

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais  
(PPGE3M)

Extração de Metais de Lodos Galvânicos através do processo de Sulfatação e Lixiviação  
com Tiosulfato

Fábio Augusto Dornelles do Amaral

Orientadora: Andréa Moura Bernardes

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2015

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é a extração de Au, Ag, Cu e Zn a partir de dois tipos de lodos galvânicos utilizando um processo híbrido de sulfatação seletiva e lixiviação com tiosulfato de sódio e amônio. Nos experimentos realizados, o lodo galvânico foi misturado com um agente promotor de sulfato (enxofre, sulfato de ferro ou pirita) e foi tratado por processos pirometalúrgicos a temperaturas até 750°C. Nesta fase, este agente sulfatante é oxidado térmicamente, transformando a atmosfera do forno e os óxidos metálicos em sulfatos solúveis em água. Depois disso, os sulfatos foram tratados por lixiviação com água para a recuperação de Ag, Cu, Ni e Zn. Como o ouro não forma sulfatos nesta reação, foi realizada uma segunda fase de lixiviação utilizando tiosulfato de sódio e de amônio, reagentes eficazes e menos prejudiciais ao ambiente do que o cianeto. Diferentes parâmetros foram analisados como qual agente promotor de sulfatação apresentou a maior recuperação de metais em solução, a proporção ótima lodo galvânico/ agente sulfatação, a temperatura de forno, o tempo de aquecimento no forno e o tempo de lixiviação. Além disso, uma comparação da recuperação de ouro com cianeto e tiosulfato de sódio e de amônio foi realizada. A configuração que demonstrou a melhor recuperação de metal em solução tinha uma proporção de 1: 0,4 de lodo galvânico/enxofre, uma temperatura de forno de 550°C, um tempo de aquecimento de 90 minutos e um tempo de lixiviação em água de 15 minutos. Usando estes parâmetros, as taxas de recuperação de 75% de prata, 68% de cobre, 52% de Ni e 67% de Zn foram obtidas. A lixiviação de tiosulfato de sódio resultou em uma recuperação de 78% do Au, próximos aos valores obtidos utilizando cianeto

Palavras-chave: Sulfatação seletiva; Lodo galvânico; Lixiviação com tiosulfato; Recuperação de metais em solução.

## ABSTRACT

The purpose of this work is the selective extraction of Au, Ag, Cu and Zn from two types of galvanic sludge using a mixed process of sulfate roasting and sodium thiosulfate and ammonium thiosulfate leaching. In the experiments, the sludge was mixed with a sulfate promoter (sulfur, iron sulfate or pyrite) and treated by pyrometallurgical processes at temperatures up to 750°C. At this stage, this agent is thermally oxidized, turning the furnace atmosphere and the metallic oxides into water-soluble sulfates. Afterward, the sulfates can be treated by leaching with water for recovery of Ag, Cu, Ni and Zn. The gold does not form sulfates in this reaction and was recovered through a second leaching stage using sodium and ammonium thiosulfate, an effective reagent and less harmful to the environment than cyanide. Different parameters as the sulfate promoter that achieves the highest recovery of metals, the proportion of galvanic sludge to sulfating agent, the temperature, the heating time in the oven and the leaching time were evaluated. Additionally, a comparison of gold recovery using cyanide versus sodium and ammonium thiosulfate was performed. The configuration that showed the best metal recovery included a 1:0.4 ratio of sludge to sulfur, an oven temperature of 550°C, a roasting time of 90 minutes and a water leaching time of 15 minutes. Using these parameters, recovery rates of 75 % of the silver, 68% of the copper, 52% of Ni and 67% of the Zn were obtained. The sodium thiosulfate leaching resulted in a recovery of 78% of the Au, close to the values obtained using cyanide.

Keywords: Sulfate roasting; Galvanic sludge; Thiosulfate leaching; Recovery of metals.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente agradeço a Deus pela vida maravilhosa que me concedeu, a minha mãe, Réa Silvia e meu pai, Canabá Amaral por terem sempre me amado, cuidado, orientado e dado o suporte para meu crescimento como ser humano. Às minhas filhas, Mariana e Evelyn, por fazerem eu sempre querer ser melhor para poder dar o máximo de mim para elas, o que faço com toda alegria. A minha família, que sempre esteve ao meu lado.

Um agradecimento especial eu faço a minha orientadora, a professora Dra. Andréa Moura Bernardes, pela constante ajuda e compreensão em todos os momentos desta caminhada. Sem sua ajuda seria impossível a realização deste trabalho. A todos os colegas do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR), especialmente lembrando dos colegas Tatiane Benvenuti, Tiago Lemos Menezes, Alexandre Giacobbo, Juliana dos Anjos Moraes, Rodrigo Sanchotene Silva, José Luis Xavier, Daniella Cardoso Buzzi, Carolina de Moraes da Trindade, Angela Cristina Kasper, Salatiel Wohlmuth da Silva, Viviane Santos e Rodrigo Calçada da Costa pela ajuda tanto em análises quanto pela ótima convivência no ambiente de trabalho.

Agradeço a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro indispensável para a realização e execução de todas as etapas desenvolvidas nesta tese.

Por fim agradeço ao professor Dr. Almir Luis Brancher, pelo auxílio, tanto na obtenção do lodo galvânico, quanto na inserção em algumas indústrias do setor de semi joias na cidade de Guaporé – RS.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>III</b>
<b>AGRADECIMENTOS.....</b>	<b>IV</b>
<b>SUMÁRIO.....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XII</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>13</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>22</b>
3.1 Galvanoplastia.....	22
3.1.1 Pré-tratamento.....	23
3.1.1.1 Pré-tratamento mecânico.....	24
3.1.1.2 Pré-tratamento químico.....	24
3.1.2 Tratamento.....	26
3.1.3 Pós-tratamento.....	30
3.2 Geração de poluentes .....	30
3.3 Lodo galvânico .....	34
3.4 Medidas de minimização de efluentes e resíduos.....	43
3.5 Incorporação do lodo galvânico como subproduto.....	50
3.5.1 Incorporação de lodo galvânico para produção de cimentos Portland.....	51
3.5.2 Incorporação de resíduos de galvanoplastia na formulação de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Cr e Zn.....	52
3.5.3 Incorporação de resíduo galvânico em vidro.....	53
3.5.4 Reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento.....	56
3.6 Tratamentos para recuperação de metais em lodos galvânicos.....	57
3.6.1 Hidrometalurgia.....	61

3.6.2 Pirometalurgia.....	66
3.6.3 Processos híbridos piro e hidrometalúrgicos.....	68
3.6.4 Uso de Tiosulfato para recuperação de Ouro.....	79
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>85</b>
4.1 Materiais.....	85
4.1.1 Lodo Galvânico.....	85
4.1.2 Rejeito Piritoso.....	86
4.1.3 Enxofre .....	88
4.1.4 Sulfato ferroso .....	89
4.1.5 Tiosulfato e Cianeto .....	91
4.1.6 Granulometria.....	93
4.1.7 Equipamentos utilizados.....	94
4.2 Metodologia .....	95
4.2.1 Preparação e análises realizadas nos materiais.....	97
4.2.2 Etapa Pirometalúrgica.....	99
4.2.3 Etapa Hidrometalúrgica .....	100
4.2.4 Lixiviação com tiosulfato e cianeto para recuperação de ouro...101	
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>105</b>
5.1 Percentual de água do lodo galvânico.....	105
5.2 Caracterização química do lodo galvânico e do rejeito piritoso.....	105
5.3 Recuperação de metais no processo de sulfatação.....	108
5.3.1 Influência da massa do agente sulfatante na extração de metais.....	109
5.3.2 Influência da temperatura de patamar do forno.....	121
5.3.3 Análise com microscópio de aquecimento.....	128
5.3.4 Influência do tempo de lixiviação.....	132
5.3.5 Teor de sólidos em polpa.....	134

5.4 Lixiviação com tiosulfato e cianeto para recuperação de ouro.....	139
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>143</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>146</b>
<b>8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>147</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Recorte da página da bolsa de resíduos da Federação das Indústrias do RJ....	18
Figura 2 – Tanque de desengraxe.....	25
Figura 3 - Tanque industrial para galvanoplastia.....	26
Figura 4 - Recobrimento com cobre, com a barra do cátodo em primeiro plano.....	27
Figura 5 – Pontos de geração de efluentes em processos de galvanização.....	32
Figura 6 - Origem dos efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia e posterior formação de lodo galvânico.....	33
Figura 7 – Dinâmica dos metais pesados no solo.....	38
Figura 8 - Otimização da forma de pendurar as peças.....	45
Figura 9 - Representação esquemática da lavagem em cascata.....	45
Figura 10 - Rampa de respingos redirecionando o fluxo de volta ao tanque.....	47
Figura 11 - Escala de medidas de produção mais limpa em galvanoplastia.....	48
Figura 12- Processo MAR (metal acid recovery) de recuperação de metais em resíduos industriais.....	62
Figura 13 - Processo Goldschmidt de extração de metais em resíduos industriais.....	63
Figura 14 - Diagrama de estabilidade do sistema Cu - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> para diferentes temperaturas.....	74
Figura 15 - Estabilidade de diferentes sulfatos metálicos em função da temperatura...	75
Figura 16 - Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 773K.....	76
Figura 17 - Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 1000K.....	76
Figura 18 - Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 773K.....	77



Figura 19 - Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 1000 K.....	78
Figura 20 - Diagrama de estabilidade do sistema Au - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 773 K.....	79
Figura 21 – Diagrama de estabilidade do sistema Au - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 1000 K.....	80
Figura 22 - Diagrama Eh - pH do sistema Au - amônia – tiosulfato- água a 25°C.....	83
Figura 23 – Amostra de lodo galvânico - LG 1.....	85
Figura 24 – Amostra de lodo galvânico - LG 2.....	86
Figura 25 – Rejeito piritoso utilizado nos experimentos.....	87
Figura 26 - Análise termogravimétrica para o rejeito piritoso em atmosfera oxidante..	88
Figura 27 - Enxofre comercial usado nos experimentos.....	88
Figura 28 - Análise termogravimétrica para o enxofre em atmosfera oxidante.....	89
Figura 29 – Amostra de sulfato ferroso usado nos experimentos.....	90
Figura 30 - Análise termogravimétrica para o sulfato ferroso em atmosfera oxidante..	91
Figura 31 – Amostra de tiosulfato de sódio usado nos experimentos.....	92
Figura 32 – Amostra de tiosulfato de amônio puro usado nos experimentos.....	92
Figura 33 – Amostra de cianeto de potássio usada nos experimentos.....	93
Figura 34 – Fluxograma do processo de recuperação dos metais do lodo galvânico.....	96
Figura 35 – Amostra de sulfato de cobre usada nos experimentos.....	103
Figura 36 – Amostra de peróxido de hidrogênio usada nos experimentos (VETEC)...	104
Figura 37 – Cromatografia Iônica da solução lixiviada após etapa pirometalúrgica sem uso do agente sulfatante.....	110
Figura 38 - Extração de ouro no LG 1.....	111
Figura 39 – Influência do aumento da massa do AS na extração de prata no LG 1.....	112

Figura 40 – Influência do aumento da massa do AS na extração de prata no LG 2.....	114
Figura 41 – Influência do aumento da massa do AS na extração de cobre no LG 1.....	116
Figura 42 – Influência do aumento da massa do AS na extração de cobre no LG 2.....	117
Figura 43 – Influência do aumento da massa do AS na extração de níquel no LG 1....	118
Figura 44 – Influência do aumento da massa do AS na extração de níquel no LG 2....	119
Figura 45 – Influência do aumento da massa do AS na extração de zinco no LG 1.....	120
Figura 46 – Influência do aumento da massa do AS na extração de zinco no LG 2.....	121
Figura 47 – Análise termogravimétrica da amostra de LG1.....	122
Figura 48 – Influência da temperatura na extração de prata.....	123
Figura 49 - Diagrama de estabilidade do sistema Ag - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 823 K.....	124
Figura 50 - Diagrama de estabilidade do sistema Ag - O <sub>2</sub> - SO <sub>2</sub> , na temperatura de 923 K.....	125
Figura 51 – Influência da temperatura na extração de cobre.....	126
Figura 52 - Início de deformação na amostra-ensaio no microscópio de aquecimento.	128
Figura 53 – Ensaio no microscópio de aquecimento.....	129
Figura 54 – Temperatura de esfera – ensaio no microscópio de aquecimento.....	130
Figura 55 – Temperatura de hemisfério – ensaio no microscópio de aquecimento.....	131
Figura 56 – Temperatura de fluidez – ensaio no microscópio de aquecimento.....	132
Figura 57 – Influência do tempo de lixiviação na extração de prata.....	133
Figura 58 – Influência do tempo de lixiviação na extração de cobre.....	134
Figura 59 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de cobre no LG 1.....	135
Figura 60 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de cobre no LG 2.....	136
Figura 61 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de prata no LG 1.....	137
Figura 62 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de níquel no LG 1.....	138

Figura 63 – Influência da concentração de Tiosulfato de sódio (M) na extração de  
ouro em solução.....142

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Economia gerada em indústria com uso de tecnologias limpas.....	15
Tabela 2 – Migração de íons metálicos dos LG para o solo.....	50
Tabela 3 – Prós e contras de reagentes para lixiviação de metais preciosos.....	59
Tabela 4 – Granulometria utilizada nos materiais.....	93
Tabela 5 – Parâmetros de lixiviação com tiosulfato e cianeto.....	102
Tabela 6 - % de água do lodo galvânico bruto.....	105
Tabela 7 – Resultados das análises de fluorescência de raios x (%).....	107
Tabela 8 – Resultados das análises de absorção atômica (%).....	108
Tabela 9 – Concentração em mg.L-1de sulfato em solução no LG1.....	115
Tabela 10 – Concentração em mg.L-1de sulfato em solução no LG 2.....	115
Tabela 11: Comparação da extração percentual dos resultados deste trabalho com o trabalho publicado por ROSSINI (2006).....	127
Tabela 12 – Extração de ouro em solução (%).....	141

## 1. INTRODUÇÃO

Um dos setores industriais em que a questão ambiental tem grande relevância é o de tratamento de superfícies. Grande consumidor de água nos banhos eletrolíticos e químicos, e gerador de lodos com complicado tratamento e destino, o setor computa elevados gastos com gerenciamento ambiental, equivalentes a 6% do seu custo total de produção, segundo uma estimativa do mercado. E o que torna mais grave é que em momentos de dificuldades da economia, este custo fica difícil de ser embutido no preço das peças tratadas (FURTADO, 2003).

