel extraction.

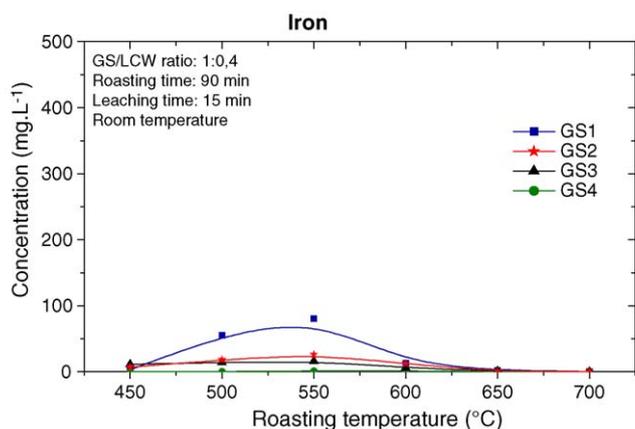


Fig. 12. Roasting temperature influence on iron concentration in liquid samples.

if compared with other metals present in the system (Cu, Zn and Fe) [25]. Since GS2 has the highest calcium concentration, the low extraction of target metals and also low iron concentration, in GS2/LCW samples, can be associated to the fact mentioned above.

By the results presented in Figs. 1–4 and Table 3, the suitable condition, related with selectivity of valuable metals over impurities and for samples with low calcium concentration is 1:0.4 GS/LCW ratio.

The effect of roasting time parameter is presented from Figs. 5–8. It is clear to see that copper extraction raises until 90 min and there is no necessity to spend more time in the roasting. One more time the waste GS2 has no copper extraction and again this behavior is related to calcium extraction.

The behavior described to copper showed to be coherent for the other two target metals (Zn, Fig. 6 and Ni, Fig. 7). So, the suitable roasting time condition is 90 min.

The amount of iron leached on the roasting time dependence is present in Fig. 8. The maximal leaching occurs with samples roasted for 60 min. From this time, the values decrease with the increasing time, probably because the thermal sulphate decomposition. With 90 min, the iron concentrations are 80, 1, 16 and 26 mg L⁻¹, respectively to wastes GS1, GS2, GS3 and GS4.

The effect of roasting temperature in metals extraction, evaluated to all studied wastes, seems to be very important to copper. This metal shows an increasing extraction until 550–600 °C and then the extraction diminishes drastically (Fig. 9). Zinc (Fig. 10) and nickel (Fig. 11) did not suffer the same influence. Tümen and Bailey [21] observed similar thermal behavior and explained through the basic copper sulphate thermal decomposition to copper oxysulphate (CuSO₄·CuO) and its further decomposition

Table 4
Thermodynamic data of sulphating reactions

Reactions	$\Delta G_{800\text{K}} (10^6 \text{ J})$
$\text{CaO} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{CaSO}_4$	-0.25
$\text{NiO} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{NiSO}_4$	-0.1
$\text{ZnO} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{ZnSO}_4$	-0.09
$\text{CuO} + \text{SO}_3 \leftrightarrow \text{CuSO}_4$	-0.07

Table 5
Extraction results compared with Tümen and Bailey [21]

Elements	Galvanic sludge, GS1			Copper slag		
	Initial waste (%)	Extraction (%)	Mass over 100 g (g)	Initial waste (%)	Extraction (%)	Mass over 100 g (g)
Cu	14	50	7	4.1	98	4.01
Ni	3.08	47	1.4	0.66	35	0.23
Zn	3.22	49	1.57	1.37	29	0.39
Total (g)			9.94			4.63

product, copper oxide. Both of them have limited solubility in water.

Iron leaching is also highly temperature dependent in the studied range and above 650 °C there is no more iron present in liquid samples (Fig. 12). Arslan et al. [20] and Sulka et al. [26] used the iron sulphate thermal decomposition above 650 °C to diminish the high amount of iron present in leacheates samples.

Comparing the results achieved in this work with the results obtained by Tümen and Bailey [21], the roasting temperature is the same but roasting time and pyrite/waste slag are slightly different. Extraction values in Table 5 shows that Tümen et al. [18] obtained higher percentual extraction but lower total mass extraction.

4. Conclusions

Although the target metals extraction did not reach expressive values, i.e., higher than 90%, the results are relevant. Sulphating roasting, in selected conditions, shows to be selective over process impurities, like iron and chromium, which remains in the solid waste while target metals are extracted.

Calcium proved to be harmful to metals extraction. This is explained to the higher affinity with sulphur dioxide than target metals.

Optimum sulphating roasting conditions, reflecting the compromise with valuable metals recovery and economical viability of the process were achieved with 550 °C of roasting temperature, 90 min. of roasting time and 1:0.4 GS/LCW ratio.