Trata-se de um processo produtivo geralmente caracterizado por uso excessivo de energia para redução de metais e aquecimento de banhos, excessivo consumo de água para enxágue, gerando um grande volume de águas contaminadas, emissões atmosféricas através das perdas por vapor em banhos aquecidos e geração de aerossóis, e descarte de banhos com grandes quantidades de metais contaminantes, caracterizando um alto impacto ambiental (SCHNEIDER et al, 2000).

Os processos de galvanoplastia geram quantidades significativas de efluentes líquidos com elevada carga tóxica, constituída de vários metais (cobre, cromo, estanho, níquel e zinco, dentre outros), cianetos oriundos dos banhos de eletrodeposição e tanques de lavagem, sendo estes os principais responsáveis pelo elevado consumo de água.

As indústrias deste setor efetuam o tratamento de seus efluentes líquidos industriais com processos físico-químicos que operam por batelada nas empresas de pequeno e médio porte, promovendo a geração de grande quantidade de lodo tóxico. Atualmente, o gerenciamento destes lodos representa um grave problema ambiental, em

virtude do alto custo associado ao transporte, tratamento e disposição final deste resíduo, da falta de espaço físico nas instalações industriais para armazenamento, bem como da ausência de informações técnicas por parte dos industriais e seus funcionários.

O lodo galvânico (LG) é classificado como um resíduo perigoso, seu armazenamento e eliminação são muito caros e resultam na perda de grande quantidade de metais valiosos. Somente na China, todo ano, 100.000 toneladas de metais valiosos na forma de lodo galvânico são desperdiçados. A Agência de proteção ambiental Americana estima que até 1,3 milhões de toneladas secas de lodo são gerados por ano nos Estados Unidos, sendo a maioria disposta em aterros (LI et al, 2010).

A direção em que caminham os estudos e pesquisas nesta área aponta, como alternativa, a minimização na geração dos efluentes. Para isto, valem-se das tecnologias limpas, que se opõem às chamadas tecnologias de fim de tubo, que se ocupam de tratar os efluentes gerados sem a preocupação com a minimização destes.

Para exemplificar quanto é economizado com o uso das tecnologias limpas, a seguir é apresentada uma tabela da empresa Termoglobal Tratamento de Superfícies, situada em São Paulo, listando a porcentagem economizada em energia, insumos e gastos com pessoal, após a mudança de mentalidade da empresa em relação ao gerenciamento dos resíduos líquidos e sólidos.

Tabela 1 – Economia gerada em indústria com uso de tecnologias limpas.

Dados mensais 25 dias trabalhados	Antes da implantação Estimativas	Após implantação Dados reais	Economia
Necessidade de água da rede pública	375 m <sup>3</sup>	15,68 m <sup>3</sup>	95,81%
Geração de efluentes	350 m <sup>3</sup>	26m <sup>3</sup>	92,51%
Resíduos sólidos	3,5 ton	0,26 ton	92,97%
Energia elétrica-ETE	168,75 Kwh	37 Kwh	78,07%
Mão de Obra	225 hrs homem	50 hrs homem	77,77%
Insumos Químicos-ETE	2330 Kg	164 Kg	92,61%
Estimativa de pay-back			19 meses

Fonte: Termoglobal Tratamento de superfícies Ltda (2006).

Apesar da pertinência das tecnologias limpas, elas não eliminam completamente a geração dos resíduos, sendo este um dos motivos impulsionadores das pesquisas de tratamento do lodo galvânico. Além do lodo, que continua a ser gerado em estações de tratamento de efluentes, existe um grande passivo ambiental que precisa ser tratado.

Estes resíduos gerados no tratamento físico-químico são potencialmente tóxicos ao meio ambiente, devido à presença, em sua composição, de altas concentrações de metais como cobre, zinco, níquel, cromo, estanho, ferro, entre outros, dependendo do processo empregado na indústria em questão.

O interesse no comportamento dos metais pesados é motivado, principalmente, pelos efeitos biológicos que podem causar. A maioria desses elementos é essencial ao bom funcionamento dos organismos vivos, na forma de traços, mas potencialmente tóxicos a todo tipo de vida, quando em concentrações elevadas ou em determinadas combinações químicas. Por suas características de toxicidade e bioacumulação, os

metais pesados merecem atenção especial, pois os danos acarretados ao ambiente e aos seres vivos são graves e muitas vezes irreversíveis. Sinergismo e antagonismo dos efeitos tóxicos são mecanismos que podem ocorrer entre os metais.

Quando um elemento potencialmente tóxico é absorvido pelo organismo humano, em concentrações elevadas, pode causar danos à sua estrutura, penetrando nas células e alterando seu funcionamento normal, com inibição das atividades enzimáticas. Em alguns casos, os sintomas da intoxicação só serão observados em longo prazo, pois vários serão os fatores interferentes nos efeitos negativos causados por esses elementos (FIRJAN, 2000).

Em empresas especializadas na produção de semi joias, o lodo pode conter metais com alto valor de mercado como ouro, prata, cobre e níquel, entre outros, sendo então de fundamental interesse sua recuperação, evitando grandes perdas financeiras para estas empresas, que além da fuga de capital gerada, ainda são somados os gastos com deposição destes resíduos. O aproveitamento deste resíduo é muitas vezes menosprezado devido à pequena quantidade de pesquisas sobre seu potencial de reuso ou reciclagem.

A destinação final deste tipo de resíduo está tradicionalmente pautada em algumas alternativas básicas, como a deposição em aterros industriais, sua disponibilização em bolsas de resíduos e a estabilização (inertização) do mesmo para incorporar em matrizes cerâmicas (LABRINCHA et al., 2004) e em cimentos Portland (TENÓRIO et al, 2003).

O envio para aterros industriais, apesar de parecer uma forma simples de administrar os resíduos do processo, tem custo elevado para as empresas que produzem



em grande escala, além dos problemas ambientais relacionados aos espaços físicos limitados dos aterros e às legislações pertinentes à composição da lixívia produzida (LABRINCHA et al., 2004), que são pontos negativos para este tipo de descarte.

A disponibilização em bolsas de resíduos, apesar de menos onerosa para a empresa, e em alguns casos, até lucrativa, é uma alternativa que, assim como os aterros industriais, exige da empresa uma caracterização prévia do resíduo e uma maior atenção na sua administração, em virtude das responsabilidades legais que recaem sobre ela. A figura 1 retirada do site da FIRJAN (FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO RIO DE JANEIRO, 2014) apresenta em destaque empresas oferecendo lodo galvânico gratuitamente, e também vendendo num montante maior de que 50 toneladas mensais. Esse valor demonstra o grande problema vinculado às empresas de galvanização, que geram grande oferta de LG no mercado.

PRODUTO	APLICAÇÃO	QUANT.	PERIOD.	CÓD.
<b>Oferta – grátis</b>				
Lodo físico-químico	-	8,9 t	-	143
Lodo galvânico	-	400 kg	Mensal	119
Lodo galvânico composto basicamente de óxido de ferro e zinco	Formulação, coprocessamento, cerâmica	20 t	Mensal	16
Lodo orgânico de pescado proveniente de tratamento primário com 55% de umidade	Compostagem	100 t	Mensal	10
Lodo proveniente de estação de tratamento de efluentes galvânicos	Coprocessamento, cerâmica, asfalto, cimento e formulação	500 kg	Mensal	204
Lodo proveniente de estação de tratamento rico em matéria orgânica e sais de cálcio	Utilização de adubo	30 t	Mensal	89
Lodo seco de ETE proveniente de lavagem de tanques de fábrica de tintas	-	3 t	Mensal	415
Resíduo contendo alumínio, cádmio, ferro, óleo solúvel e MBAS	Utilização como catalisador	1.000 l	Mensal	177
Resíduo de lodo contendo metais pesados	Recuperação, combustível, removedor	Aprox. 800 kg	Semestral	192
<b>Oferta – venda</b>				
Lodo contendo metais pesados	Coprocessamento	5 t	Semestral	472
Lama de tratamento de cromo	Coprocessamento, cerâmica, asfalto, cimento e formulação	200 kg	Mensal	216
Lodo proveniente de indústria galvânica	-	200 t	Semestral	626
Lodo de estação de tratamento de efluentes de galvanoplastia e resíduos R.A.F.	-	-	-	414
Lodo galvânico	-	3 t	Mensal	61
Lodo galvânico contaminado com níquel, cobre e cromo	-	600 kg	Mensal	55
<b>Procura</b>				
Lodo contendo metais pesados	Reaproveitamento dos metais e tratamento dos demais resíduos	1 t	Mensal	679
Lodo contendo metais pesados	Reaproveitamento dos metais	-	Diária	191

Figura 1- Recorte da página da bolsa de resíduos da Federação das Indústrias do RJ (FIRJAN, 2014).

As técnicas de inertização para composição de cerâmicas e cimentos, embora evitem a saturação de aterros industriais, não se preocupam em recuperar o valor

econômico presente nos resíduos, cujas jazidas não são renováveis e seu uso em diversos ramos industriais cresce a cada dia.

Sendo assim, o tratamento de resíduos industriais para recuperação ou separação de quantidades relevantes de metais valiosos e/ou tóxicos é de grande importância para o setor industrial, pois o lodo não é apenas um material perigoso, mas é também um material que apresenta potencial de exploração, tendo em vista que sua concentração de metais é muitas vezes mais elevada às encontradas em jazidas de exploração. Por causa disso, os processos de tratamento do lodo galvânico não são apenas de interesse ambiental, mas também econômico.

Nesse caminho, o presente trabalho tomou como ponto de partida os parâmetros estudados por ROSSINI (2006) no tratamento de lodos galvânicos (LG) para recuperação de metais usando o processo de sulfatação seletiva. ROSSINI estudou o processo de sulfatação pela adição de rejeito piritoso. Este trabalho agregou ao processo outras fontes de  $\text{SO}_2$  (S e  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ), com a finalidade de definir qual das fontes obtém um maior volume de sulfatos metálicos em solução. Também foi adicionada uma segunda etapa de lixiviação, utilizando o tiosulfato de sódio, vislumbrando a recuperação de Au em solução. Desta forma, o trabalho foi realizado para estabelecer uma rota de processamento piro/hidrometalúrgico para a recuperação de metais de interesse.

## 2. OBJETIVOS

De acordo com as considerações feitas na introdução, este trabalho tem como objetivo o tratamento para recuperação seletiva de metais presentes em lodos galvânicos provenientes de indústrias fabricantes de semi joias, através de técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas, utilizando um método de sulfatação seletiva baseado no processo instalado na NickelHutte Aue GmbH ([nickehutte-aue.de](http://nickehutte-aue.de)), utilizando o enxofre, o rejeito piritoso e o sulfato ferroso como agentes promotores da sulfatação em conjunto com uma etapa adicional de lixiviação com tiosulfato para recuperação de ouro e prata contidos no resíduo.

Os objetivos específicos estão descritos abaixo:

- Analisar a eficiência de recuperação de metais (Ag, Cu, Zn e Ni) em dois tipos de lodos galvânicos contendo metais preciosos, através da utilização do método de sulfatação, utilizando o rejeito piritoso, enxofre e sulfato ferroso como agentes promotores de sulfatação;
- Analisar diferentes fontes de  $\text{SO}_2$ , como a pirita, enxofre e sulfato ferroso para definir qual destas apresenta os melhores resultados, principalmente em relação à cinética e ao rendimento na recuperação de metais;
- Analisar a formação de sulfatos com as diferentes proporções dos agentes de sulfatação utilizados;
- Avaliar parâmetros para otimização dos procedimentos, como o tempo, a temperatura do processo pirometalúrgico, assim como a razão entre as massas dos materiais usados;

- Avaliar parâmetros hidrometalúrgicos, como tempo de lixiviação e teor de sólidos em polpa, buscando a otimização de resultados nesta etapa;
- Realizar experimentos buscando a recuperação de Au, que não é recuperado por sulfatação, através de etapa hidrometalúrgica utilizando tiosulfato de sódio, comparando os resultados com os obtidos em lixiviações utilizando cianeto de potássio;
- Otimizar os parâmetros de recuperação de ouro visando a obtenção máxima deste metal em solução.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Neste capítulo serão apresentados os aspectos mais pertinentes relacionados a este trabalho, explicando o contexto deste problema ambiental, as origens deste resíduo, apresentando diferentes possibilidades de processamentos usados em pesquisas realizadas sobre este assunto e buscando entender a cinética das reações.

#### **3.1 GALVANOPLASTIA**

A galvanoplastia, além de conferir beleza, durabilidade e melhorias nas propriedades das superfícies, proporciona também proteção contra intempéries e mal manuseio (SANTOS; COSTA; RAMOS, 2009).

No setor das joias folheadas, que produz peças de metal, em geral ligas de zinco e estanho, recobertas com camadas de metais nobres, como a prata e o ouro, as peças são geralmente submetidas a várias operações antes de serem consideradas prontas para uso e colocadas à venda. As operações de acabamento são muitas vezes efetuadas em estabelecimentos pequenos e dispersos, envolvendo a produção de grandes volumes de efluentes contendo materiais tóxicos (CETESB 2005).

Basicamente, o processo de galvanoplastia envolve uma sequência de banhos consistindo de etapas de pré-tratamento, o tratamento em si e o pós-tratamento. Entre estas etapas, a peça sofre processos de lavagem. Dessa forma, são originados efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos que necessitam de tratamento específico. A não realização de um correto gerenciamento dos resíduos leva à contaminação do solo, água e o ar, contaminando os organismos vivos devido ao efeito bioacumulativo em toda cadeia trófica (NOGUEIRA, 2008).

Dependendo dos procedimentos adotados durante o processo, é possível obter uma minimização do consumo de água utilizada no processo bem como uma redução no volume de solução arrastada entre processos (COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE, 2001).

A galvanoplastia, ou processo de tratamento de superfície, apresenta vasto campo de aplicação (CETESB, 2005). Para fins decorativos, temos, além das bijuterias, metais sanitários, peças automotivas, emblemas e outros tipos de peças em que a estética é primordial.

A seguir, descrevemos algumas das etapas mais usuais nos processos galvânicos do setor de joias folheadas.

### 3.1.1 Pré-tratamento

O pré-tratamento consiste na preparação da superfície a ser tratada, por meio mecânico e/ou químico, para que o revestimento tenha uma boa aderência, uniformidade e aparência. Para se obter uma superfície adequada, deve-se submetê-la a um tratamento prévio, o qual constitui um dos trabalhos mais importantes em galvanotécnica, requerendo sempre os maiores cuidados. A preparação envolve todas as etapas que antecipam o serviço propriamente dito.

Para que o material esteja próprio para um revestimento eletrolítico, deve estar limpo, isento de graxa, gordura, óxidos, restos de tintas e outras impurezas quaisquer, tais como areia, e não deverá ter falhas (riscos, manchas, zonas requeimadas), nem apresentar porosidades e lacunas, sendo estes últimos os mais perigosos. Nestas lacunas se acumula sujeira de massa da poltriz ou de outra espécie qualquer, a qual evitará a deposição da camada de revestimento.

#### 3.1.1.1 Pré-tratamento mecânico

O esmerilhamento, tamboreamento, vibração, escovação, lixamento, polimento e jateamento fazem parte do pré-tratamento mecânico e utilizam escova de aço ou latão, rolos de esmeril ou de lixas, e outros materiais abrasivos, para a remoção de rebarbas, sulcos, irregularidades, camadas de óxidos e resíduos de tintas e de soldas.

#### 3.1.1.2 Pré-tratamento químico

O pré-tratamento químico envolve as operações de desengraxe e decapagem. Para peças de grande responsabilidade (peças de aviação, por exemplo), o desengraxe é realizado com solventes clorados como tricloroetileno e percloroetileno.

Por questões associadas aos problemas ambientais da utilização de solventes, utiliza-se frequentemente o desengraxante alcalino feito com carbonato de sódio, hidróxido de sódio, fosfato, silicato, desengraxantes sintéticos, cianeto e complexantes tipo EDTA, glutamato e citrato de sódio (figura 2).





Figura 2 – Tanque de desengraxe.

Como no caso das bijuterias grande parte das peças é feita com ligas de zinco/estanho, o uso de desengraxantes contendo hidróxido de sódio não é possível, uma vez que o zinco e suas ligas são atacados em soluções alcalinas com pH acima de 12. Neste caso são utilizadas soluções com base de fosfatos ou silicatos, combinados com tensoativos especiais com pH entre 12 a 14.

No desengraxe eletroquímico a peça é polarizada, catodicamente, anodicamente ou alternadamente, num meio alcalino.

Após algumas operações de pré tratamento, ou mesmo com a passagem de tempo, a superfície de algumas peças se oxida, formando uma barreira a deposição de outros metais. Para assegurar a aderência da camada de metal que será depositada, são usadas soluções ácidas de baixa concentração para remoção da camada de óxidos. Em geral, usam-se ácidos clorídrico, sulfúrico, fosfórico ou nítrico, sendo o mais comum o ácido sulfúrico.

### 3.1.2 Tratamento

Nesta etapa é realizada uma sequência de banhos para recobrir a peça com o metal desejado (figura 3).

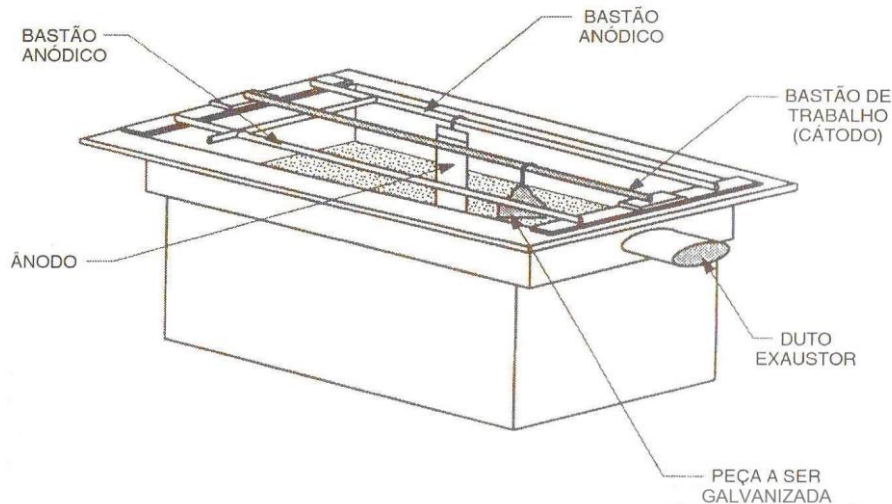


Figura 3 - Tanque industrial para galvanoplastia.

As reações não são espontâneas, sendo necessário fornecer energia elétrica para que ocorra a deposição dos cátions metálicos (eletrolise). O objeto que vai receber o revestimento metálico é ligado ao polo negativo de uma fonte de corrente contínua e se torna cátodo. O ânodo pode ser inerte, estando o metal em solução, ou o metal que vai dar o revestimento estar ligado ao polo positivo (figura 4). O objeto a ser revestido deverá conduzir corrente elétrica. No caso do objeto ser de plástico, que não é um bom condutor, um tratamento superficial o tornará condutor.



Figura 4 - Recobrimento com cobre, com a barra do cátodo em primeiro plano.

As soluções eletrolíticas devem conter como eletrólito um sal que contém cátions do metal a ser depositado.

Quando o ânodo é constituído pelo metal de que se quer revestir a peça, o processo eletrolítico ocorre com uma transferência de metal deste eléctrodo para a peça, através da solução eletrolítica.

Em processos de revestimento de uma peça com prata, utilizando ânodo de prata (prateação), tem-se as seguintes reações eletroquímicas:



O metal do ânodo oxida. O cátion formado vai para a solução, e o cátion da solução reduz no cátodo ficando aderido na forma metálica.

Quando o ânodo é um material inerte nele ocorrerá a descarga da água da solução. O cátion da solução reduz no cátodo, ficando também aderido a peça.

Assim para o revestimento de uma peça com cromo, utilizando ânodo inerte de chumbo (cromagem), ocorrem as seguintes reações:



Na utilização de ânodo inerte, a concentração de cátions deve ser mais elevada porque não existe reposição deles pelo ânodo.

No setor de produção de semi joias, a sequência de banhos para a produção das peças está descrita abaixo (CETESB, 2005):

a. Cobre alcalino

O primeiro passo de deposição metálica consiste numa fina camada de cobre, usando para isso o processo chamado de cobre alcalino. Estes processos são em geral realizados com sais de cianeto de cobre, onde o cianeto cúprico é complexado com cianeto de potássio ou de sódio, para formação de compostos solúveis de cobre em solução aquosa.

b Cobre ácido

O passo seguinte na produção de folheados é a deposição de uma camada mais espessa de cobre. Esse banho é utilizado na produção de artigos decorativos pelo seu excelente nivelamento, pois preenche os poros da peça, característica que permite dispensar o polimento e o lustramento antes da niquelação.

#### c Níquel

O banho de níquel tem a função de nivelar as imperfeições da peça, permitindo que a deposição posterior apresente excelente aspecto. Para fins decorativos os banhos contém agentes orgânicos como ácidos benzeno dissulfônicos e trissulfônicos, benzeno sulfonamidas, formaldeído e outros. Atualmente, dadas as características alergênicas do metal, há a produção de peças que não utilizam níquel em seu processo de produção. Camadas de bronze podem substituir o papel do níquel, que é evitar a migração do cobre para a camada de ouro, tornando-a avermelhada. Após as camadas de preparação (cobre e níquel), parte-se às camadas de metais mais nobres, como o ouro, prata e ródio.

#### d Ouro

Na indústria de bijuterias, separam-se os banhos de deposição de ouro em pré ouro, ouro e cor final. Os banhos de pré ouro e cor final são os chamados banhos flash, de deposição rápida e camada baixa. O banho de pré ouro fornece a base de ancoragem para que camadas mais espessas de ouro sejam depositadas.

O banho seguinte, chamado de banho de ouro, possui os mesmos componentes básicos do banho de pré ouro, variando na aditivação e na concentração.

O último banho é o chamado banho de cor. Nesse banho entram sais de níquel, cobre, prata ou cobalto que fornecem cores que vão do amarelo ao verde.

#### e Folheação

Denomina-se genericamente como folheação um tipo de banho de eletrodeposição semelhante ao anterior, no qual é alterada apenas a espessura da camada

depositada de ouro, que deve ser bem mais espessa e que depende da determinação do fabricante ou ainda do solicitante.

#### f Prata

Para a deposição da prata em semi joias são necessários os mesmos processos pelos quais passam as peças para o banho de ouro. Os banhos em uso são a base de sal complexo de cianeto de prata e potássio.

#### g Ródio

O ródio é um metal da família da platina, usado para aplicações técnicas e decorativas. A sua dureza e resistência ao desgaste são as propriedades mais destacadas. Quando aplicado sobre a prata, evita o aparecimento de manchas nas peças.

### 3.1.3 Pós-tratamento

No pós tratamento, as peças podem passar pelo processo de lavagem com água fria ou quente; em seguida, estas peças vão para centrífugas que lhes proporcionam a secagem. Pode ainda ser adicionada uma camada de óleo para embalagem e proteção e pintura ou envernizamento para encaminhamento para a embalagem, estoque e expedição.

## 3.2 GERAÇÃO DE POLUENTES

Em todas as atividades descritas anteriormente existe alta emissão de poluentes no meio ambiente, grandes volumes de descartes que, devido a suas características químicas, são prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos se descartados inadequadamente.

Segundo VALENZUELA (1999) os líquidos provenientes das linhas de tratamentos superficiais de metais podem ser agrupados em duas categorias principais: despejos concentrados (periodicamente descartados) e despejos diluídos (descartados continuamente constituídos por águas de lavagem das peças e dos pisos, purgas de lavadores de gases).

O maior volume de efluentes líquidos está associado ao descarte de águas de enxágue das peças. O descarte periódico de banhos esgotados representa uma sobrecarga de poluentes ao ambiente, já que este efluente contém substâncias químicas em concentrações elevadas. Além destes, as águas utilizadas na limpeza do chão de fábrica e dos tanques de processo, podem conter uma carga poluidora considerável de produtos químicos e devem ser tratadas como efluentes industriais (BERNARDES et al., 2000).

No diagrama mostrado a seguir na figura 5, estão indicados os pontos de geração de poluentes de um processo típico. Os efluentes estão separados por tipo: emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos.