With proposed parameters, the results achieved in target metal extraction were 60% zinc, 50% copper and 43% nickel. The maximum iron concentration in solution was 80 mg L⁻¹.

Further studies are going to be done related to suitable conditions in hydrometallurgical step, i.e., pulp density, leaching temperature, leaching time, etc. Besides this, probably better recoveries could be achieved in a rotary roasting furnace.

Acknowledgment

The authors would like to acknowledge the financial support of CAPES, CNPQ and FAPERGS for this work.

References

- [1] A.M. Bernardes, R.F. Dalla Costa, V.L.V. Fallavena, et al., Electrochemistry as a clean technology for the treatment of effluents: the application of electro dialysis, *Met. Finish.* 11 (2000) 52–58.
- [2] Brazil, Technical standard, 2004. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004. Solid waste—classification.
- [3] US, Technical standard, CFR, Title 40, Protection of environmental, Part 260–265, Hazardous waste management.
- [4] J.M. Magalhães, J.E. Silva, F.P. Castro, J.A. Labrincha, Physical and chemical characterization of metal finishing industrial wastes, *J. Environ. Manage.* 75 (2005) 157–166.
- [5] A.M. Bernardes, I. Bohlinger, W. Wuth, Thermal treatment of galvanic sludges for environmental compatibility, *JOM March* (1996) 59–62.
- [6] A.M. Bernardes, C.L.V. Níquel, K. Schianetz, et al. Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica. Porto Alegre, SENAI, 2000, 63 p.
- [7] F. Vegliò, R. Quaresima, P. Fornari, et al., Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, *Waste Manage.* 23 (3) (2003) 245–252.
- [8] R.R. Odle, I. Martinez, L.A. Deets, The recycling of hazardous metal plating wastes, *JOM (June)* (1991) 28–31.
- [9] H.P. Rajcevic, A hydrometallurgical process for the treatment of industrial wastes, *Plant. Surf. Finish.* (July) (1990) 22–25.
- [10] J.E. Silva, A.P. Paiva, D. Soares, F. Castro, Solvent extraction applied to the recovery of heavy metals from galvanic sludge, *J. Hazard. Mater.* 120 (1–3) (2005) 113–118.
- [11] B. Park, Metals Recycling from Waste Sludges by Ammoniacal Leaching Followed by Solvent Extraction. EPA 68D01033. U.S. Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Research. Butte, Montana, 2001.
- [12] J.E. Silva, D. Soares, A.P. Paiva, et al., Leaching behavior of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media, *J. Hazard. Mater.* B121 (2005) 195–202.
- [13] R.N. Szente, O.W. Bender, R.A. Shroeter, et al., Treating electroplating residues with thermal plasma, *JOM (July)* (1998) 32–35.
- [14] C.T. Phillipp, Recycling plating wastes into products, in: Proceedings of the 82nd AESF Annual Technical Conference, Baltimore, 1995, pp. 445–458.
- [15] D.C.R. Espinosa, J.A.S. Tenório, Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process, *Resour. Conserv. Recycl.* 31 (2000) 71–82.
- [16] A. Roy, H.C. Eaton, F.K. Cartledge, Solidification/stabilization of hazardous waste: evidence of physical encapsulation, *Environ. Sci. Technol.* 26 (7) (1992) 1349–1353.
- [17] G.C. Yang, K.L. Kao, Electroplating and calcium carbonate sludges as binding material for sludge solidification, *Waste Environ. Res.* 68 (2) (1996) 215–221.
- [18] A.C. Silva, S.R.H. Mello-Castanho, Silicate glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition, *J. Non-Cryst. Solids* 348 (2004) 211–217.
- [19] R. Stenzel, V. Carlub, The new smelting plant of Nickelhütte Aue GmbH, *ERZMETALL* 53 (2000) 2.
- [20] C. Arslan, F. Arslan, Recovery of copper, cobalt and zinc from copper smelter and converter slags, *Hydrometallurgy* 67 (2002) 1–7.
- [21] F. Tümen, N.T. Bailey, Recovery of metals values from copper smelter slags by roasting with pyrite, *Hydrometallurgy* 25 (1990) 317–328.
- [22] F.R. Siegel, *Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 2002, p. 218.

- [23] C. Bodsworth, *The Extraction and Refining of Metals*, CRC Press, Florida, US, 1994, p. 348.
- [24] A.D. Apte, S. Verma, T. Vinod, P. Bose, Oxidation of Cr (III) in tannery sludge to Cr(VI): field observation and theoretical assessment, *J. Hazard. Mater.* 121 (2005) 215–222.
- [25] D.R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press LCC, New York, 1998.
- [26] L.B. Sulka, S.C. Panda, P.K. Jena, Recovery of cobalt, nickel and copper from converter slags through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid, *Hydrometallurgy* 16 (1986) 153–165.