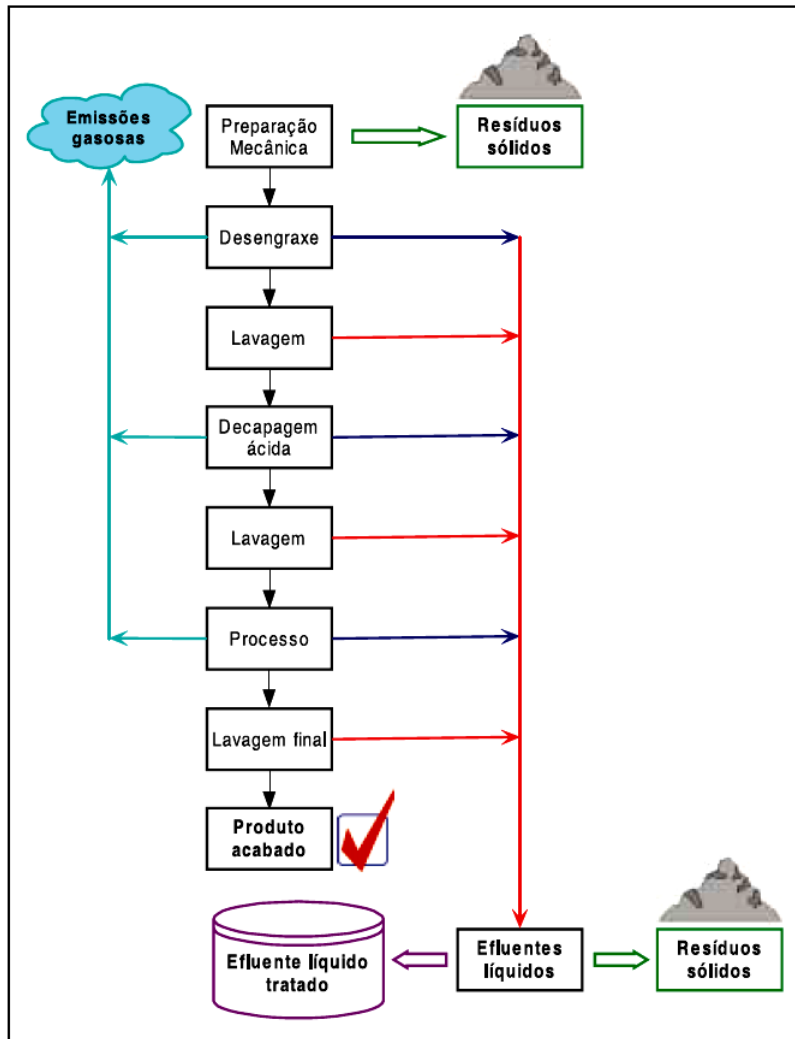


Figura 5 – Pontos de geração de efluentes em processos de galvanização.

Tratando-se de galvanoplastia, devido à grande variedade de processos de tratamento superficial de metais, os despejos são de diferentes características físico-químicas, pois podem se apresentar ora ácidos, ora alcalinos; concentrados ou diluídos; contínuos ou descontínuos (LEGG, 1996).

Estes despejos, além da segregação, que é sempre necessária e conveniente na maioria dos casos, podem ser submetidos ao processo de equalização, onde se verifica o ganho de consistência ou parcial estabilidade em suas características físico-químicas principais. As estabilizações parciais do pH e da concentração de metais pesados são alguns dos objetivos conjuntos da equalização (LUO, 1997).



Os efluentes líquidos destas indústrias devem ser tratados obrigatoriamente, sendo que o maior volume pertence ao descarte das águas de enxague das peças galvanizadas. Durante o tratamento convencional ou físico-químico dos efluentes líquidos (figura 6) é quando ocorre a geração do lodo galvânico (LG).

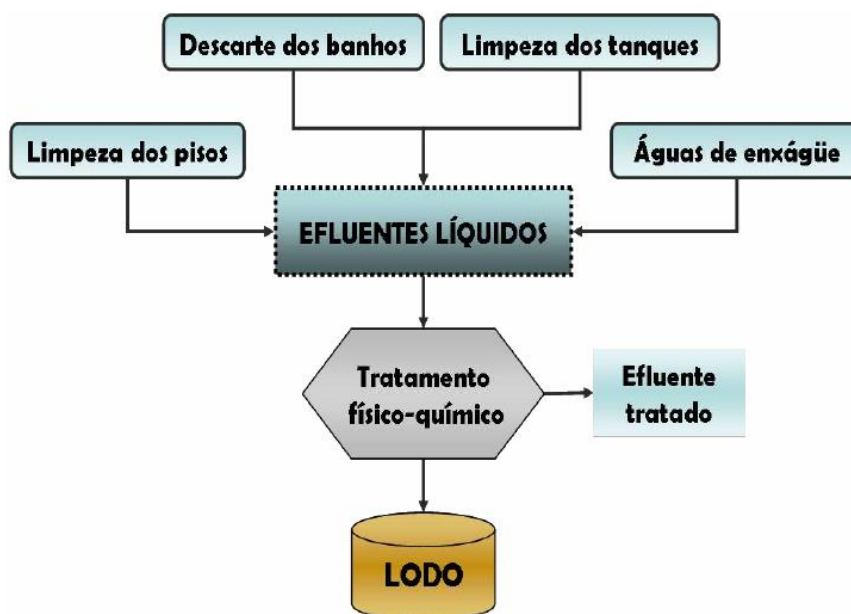


Figura 6 - Origem dos efluentes líquidos gerados em processos de galvanoplastia e posterior formação de lodo galvânico (ROSSINI, 2006).

O tratamento físico-químico consiste numa série de adições de reagentes químicos que tem as funções de neutralização, oxidação ou redução, dependendo dos metais, componentes metálicos ou complexos metálicos presentes e finalmente, a sedimentação destes para posterior descarte da água em corpos receptores.

Segundo BERNARDES et al (2000), nos processos de galvanoplastia, são gerados diferentes tipos de resíduos, dos quais o lodo galvânico representa a maior parte. Considerando-se que esse lodo é classificado como resíduo perigoso (Classe I / NBR 10004 - Resíduos Sólidos), que as áreas disponíveis para disposição de resíduos perigosos são cada vez menores, que recursos naturais estão cada vez mais escassos e os

altos custos dos tratamentos disponíveis, procurar alternativas de minimização de resíduos com descarga zero ao meio ambiente e reciclagem de água e produtos químicos são questões importantes e atuais. Algumas medidas devem ser tomadas nas empresas no sentido de: reduzir o volume de efluentes gerados, substituir substâncias perigosas, recuperar e reutilizar com ênfase em processos de reciclagem dentro da própria fonte geradora.

### 3.3 LODO GALVÂNICO

Os processos de galvanoplastia geram diferentes tipos de resíduos, dos quais o lodo galvânico é o mais representativo.

Após a sedimentação, no processo físico químico, o LG apresenta uma considerável quantidade de água livre em seu volume.

Os métodos mais comumente utilizados para desidratação de lodos galvânicos são a centrifugação, os filtros-prensa, a filtração a vácuo e os leitos de secagem (SCHNEIDER et al., 2001). Entre essas técnicas, segundo MAGALHÃES et al (2005), o filtro prensa é o mais utilizado e reduz em até 80 % do volume original do lodo. Mesmo assim, ainda pode apresentar entre 60 e 75% de umidade em sua composição.

A maior dificuldade de tratamento do lodo galvânico reside no fato de sua composição química ser variada e haver falta de uniformidade nos percentuais de cada elemento presente neste resíduo. Por isso é difícil segregar este resíduo tomando como base o elemento químico predominante ou em função dos elementos presentes.

Quando se refere a resíduo galvânico, está se considerando os resíduos industriais oriundos das unidades de tratamento de superfície como: eletrodeposição em

condutores (metais) e não condutores (ABS), fosfatização, anodização, oxidação e produção de circuito impresso ou nas estações de tratamento de efluentes gerados nestas unidades.

Estes resíduos podem ser constituídos de lodos de precipitação das soluções galvânicas (banhos), do material retido nos sistemas de filtragem dos banhos, de soluções descartadas por contaminação e do lodo formado nas estações de tratamento dos efluentes por processos físico-químicos.

Em função do processo de tratamento de superfície, os resíduos galvânicos são constituídos basicamente de soluções contendo altas concentrações de um metal ou uma mistura de metais pesados precipitados normalmente na forma de hidróxidos.

Na composição do lodo galvânico estão presentes compostos químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de galvanoplastia em questão (ouro, prata, alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, níquel e zinco). Sais insolúveis de ferro com molibdato, vadanato e wolframato podem estar presentes quando a linha possui banhos de decapagem de metais preciosos. Carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio costumam estar presentes quando a neutralização é realizada com CaO.

O lodo pode ainda conter materiais inertes, provenientes de silicatos alcalinos dos banhos de limpeza, de contaminações do óxido hidratado de cálcio, utilizado para neutralização, bem como de impurezas em geral.

Complexos de metais com cianeto podem ainda estar presentes durante a oxidação de cianeto com compostos clorados formando-se compostos metálicos insolúveis e não oxidáveis como o ferrocianeto de zinco (SCHNEIDER et al., 2001). O

íon cianeto ( $\text{CN}^-$ ) é adicionado na solução sob a forma de um sal básico. Apesar de potencialmente tóxico ele é o mais eficiente complexante conhecido, sendo este o fator determinante para o seu massivo emprego para eletrodeposição de ouro, prata, cobre e zinco.

Os resíduos que contêm metais pesados são perigosos para o meio ambiente e à saúde humana, pois quando depositados de forma errônea, podem infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação (FERGUSSON, 1990).

A toxicidade de um metal, assim como sua disponibilidade (capacidade de interação de um contaminante com um sistema biológico), está relacionada a vários fatores, tais como: forma química em que o metal encontra-se no ambiente, sua capacidade de biotransformação em subprodutos mais ou menos tóxicos, vias de introdução do metal no organismo humano, etc. As principais vias de introdução no organismo são: pelo ar inalado, por via oral (água e alimentos) ou por via dérmica. A maioria dos metais pesados afeta múltiplos sistemas orgânicos, sendo que os alvos da toxicidade são os processos bioquímicos específicos (enzimas) e/ou membranas de células e organelas. O efeito tóxico do metal envolve, geralmente, uma interação entre o íon metálico livre e o alvo toxicológico. Fatores exógenos como: interação e exposição concorrente com outros metais tóxicos, idade, hábitos alimentares, estilo de vida, consumo de álcool e fumo, entre outros, podem influenciar, direta ou indiretamente, a toxicidade dos metais para o indivíduo. Por outro lado, os metais essenciais ao organismo podem alterar metabolicamente a toxicidade, por interação ao nível celular (FIRJAN, 2000; GOYER, 1986).

A concentração de metais pesados no meio ambiente, com sua disseminação no solo, água e atmosfera, tem sido motivo de crescente preocupação no mundo. Os metais podem ser percolados por meio de líquidos como a água da chuva, infiltrando-se no solo e, quando alcançam o lençol freático, contaminam a água subterrânea. A contaminação dessas águas tem consequências que perduram por tempo indefinido e são de difícil controle. Além de provocar a contaminação da água, a disposição inadequada de resíduos que contém metal pesado polui também o solo, atingindo as plantas, os animais e o homem (MAGOSSI e BONACELLA, 1991; SERRA et al, 1998).

Os metais pesados, que são incorporados no solo, podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, segundo a representação da figura 7. Os metais podem ficar retidos no solo, seja dissolvidos em solução ou fixados por processos de adsorção, complexação e precipitação. Também podem ser absorvidos pelas plantas e, assim, serem incorporados às cadeias tróficas, ou ainda podem passar para a atmosfera por volatilização como é o caso do mercúrio ou mover-se para águas superficiais ou subterrâneas.

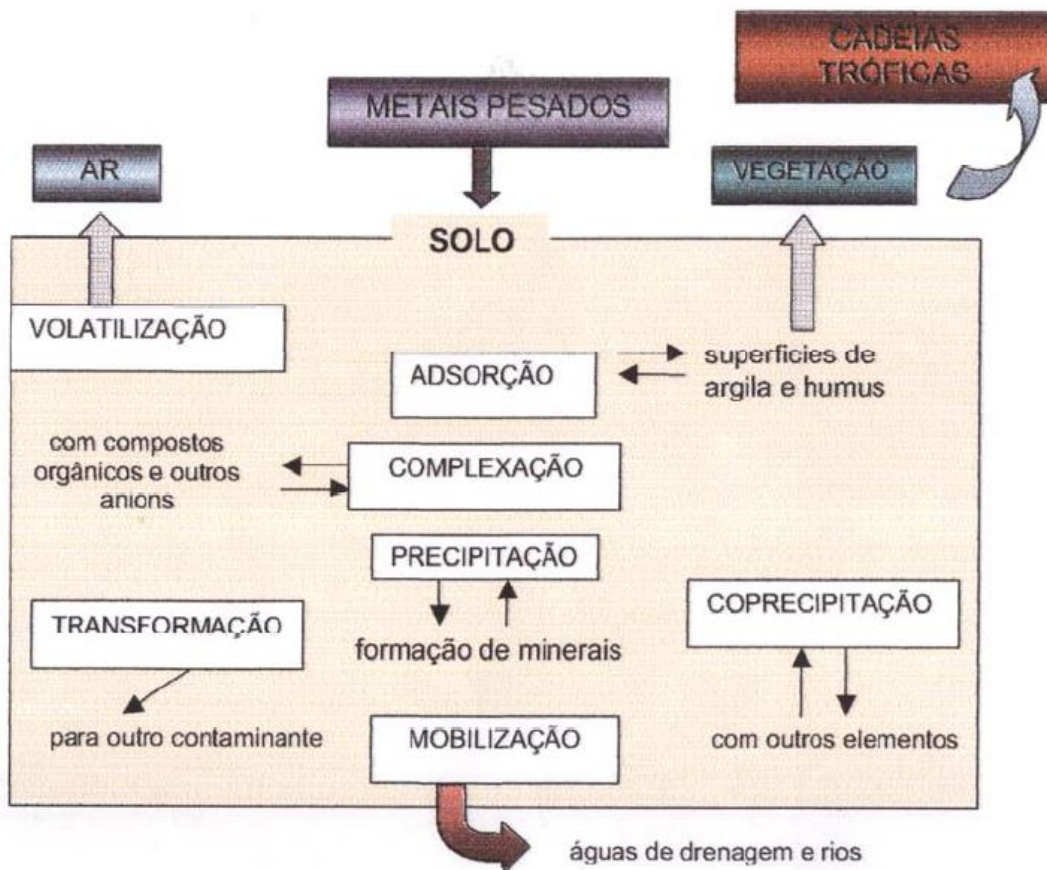


Figura 7 – Dinâmica dos metais pesados no solo. Fonte: (GARCIA e DORRONSORO, 2002).

Para ter noção do problema representado pela deposição inadequada do lodo galvânico, serão listados abaixo alguns elementos químicos presentes neste resíduo e os problemas e danos relacionados à saúde (STERNER, 1999):

- Cádmiu: tem grande afinidade com proteínas, dificultando a absorção e a excreção desta pelos animais mamíferos. Pode causar edemas pulmonares ou intoxicação aguda do trato gastrointestinal. Eventualmente afeta o metabolismo do fósforo e cálcio, causando osteoporose. O cádmio é considerado um cancerígeno não muito forte.
- Cobre: em um ser humano adulto, normalmente este metal encontra-se em uma média de 100 mg fazendo parte de um grande número de enzimas. Apesar disso, é altamente tóxico para microrganismos (o sulfato e o óxido de cobre são usados como

pesticidas). Os seres humanos expostos a excessiva concentração de cobre em sua dieta irão inicialmente sentir o efeito na flora bacteriana do intestino. Sua ingestão em doses excessivas pode ocasionar irritação ou corrosão da mucosa, danos capilares generalizados, problemas hepáticos e renais e irritação do sistema nervoso central seguido de depressão.

- Cromo: metal necessário a biossíntese do fator de tolerância à glicose, a ausência total de cromo no organismo humano causa a diabetes. Junto com cobalto e molibdênio, são os metais necessários em menor concentração para o ser humano. Um adulto apresenta aproximadamente 5 mg de cromo, o que resulta em 600000 átomos por célula. Enquanto estiver no estado trivalente é pouco coletado pelas células, mas os ânions cromato ( $\text{Cr}^{+6}$ ) são prontamente transportados por sulfatos e fosfatos. Além disso, a toxicidade está intimamente ligada ao maior estado de oxidação. O cromo hexavalente é tóxico a todos organismos, microrganismos, plantas e peixes. Apresenta-se, nos homens, como potente alergênico, causando hipersensibilidade, o que resulta em eczemas. Também é considerado como cancerígeno. Este íon também pode se ligar a proteínas e ao DNA.

- Níquel: doses muito altas causam dermatite nos indivíduos mais sensíveis e podem afetar nervos cardíacos e respiratórios.

- Zinco: por ser um elemento fundamental ao 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 organismos do tecido humano, o que só ocorre quando as taxas de ingestão diária são elevadas.

- Ouro: a biodegradação de ouro em ambientes aeróbios é muito pequena. Não há evidências de que cause problemas ecológicos, mesmo porque em virtude de seu valor econômico em geral procede-se a sua recuperação.

- Prata: em solução, a prata iônica é extremamente tóxica à fauna e flora aquática. A toxicidade do íon prata varia drasticamente com a sua disponibilidade, sendo que em sistemas aquáticos naturais, o íon prata é rapidamente complexado e adsorvido pelo material dissolvido ou suspenso. A prata inibe enzimas para os ciclos do fósforo, enxofre e nitrogênio de bactérias nitrificantes no solo em concentrações de 540 a 2700 mg Ag/ kg. A acumulação de prata do solo pelas plantas terrestres é baixa.

- Ródio: Os dados que existem referem-se a saúde ocupacional. Os compostos de ródio devem ser considerados altamente tóxicos e carcinogênicos.

- Cianetos: causam a morte por qualquer meio de penetração no organismo: por inalação em 5 minutos em concentração de 300 mg/m<sup>3</sup> de ar e por ingestão em quantidades acima de 50 mg. Não existem dados referentes à penetração cutânea, mas sabe-se que causa a morte. A quantidade segura de ingestão de cianetos para seres humanos tem sido estimada em aproximadamente 18 mg/dia (máxima), nos limites de ingestão, o cianeto é prontamente convertido em tiocianato no corpo humano e, desta forma, é menos tóxico ao homem (VALENZUELA, 1999).

Independentemente dos tipos de material que os constitui, os lodos galvânicos devem ser tratados ou dispostos em instalações localizadas dentro da própria indústria ou fora dela e transportados dos locais de geração até essas instalações.

Nos últimos anos têm-se verificado um crescente interesse em apoiar e incentivar estudos que visam a valorização deste tipo de resíduo.



Do ponto de vista econômico, as vantagens estão relacionadas à economia de matérias-primas, quando é possível uma recuperação completa do metal, isto é, na forma química com que é empregada no processo. Há ainda que se pensar no custo relacionado à coleta, armazenamento, transporte e disposição adequada dos resíduos contendo os metais, custos estes que são grandemente reduzidos caso seja possível recuperar totalmente o metal, permitindo valorar lucrativamente um resíduo que antes apenas gerava despesas.

O primeiro esforço, no sentido de mitigar os impactos ambientais decorrentes da disposição de resíduos sólidos no meio ambiente, deve sempre ser dirigido no sentido de analisar suas potencialidades como matéria-prima para utilização em outros processos industriais. A valorização de resíduos tem um significado essencial em termos econômicos e ambientais.

Segundo JOHN (2000), a viabilidade do processo de reciclagem de determinado material, para além dos aspectos técnicos inerentes, depende de fatores como:

- Sua disponibilidade contínua;
- A quantidade produzida, contínua ou intermitente;
- As condições de mercado;
- Os custos e a disponibilidade de transporte;
- O consumo energético requerido para sua utilização;
- Os prejuízos ambientais que provêm de sua reciclagem.

Na região nordeste do Rio Grande do Sul, no “pólo metal-mecânico” do estado, o alto grau de desenvolvimento é evidenciado, entre outros fatores, pelo crescimento industrial acelerado e competitividade de suas indústrias, que a tem projetado nos cenários estadual, nacional e internacional. Neste contexto, se por um lado o progresso industrial trouxe consigo o crescimento econômico, por outro trouxe também os problemas causados pela industrialização. Assim, a região assume, igualmente, destaque na geração em grande escala de resíduos potencialmente perigosos, a exemplo dos lodos galvânicos. Quando se trata de avaliar os impactos ambientais causados pelas atividades industriais, bem como a busca de soluções através de tecnologias para a recuperação, reuso, reutilização ou o tratamento dos resíduos gerados, torna-se necessária uma avaliação quali-quantitativa da geração, manejo e destinação final destes resíduos, situação que pode ser alcançada por diagnósticos ambientais. Relativos a este assunto existem pouca ou nenhuma informação oriunda de investigação direta, apesar dos resíduos galvânicos apresentarem um potencial significativo de contaminação ambiental (SCHNEIDER et al, 2000).

As pesquisas mais recentes apontam como alternativa aos processos físico-químicos de tratamento de efluentes, a minimização da geração de efluentes, usando para tal, as chamadas tecnologias limpas, que se contrapõem as chamadas tecnologias de fim de tubo, que tratam o efluente sem preocupações com sua minimização.

### 3.4 MEDIDAS DE MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES E RESÍDUOS

Considerando-se que a água utilizada na lavagem de peças em uma linha de galvanoplastia tornar-se-á um efluente a ser tratado, a redução do consumo de água irá reverter na diminuição do volume de efluentes, o que representa grande economia. Assim, através de pequenas alterações na linha, pode-se obter uma importante minimização de efluentes e resíduos, como mostram as propostas de minimização:

- Substituição de processos ou componentes problemáticos - uma diminuição de quantidade de lodo gerado no tratamento convencional de efluentes e/ou um processo mais simples podem ser obtidos pela substituição de processos ou componentes problemáticos, devendo-se procurar processos alternativos que não contenham compostos de cromo hexavalente, cianeto e complexantes. Por exemplo, deve-se evitar a utilização de desengraxantes à base de cianeto. Outras possibilidades de substituição de banhos são: utilização de zinco ácido ou alcalino sem cianeto, zinco em substituição ao cádmio, níquel em lugar de cobre com cianeto. Desta forma, algumas etapas do tratamento poderão ser eliminadas, gerando-se economia de produtos químicos (adição de redutores/oxidantes) e menor volume de lodo (BERNARDES et al., 2000).

- Aumento da vida útil dos banhos – a vida útil dos banhos utilizados em processos de galvanoplastia está limitada em função da diminuição excessiva de compostos químicos ativos ou de impurezas introduzidas no processo. Em função da falta de métodos adequados de análise química, durante muitos anos foram feitas adições e reforços em banhos de galvanoplastia com base na experiência do operador. Atualmente, técnicas de análise mais precisas permitem um controle analítico regular, o que faz com que um banho só seja descartado em condições extremas e que reforços sejam adicionados apenas quando realmente necessário. Impurezas são adicionadas ao

banho através da decomposição química de certos constituintes, da própria peça, da pureza dos produtos químicos utilizados, da água adicionada, do ar e ainda pelo arraste da etapa anterior. Para o tratamento de banhos visando o aumento de vida útil são aplicados, entre outros, processos para remoção de íons metálicos, sais insolúveis, produtos orgânicos, podendo-se utilizar tratamento químico, processos de filtração, tratamento com carvão ativado, eletrólise e tratamento através de membranas, entre outros (BERNARDES et. al., 2000).

- Diminuição do arraste do banho – o mais importante parâmetro que influencia na lavagem é o arraste. Corresponde ao volume de solução que fica aderido à superfície das peças e é transportado por estas aos banhos subsequentes, contaminando-os. A quantidade de solução arrastada depende de muitos fatores como por exemplo: a forma geométrica do suporte e das peças que serão galvanizadas e a viscosidade da solução eletrolítica do processo. Uma parte da solução do processo, assim como produtos químicos, são perdidos devido ao arraste, daí a importância de sua redução. Pela redução consegue-se economizar os produtos químicos, diminuir o consumo de água necessária para uma lavagem de qualidade e evitar a contaminação dos banhos subsequentes (SCHELLE, 1998).

- Aumento do tempo de gotejamento – através da elevação do tempo de gotejamento para 15 ou 20 segundos, o arraste pode ser reduzido em 20%. Para efetuar esse aumento, deve-se observar, no entanto, que o posicionamento da peça na gancheira é de fundamental importância. Na Figura 8, observa-se a grande quantidade de líquido que escoava de uma peça recém-retirada de um banho e posicionada levemente inclinada (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIOAMBIENTE, 2001).



Figura 8 - Otimização da forma de pendurar as peças. Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001.

- Lavagem adequada das peças - dentre as técnicas de lavagem pode-se citar a lavagem em água corrente (simples ou em cascata), lavagem em água parada (em batelada) e com borrifadores de água. Como regra geral uma lavagem em uma só etapa não é suficiente para alcançar-se um critério de lavagem adequado com baixo consumo de água. A experiência tem demonstrado que uma lavagem tripla em contracorrente (cascata) já é suficiente. A lavagem em cascata, representada na figura 9, é uma lavagem corrente especial, nela a mesma água é utilizada em vários banhos, enquanto que na lavagem corrente tem-se só um banho (PONTE, 2002).

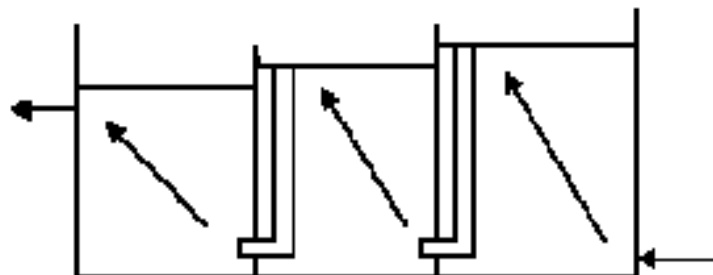


Figura 9 - Representação esquemática da lavagem em cascata. Fonte: Ponte (2002).

- Utilização de tanques para recuperação de banhos - quando os banhos utilizados são quentes, a utilização de tanques intermediários de recuperação pode ser muito importante. Ao longo do dia ocorre certa evaporação em banhos quentes (desengraxes, niquelagens, cromagens, cobreagens, latonagens). Esta evaporação se dá em função da temperatura do banho e da sua área superficial e faz com que o nível do banho tenha que ser repostado periodicamente. Instalando-se tanques com água parada, nos quais as peças mergulham antes de serem propriamente lavadas, pode-se repor os banhos com o conteúdo destes tanques, pois a concentração dos elementos do banho nesta água irá aumentando à medida que as peças vão sendo mergulhadas (BERNARDES et al., 2000).

- Distância entre tanques - nas linhas automáticas ou semi-automáticas não há espaços entre os tanques, não caindo pingos no chão. O mesmo não acontece nas linhas manuais, onde a distância entre os banhos e águas de lavagem pode ser de metros. Nestas condições as perdas podem ser significativas, além de gerar efluentes mistos quando da lavagem do chão. Recomenda-se o uso de rampas de respingo que são, geralmente, placas de materiais poliméricos, utilizadas entre banhos para coletar os respingos normais que ocorrem durante o transporte de uma peça de um banho para o seguinte. Essas rampas possibilitam a recuperação da porção de reativo que seria perdida para o solo. Um exemplo de aplicação de rampa está apresentado na figura 10, onde se observa o retorno da solução, arrastada pela peça, para o tanque inicial (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIOAMBIENTE, 2001).



Figura 10 - Rampa de respingos redirecionando o fluxo de volta ao tanque.  
Fonte:COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001.

- Utilização de bolas de estireno - estas bolas, colocadas sobre os banhos quentes, são de grande utilidade, tanto do ponto de vista do consumo de energia, como do ambiente de trabalho. No caso da cromagem, em especial, as bolas permitem reduzir consideravelmente as perdas de ácido crômico para a atmosfera.

A figura 11 apresenta as medidas de minimização de efluentes em ordem de importância em relação a minimização de efluentes.

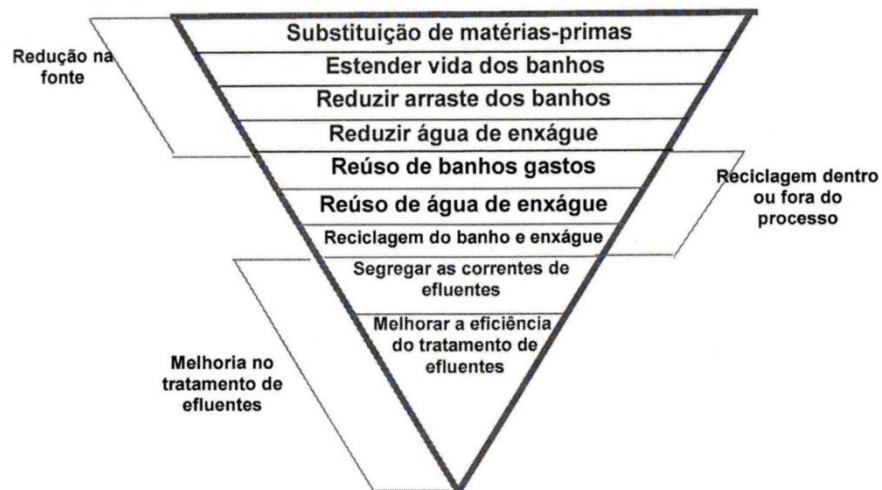


Figura 11 - Escala de medidas de produção mais limpa em galvanoplastia (CETESB, 2005).

Apesar da pertinência das tecnologias limpas, elas não eliminam completamente a geração dos resíduos, sendo este um dos motivos impulsionadores das pesquisas de tratamento do lodo galvânico. Além do lodo que continua a ser gerado em estações de tratamento de efluentes, existe um grande passivo ambiental que precisa ser tratado.

Em caso de utilização da técnica convencional de tratamento de efluentes é importante considerar quais serão as possibilidades de utilização do lodo galvânico, de tal forma que se evite a geração de um lodo que tenha que ser necessariamente colocado em aterros por falta de possibilidades economicamente viáveis de reaproveitamento (SCHNEIDER et al., 2001).

Estudos de possibilidades de descarte ambientalmente seguro desse resíduo no solo natural foram realizados por PODOL'SKAYA et al (2011). Os autores estudaram as propriedades de sorção de lodos galvânicos ferritizados. Segundo este trabalho, um dos novos métodos de tratamento de LG consiste na estabilização química (ferritização) pela formação na superfície do hidróxido metálico de uma camada fortemente aderida



de uma mistura de metal – óxidos de ferro (ferrita). O LG é ferritizado em uma solução com pH alcalino (entre 9 e 11) contendo íons Fe (II) à 60°C de temperatura sobre oxidação da mistura com o oxigênio atmosférico. O LG ferritizado (LGF) é praticamente insolúvel em água e levemente solúvel em meio ácido. A lixiviação dos íons metálicos do LGF foi significativamente menor se comparada com o lodo inicial. A concentração de íons metálicos pesados no extrato aquoso não excedeu a concentração máxima permitida destes metais, estabelecida para uso doméstico e para consumo. Neste contexto, o uso de LG para sorção de íons de metais pesados foi considerado promissor pelos autores. A desintoxicação química do LG por ferritização destina-se principalmente para obtenção de resíduos de baixa toxicidade para posterior descarte em terrenos abertos. O solo é uma sorvente que liga íons metálicos ao húmus orgânico, então segundo o estudo realizado, a baixa lixiviabilidade dos íons metálicos e a alta capacidade de sorção do LGF indica que o equilíbrio adsorção/dessorção na interface LGF – solo será deslocado para adsorção dos íons no LG. Para analisar a possibilidade de disposição do LGF no solo de forma ambientalmente segura, foi realizado um experimento de 560 dias em que, no solo aonde foi depositado o LGF não houveram variações nas concentrações de cátions metálicos, enquanto no mesmo procedimento realizado com o LG inicial a variação de cátion metálicos chegou a valores até três vezes maiores que os valores iniciais, como mostra a tabela a seguir.

Tabela 2 – Migração de íons metálicos dos LG para o solo (PODOL'SKAYA et al, 2011).

Horizon, cm	Cation	Metal ion concentration, mg kg <sup>-1</sup>					
		160 days		360 days		560 days	
		GS	FGS	GS	FGS	GS	FGS
A (humus) 0–25	Cu(II)	440.0	0.3	1092.0	0.4	1357.0	0.4
	Zn(II)	1270.0	4.6	2130.0	4.8	3020.0	5.0
	Cr(III)	2160.0	3.0	4560.0	3.0	5470.0	3.1
	Ni(II)	10.5	3.0	226.0	3.2	288.0	3.4
	Pb(II)	228.0	5.4	365.0	5.6	486.0	5.8
A1 (humus) 25–39	Cu(II)	256.0	0.3	556.0	0.3	660.0	0.3
	Zn(II)	614.0	2.5	1486.0	3.0	1940.0	3.0
	Cr(III)	938.0	3.1	2880.0	3.4	3640.0	3.5
	Ni(II)	9.2	2.3	60.0	2.5	54.0	2.5
	Pb(II)	5.2	5.0	108.0	5.1	122.0	5.1
A2 (alluvial) 39–55	Cu(II)	0.3	0.3	91.0	0.3	94.0	0.3
	Zn(II)	214.0	2.5	662.0	2.6	704.0	2.6
	Cr(III)	519.0	2.3	1170.0	2.5	1204.0	2.5
	Ni(II)	2.6	2.3	28.0	2.4	23.0	2.4
	Pb(II)	3.8	3.6	18.0	3.6	18.0	3.6
B (illuvial) 55–100	Cu(II)	0.4	0.3	0.4	0.3	0.4	0.3
	Zn(II)	3.6	2.4	137.0	2.5	138.0	2.5
	Cr(III)	2.4	2.5	154.0	2.6	168.0	2.6
	Ni(II)	2.6	2.0	15.0	2.0	13.0	2.0
	Pb(II)	4.7	4.3	10.1	4.3	10.0	4.4
C <sub>A</sub> (soil-forming rock) 100–150	Cu(II)	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
	Zn(II)	2.5	2.0	4.7	2.0	4.7	2.0
	Cr(III)	2.2	3.1	12.7	3.2	13.0	3.3
	Ni(II)	4.0	3.9	28.0	3.9	24.0	4.0
	Pb(II)	8.4	8.1	18.4	8.1	18.3	8.1

### 3.5 INCORPORAÇÃO DO LODO GALVÂNICO COMO SUBPRODUTO

A seguir foram listadas algumas alternativas para o reaproveitamento do lodo galvânico testadas, tanto em escala industrial como em âmbito laboratorial.

### 3.5.1 Incorporação de lodo galvânico para produção de cimentos Portland.

A tecnologia da solidificação/estabilização (S/E) utilizando matrizes de cimento tem demonstrado ter uma boa compatibilidade para o tratamento de metais pesados, baseando-se na formação de uma matriz de silicato ou alumino silicato, dentro da qual os componentes dos resíduos são incorporados. Contudo, nem sempre a qualidade do produto solidificado é a ideal, necessitando aprimorar os mecanismos de fixação dos diferentes componentes do resíduo. LANGE E SCHWABE (1999) estudaram o uso da carbonatação acelerada durante a solidificação de um resíduo metálico com cimento Portland simples e escória de alto forno como agentes solidificantes submetidos a dois regimes de cura (ambiente e CO<sub>2</sub>). A investigação resultou nas seguintes observações quanto às propriedades físico químicas: um acréscimo de 86% da resistência à compressão; o desaparecimento da etringita e um alto teor de calcita frente a uma matriz modificada; e finalmente os testes de lixiviação evidenciaram que as amostras submetidas a carbonatação acelerada apresentaram uma melhor retenção dos metais em questão, sugerindo que as novas interações químicas devido à presença de CO<sub>2</sub> podem aumentar o desenvolvimento de uma relação complexa entre porosidade e permeabilidade, permitindo uma melhor fixação de certos metais (LANGE e SCHWABE, 1999).

ESPINOSA et al (2000) investigaram, em escala laboratorial, a utilização de resíduo galvânico como matéria-prima para fabricação de cimento Portland. Seus estudos concluíram que a adição de 2% de resíduo seco não afetou as temperaturas de formação de fases e o processo de clínquerização. Segundo MARQUES (2000), os elementos metálicos introduzidos no forno de produção de clínquer são fixados em quase sua totalidade e incorporados ao cimento.

### 3.5.2 Incorporação de resíduos de galvanoplastia na formulação de pigmentos inorgânicos à base de Fe, Cr e Zn.

ESTEVES et al (2010) desenvolveram um pigmento a base de Ni/Cr proveniente de águas de tratamento de indústrias galvanizadas. Os resultados demonstraram que, uma vez aplicado em cerâmica comum, este pigmento confere coloração adequada e estável. A presença de íons Ni livres pode dar colorações indesejáveis, especialmente após a sua incorporação na matriz cerâmica. Este aspecto ficou menos evidente para pigmentos com máxima quantidade de  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$  bem cristalizada nos resíduos.

Em seu trabalho, ANDREOLA et al (2008) estudaram a utilização de Cr III, proveniente de lodos galvanizados para fabricação de pigmentos cerâmicos. Dois tipos de pigmentos foram fabricados, um de coloração rosa, a base de  $\text{CaCr}_{0.04}\text{Sn}_{0.9}\text{SiO}_5$ , e um de cor verde, a base de  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$  utilizando lodo de Cr seco. Os resultados demonstraram que a estabilidade térmica e química dos pigmentos sintetizados, especialmente o pigmento rosa, obtiveram resultados satisfatórios e apresentaram coloração intensa, similar a cor dos pigmentos desenvolvidos a base de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  puro.

RAK et al (1991) estudaram a possibilidade de utilizar resíduos industriais, provenientes da produção de dicromato de sódio, como pigmentos de vidrados cerâmicos usados no revestimento de pavimento tipo grês. Estes resíduos apresentam um elevado conteúdo de cromo hexavalente. O resíduo com adição de quantidades variáveis de pó de carvão foi previamente calcinado a  $850^\circ\text{C}$  em atmosfera redutora. Deste modo, obtiveram uma mistura de cromo-dolomite insolúvel em água, na qual o cromo estava presente na forma trivalente. A utilização desta mistura como agente corante do vidro permitiu obter vidrados da cor bege, sem que as restantes propriedades fossem significativamente afetadas.

### 3.5.3 Incorporação de resíduo galvânico em vidro.

Um material danoso para o meio ambiente e perigoso para o ser humano pode ser utilizado na fabricação de vidros e revestimentos cerâmicos. O resíduo gerado por indústrias de galvanoplastia e de material cerâmico foi transformado em vidro em uma pesquisa do CCTM (Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais) do IPEN (Instituto de Pesquisas Tecnológicas), da cidade de São Paulo. Na composição do material é adicionado até 70% de resíduo sólido. O vidro obtido, com qualidade superior ao vidro comum e mais resistente a intempéries, trouxe outro aspecto importante: economia de energia, já que chega a boas condições de trabalho a 1.350 graus Celsius, enquanto que o atualmente comercializado atinge as mesmas características a 1.550 graus Celsius. Na vitrificação, ficam retidos os metais pesados. Pode-se alterar a cor do vidro mudando sua composição. Várias já foram testadas, inclusive a mistura dos resíduos gerados pelos dois segmentos industriais. O resíduo da indústria metalúrgica funciona como um modificador da cor, textura e resistência, enquanto o resíduo da indústria cerâmica serve como matéria-prima (MELLO, 2004).

TELOEKEN et al (2011) estudaram a possibilidade de obtenção de cerâmica convencional à base de argila com adição de lodo galvânico, vidro sodocálcico ou borossilicato. O trabalho experimental foi realizado em duas etapas: i) desenvolvimento de formulações com lodo (L) e argila vermelha (A), queimadas nas temperaturas de 900, 1000 e 1100 °C; ii) desenvolvimento de formulações com vidro sodocálcico (VS) ou vidro borossilicato (VB) e argila, as quais foram queimadas a 1000 °C. Inicialmente, foram adicionados teores crescentes de lodo galvânico à argila, a saber 2, 5, 10 e 15%. Os corpos de prova foram queimados a 900, 1000 e 1100 °C, respectivamente. Posteriormente, as formulações foram analisadas com a adição de 10 a 15% de lodo e

com teores de 5, 10 e 15% para ambos os tipos de vidros e o restante de argila. Estas formulações foram queimadas a 1000 °C. Os corpos cerâmicos foram obtidos por prensagem uniaxial e caracterizados após a queima quanto à resistência mecânica, absorção de água e retração linear. Além disso, a imobilização de elementos perigosos presentes no lodo foi avaliada por testes de lixiviação e solubilização. Observou-se uma melhoria nas propriedades mecânicas com a adição de vidro, especialmente com a adição de vidro borossilicato. Além disso, os ensaios de lixiviação e solubilização mostraram que a adição crescente de vidro levou a uma redução dos metais pesados analisados nos extratos do lixiviado e do solubilizado. Através dos resultados obtidos verificou-se a possibilidade de desenvolver produtos de cerâmica aditivados com lodo galvânico. Os melhores resultados tecnológicos foram obtidos com a adição de 15% em peso de lodo e 15% em peso de vidro borossilicato. Os resultados de resistência mecânica e absorção de água indicaram que nas condições investigadas, a queima a temperatura de 1100 °C levou a valores que possibilitam enquadrar os corpos cerâmicos produzidos com essa formulação para aplicações como telhas, blocos cerâmicos e placas cerâmicas de revestimento. Quanto a imobilização de metais presentes no lodo galvânico, as formulações com vidro borossilicato foram mais eficientes que as formulações com vidro sodocálcico para a imobilização do elemento Cr. No entanto, o vidro sodocálcico, apresentou os menores valores de lixiviação nos resultados para os elementos Pb e Cd.

BASEGIO et al (2002) realizaram um estudo de viabilidade sobre a imobilização de lodo de curtume, produzindo um produto cerâmico. O principal objetivo deste trabalho foi testar as argilas utilizadas na fabricação de uma cerâmica que poderia incorporar lodo de curtume. As matérias-primas, lamas de fábricas de curtumes e de argila, foram misturados entre si em diferentes proporções. Os corpos cerâmicos foram

caracterizados com relação à absorção de água, porosidade, retração linear e tensão de ruptura transversal. Testes de lixiviação foram feitos nos corpos cerâmicos feitos com diferentes adições de lodo. Foram realizados estudos preliminares de emissões atmosféricas a fim de avaliar a possibilidade de contaminação do ar durante o processo de queima. As propriedades mecânicas das amostras apresentaram resultados semelhantes aos valores indicados para tijolos cerâmicos. Todos os testes de lixiviação demonstraram que o principal contaminante, ou seja, os lodos de cromo, podem ser imobilizados no interior de um produto de cerâmica acabado. Os estudos de emissões atmosféricas demonstraram que o zinco e o cloro não são imobilizados pelo sistema de cerâmica. Este artigo mostrou que as propriedades dos materiais cerâmicos produzidos são aceitáveis para aplicações tais como tijolos para a indústria da construção.

SILVA e CASTANHO (2004) propuseram a inertização por vitrificação, uma opção tecnológica para o tratamento de LG. Utilizando-se LG, classe I (NBR 10004), este trabalho apresenta um estudo sobre a incorporação destes resíduos em matriz de vidro silicato partindo-se de matérias-primas de baixo custo, entre elas resíduo de sílica de filtros-manga e finos de feldspato. Realizando-se modificações na composição básica dos vidros soda-cal obtiveram-se vidros com até 40% em massa de LG adicionado. Os vidros obtidos após fusão a temperaturas de até 1500°C foram recozidos (500°C/2h) e caracterizados utilizando-se as técnicas de FRX, DRX, DTA/TGA e ensaios de resistência hidrolítica, resistência ao ataque ácido e ao ataque alcalino. Estudou-se a formação de fases cristalinas, temperaturas de transição vítrea e estabilidade do produto obtido quando exposto a ambientes agressivos. O uso de resíduos de sílica em pó de vidro como matéria-prima em todas as composições estudadas foi bem sucedido. Segundo este estudo, a presença dos resíduos galvânicos em grande quantidade na matriz do vidro conferiu maior resistência ao ataque hidrolítico e alcalino que nos

vidros com a mesma composição mas sem o LG. Os autores ainda concluíram que através deste método a inertização e decréscimo do potencial danoso à saúde de ambos resíduos (LG e o pó de sílica) foram obtidos com sucesso em todas amostras estudadas.

FERREIRA et al (2001) propuseram a inertização de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos utilizando até 23% de resíduo rico em cromo, classificado como Classe II – não-inerte segundo a NBR 10004. O cromo, embora possua uma baixa solubilidade nos vidros, é utilizado como corante, seja na forma de  $\text{Cr}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{6+}$ . Uma vez combinado com o ferro, o cromo pode ocasionar a formação de óxidos mistos cristalinos, os quais dão coloração ao vidro.

#### 3.5.4 Reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento

BORGO (2005) desenvolveu um novo tipo de material cerâmico baseado em resíduos de processo galvânico – lodo de galvanização eletrolítica e poeira de vidro, usado na limpeza mecânica das peças (resíduos de microesfera de vidro), combinados com areia de fundição e argila natural. Todos esses quatro elementos são misturados em proporções de peso mais ou menos equivalentes. A composição obtida com esta mistura de resíduos e argila permitiu obter uma alta resistência à flexão (até 13.5 MPa), baixos valores para absorção de água (0.85 – 1.54%), solubilidade (Cr, Fe, Ni e Cu < 0.05 ml/l, Zn e Al < 0.10 ml/l) e lixiviação (Cr e Ni < 0.05 mg/l, Zn < 0.10, Fe = 0.06 mg/l). Foram feitos ensaios de FRX, DRX e MEV de todos os componentes originais, as suas composições e as estruturas do produto final obtido, os quais explicam as propriedades alcançadas das cerâmicas. Baixos níveis de lixiviação (bem abaixo dos padrões), alta resistência química em meios alcalinos e ácidos das novas cerâmicas permitem seu uso para fabricação de tijolos e revestimento de pisos, prioritariamente destinados para indústrias químicas.



### 3.6 TRATAMENTOS PARA RECUPERAÇÃO DE METAIS EM LODOS GALVÂNICOS

Nas últimas três décadas, o panorama econômico competitivo e o aumento da legislação ambiental no mundo levaram a indústria de galvanoplastia a adotar uma variedade de tecnologias para o tratamento dos resíduos gerados (LIU et al, 2012). Estas tecnologias, além de tentar resolver este sério problema ambiental, também possibilita um ganho financeiro, a medida que o lodo possui, nos metais de sua composição, um grande valor agregado e os metais recuperados também podem ser reusados nos processos.

BERNARDES et al. (2000) explicam que apenas efluentes líquidos que não possam ser evitados e não sejam passíveis de reutilização interna ou externa, devem ser encaminhados a uma estação de tratamento de efluentes, que deve funcionar de tal forma que o problema ambiental não seja apenas transferido para o resíduo sólido.

Segundo a mesma publicação, são utilizados processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos para o tratamento de lodos galvânicos. Considerando-se o grande conteúdo de água do lodo (65-70%), existe a possibilidade de recuperar os materiais presentes através de processos hidrometalúrgicos, evitando-se, assim, custos de secagem.

Para reduzir riscos ambientais e recuperar metais pesados para reuso na indústria, várias técnicas hidrometalúrgicas tem sido desenvolvidas para possibilitar o tratamento de lodos. Visando a seletividade e recuperação máxima de muitos metais presentes no lodo, estas tecnologias são frequentemente baseadas na combinação de

métodos tais como: extração líquido/líquido, troca iônica, destilação e separação eletroquímica (CHMIELEWSKI et al, 1997; AJMAL et al, 1996; JHA et al, 2001; RAO et al, 1996).

A World Resources Company GmbH realiza reciclagem de resíduos gerados por indústrias como eletrônica, aeroespacial, automobilístico, joalheira e principalmente indústrias de tratamento de superfícies. Esta empresa usa os resíduos na produção de concentrados metálicos, que são mercadorias de alcance internacional da indústria de metais não-ferrosos. Os concentrados metálicos são vendidos para empresas de vários segmentos (WRC-EUROPE.EU, 2014).

TUNCUK et al (2011) realizaram um estudo sobre os processos hidrometalúrgicos para recuperação de metais de resíduos de equipamentos eletroeletrônicos. Segundo este estudo, este processo apresenta um baixo custo, baixo impacto ambiental (gases perigosos) combinado com alto potencial para recuperação de metais e possibilidade de ser utilizado também para aplicações em menor escala. Um processo de lixiviação em dois estágios é utilizado, sendo o primeiro uma lixiviação ácida para recuperação de metais base (principalmente o cobre) seguida de uma lixiviação com cianeto, tiosulfato e tioréia para recuperação dos metais preciosos de interesse. Na tabela 3, TUNCUK et al (2011) relacionam prós e contras do potencial de lixiviação de certos reagentes na recuperação de metais preciosos.

Tabela 3 – Prós e contras de reagentes para lixiviação de metais preciosos.

	Prós	Contras
Cianeto	Efetivo para recuperação de ouro com taxas de recuperação de 1-3 g/ton Au	Problemas ambientais devido a alta toxicidade
Tiosulfato	Baixo custo, ambientalmente compatível e rápida taxa de lixiviação	Baixa estabilidade química
Tioréia	Rápida taxa de lixiviação	Baixa estabilidade e potencialidade carcinogênica

(Fonte: TUNCUK, 2011)

O principal entrave destes processos consiste na necessidade de várias etapas para separação dos metais desejados e cada etapa acarreta na formação de novos efluentes líquidos e conseqüentemente novos lodos.

Os processos pirometalúrgicos utilizam altas temperaturas para recuperar metais contidos no lodo galvânico. As primeiras etapas do processo representam uma secagem ou calcinação para retirada da água. Com isso, pode-se diminuir o volume do lodo a ser disposto. A separação mecânica da água em um filtro-prensa leva a uma redução de volume do lodo de mais de 90%. Entretanto, o conteúdo de água permanece em 65 a 70%. As águas de absorção e de hidratação só são separadas por secagem. Secando-se o lodo saído do filtro-prensa, pode-se alcançar uma nova diminuição de volume de até 60% (transformação dos hidróxidos metálicos presentes no lodo em óxidos). Uma secagem pode ser importante, também, para tornar processos de reciclagem economicamente viáveis, pois, considerando-se o volume de água dos lodos, as concentrações de metais representam um terço deste valor.

Ainda segundo BERNARDES et al. (2000), no caso do lodo conter cromo, deve-se considerar que, uma secagem/calцинаção pode oxidar o cromo III presente a cromo VI solúvel, o que transforma o lodo calcinado em um resíduo ainda mais perigoso. Após uma secagem/calцинаção pode-se recuperar os metais através de processos de fundição, obtendo-se uma liga metálica para reaproveitamento, uma escória inerte e um pó recuperado nos filtros, que irá conter zinco, chumbo e cádmio. De acordo com a composição do lodo e o poder redutor do forno utilizado, pode-se obter uma liga de cobre-níquel ou uma liga ferrosa.

KUO (2012) realizou estudo de um processo de vitrificação para recuperar metais valiosos de lodos de fosfatação com zinco. Aditivos, como dolomita ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ), e pedra calcária ( $\text{CaCO}_3$ ) foram pulverizados e adicionados antes da vitrificação. O primeiro e os dois últimos actuaram como um ex vidro e modificadores de vidro, respectivamente. De acordo com o resultados de um estudo anterior, aditivos, com um razão de massa mista de dolomita/calcário = 1/3 foram adotados. O forno elétrico usado possuía temperatura máxima de operação de 1600°C. A energia dispendida para o processo de vitrificação foi de 20 KWh.

O programa de aquecimento do forno foi o seguinte:

- 30 a 1000 °C com taxa de aquecimento de 6 °C/min;
- 1000 a 1450 °C com taxa de aquecimento de 4°C/min;
- 1450 °C durante uma hora, com posterior resfriamento até a temperatura ambiente.

Este método gera dois benefícios, sendo o primeiro a transformação do lodo perigoso em uma escória inerte e também a formação de um concentrado de ferro (83,5%) e zinco (92,8%) na forma de um lingote metálico e materiais particulados finos.

Processos industriais de fundição de lodo já estão sendo realizados: fundição em forno elétrico, fundição em forno rotativo, fundição com plasma. Cada um destes processos pretende obter uma determinada liga metálica e por isso apresenta restrições quanto à composição da matéria prima a ser adicionada. Essas restrições na composição tornam a reciclagem de lodos galvânicos mistos por fundição um processo difícil. Dentro dos objetivos de uma galvanoplastia não está a produção de um lodo galvânico de determinada composição, e sim a obtenção de peças dentro da qualidade exigida pelo cliente.

Há ainda uma terceira opção, que consiste em usar processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos associados e que é o objetivo deste trabalho. A seguir serão melhor detalhadas as três opções de tratamento acima citadas (processos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos e híbridos), bem como algumas experiências já realizadas.

### 3.6.1 Hidrometalurgia

Processos hidrometalúrgicos são aplicados para produção de metais e/ou compostos, através de reações que ocorrem em água ou solventes orgânicos. Até metade do século passado os processos hidrometalúrgicos comerciais estavam confinados à recuperação de poucos metais. Após o crescimento do segmento industrial ligado ao urânio foi aceito o processo de extração por solvente em larga escala, com o desenvolvimento de técnicas de lixiviação e redução a temperaturas de até 240°C, em

moderadas pressões, o que ocorreu também devido a demanda por diversos metais menos comuns (BURKIN, 2001).

O governo Alemão, em conjunto com o órgão da ONU responsável pelo crescimento industrial (UNIDO), desenvolveu um documento técnico apresentando dois processos hidrometalúrgicos para tratamento de lodos contendo metais, nomeados como “MAR” (metal acid recovery) e Goldschmidt (UNIDO, 1993). Estes processos usam diversas etapas de lixiviação e separação por filtração, ou através de técnicas mais complexas, para recuperação dos metais.

O objetivo do processo MAR (figura 12) é separar metais não ferrosos de metais como Ferro e Cromo em lodos provenientes de processo de neutralização.

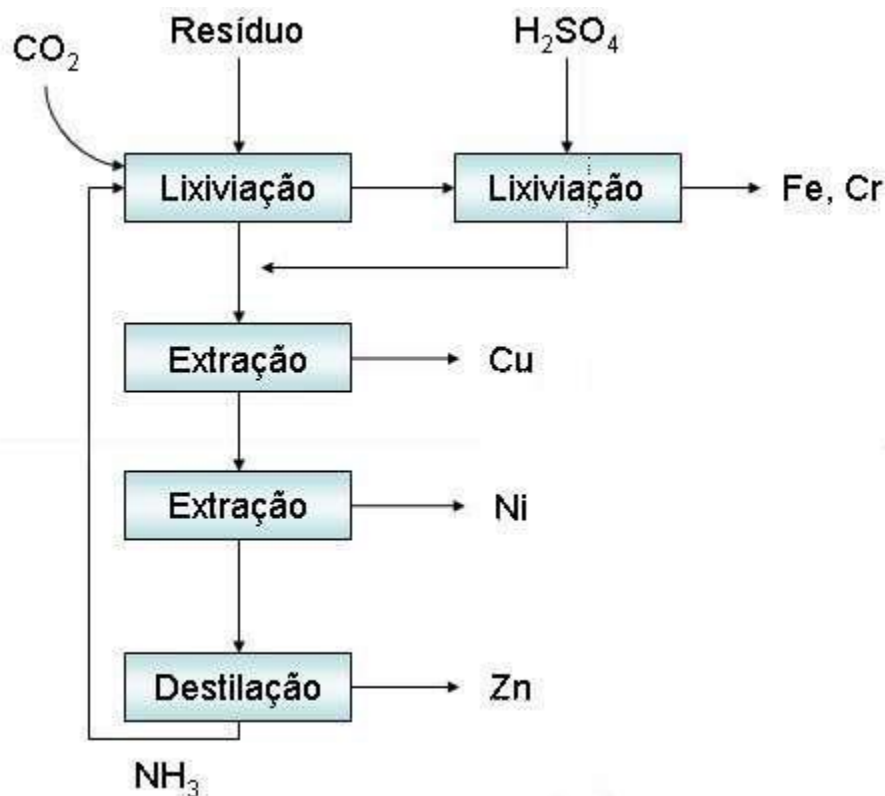


Figura 12- Processo MAR (metal acid recovery) de recuperação de metais em resíduos industriais (UNIDO, 1993).

O processo Goldschmidt apresenta maior complexidade e também maior investimento em equipamentos, como autoclaves para lixiviação sob pressão. A Figura 13 traz um fluxograma deste processo.

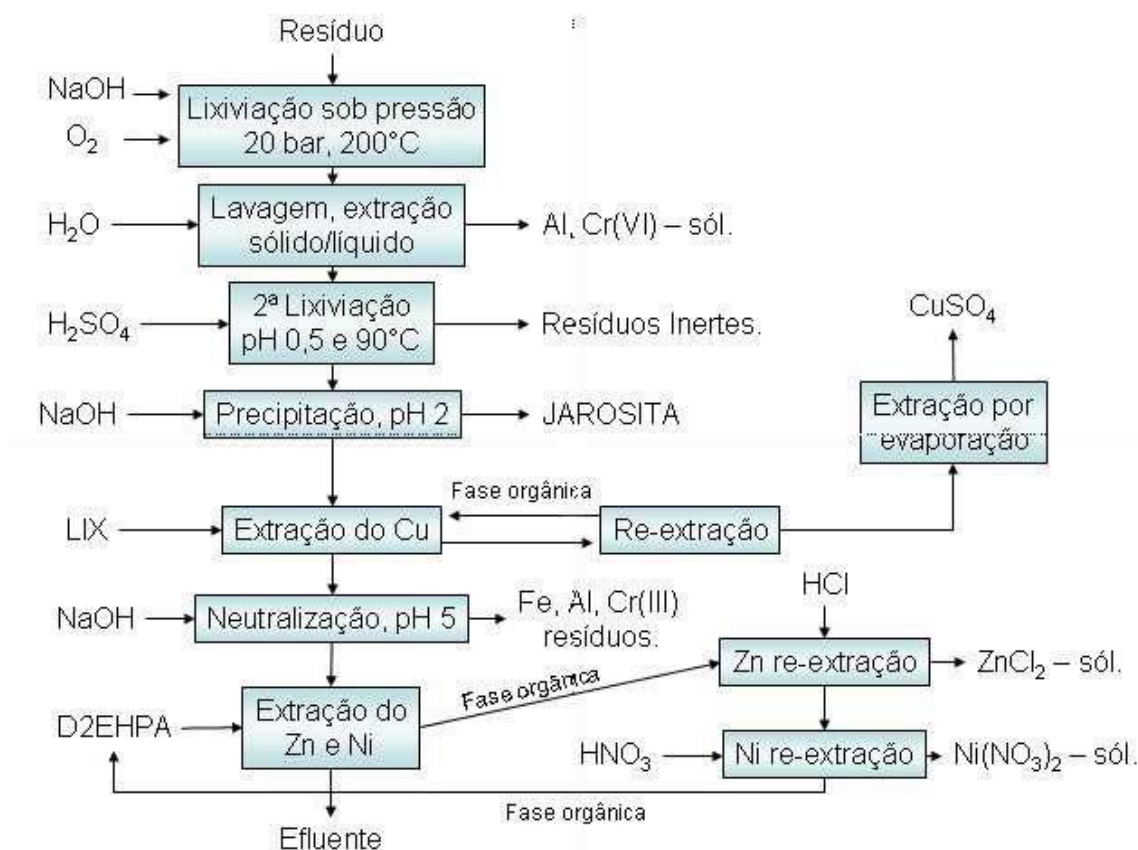


Figura 13 - Processo Goldschmidt de extração de metais em resíduos industriais (UNIDO, 1993).

PARK (2001) realizou uma lixiviação alcalina, usando sulfato e hidróxido de amônio, seguido do uso de solventes orgânicos para separar os metais. Suas conclusões principais foram relacionadas à seletividade em meio amoniacal dos metais de interesse sobre o cromo, alumínio, ferro e estanho. Os resultados de extração de alguns metais não alcançou um valor significativo, 40% níquel, 50 % de cobre, pouco se comparados à recuperação de cobre, que alcançou valores entre 90-100%.

BUZAEVA et al (2011) realizaram extração seletiva de cobre, níquel, zinco e cromo de lodos galvânicos por meio de vários complexos, como Pirocatecol,

Fenantrolina, ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) e Nitrilotrimetilenefosfônico (NPT). Várias quantidades de complexos (relacionados a um volume de lodo) foram adicionados a uma suspensão do LG (umidade de 95% e densidade de  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$ ), agitados por 2 h e filtrados. O conteúdo de íons metálicos no filtrado foi determinado por um método fotométrico. Os resultados apresentaram extração máxima de 88% de cobre, 85% de níquel e 74% de cromo com pirocatecol e 72% de zinco com EDTA. O ácido NPT demonstrou menor efetividade na extração dos metais em estudo a partir de lodos galvânicos.

EL-NADI et al(2010) realizaram a recuperação de ferro III de um efluente galvânico de cobre com ácido di(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA), misturado com querosene. A lixiviação foi realizada com alta agitação a temperatura de  $25^\circ \text{ C}$  por 40 minutos. Este método de extração foi aplicado com sucesso obtendo 97,5 % da extração de ferro.

ADAMS et al (2010) estudaram um processo hidrometalúrgico para retirada de metais preciosos (Au e Pt) e metais base (Cu e Ni) provenientes de concentrados de flotação de resíduos de mineração provenientes da indústria Ivanhoe Nickel and Platinum LTDA, na África do Sul. O processo utilizado combinou várias operações:

- Cominuição do concentrado em duas granulometrias,  $54 \mu\text{m}$  e  $10 \mu\text{m}$ ;
- oxidação convencional, com pressão e temperatura controlados, para oxidar completamente os sulfetos presentes para sulfatos, sem a dissolução dos metais preciosos;
- pressão e temperatura médias para oxidar os sulfetos para enxofre e dissolver os metais base sem dissolver os metais preciosos;



- calcinação dos resíduos da oxidação;
- lixiviação dos resíduos com HCl para recuperação dos metais preciosos.

O processo apresentou recuperação de 96% de Ni, 94% de Cu, 96% de Pt e 87% de Au.

SETHU et al (2008) utilizaram dois tipos diferentes de ácidos, ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) para comparar a extração de cobre. Os experimentos foram realizadas em várias concentrações de ácido e temperaturas para determinar a quantidade máxima de cobre recuperável. Os resultados demonstraram que lixiviação com ácido mineral ou dissolução é uma eficiente forma para dissolver metais a partir de lodos galvânicos. A eficiência de dissolução, no entanto, depende muito da natureza / conteúdo do lodo e da manipulação de parâmetros experimentais. Neste estudo, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi o melhor reagente de dissolução para cobre, com extração máxima de 95% na forma de sulfato de cobre em uma solução aquosa ácida de molaridade 10 M, temperatura de reação de 110 °C e tempo de reação de 4 h.

Um problema associado aos tratamentos hidrometalúrgicos ocorre, geralmente, quando há complexos metálicos com cianeto nas linhas de galvanoplastia. Apesar da realização de tratamentos para oxidação do cianeto para cianato, ainda é possível observar compostos metálicos mais estáveis, como o ferrocianato de zinco (BERNARDES et al, 2000). Antes de se realizarem processos hidrometalúrgicos em meio ácido deve-se procurar a eliminação completa do cianeto.

### 3.6.2 Pirometalurgia

É um tipo de técnica que faz uso de temperaturas elevadas para o processamento de minérios. Segundo HAYES (1993), existem três razões que favorecem a utilização desta técnica:

- 1) A estabilidade dos metais e seus compostos mudam consideravelmente com a temperatura, permitindo que mudanças químicas e estruturais sejam alcançadas em várias fases presentes no sistema;
- 2) A velocidade de transporte de massa e das reações químicas cresce com o aumento da energia térmica, permitindo que mudanças ocorram em menor espaço de tempo;
- 3) O processamento de fases líquidas e gasosas (possíveis a altas T) permite que as reações sejam levadas a taxas mais rápidas, permitindo a separação das fases com maior facilidade.

As principais etapas do processo pirometalúrgico, segundo KOX et al (1981) são:

- Evaporação da água residual;
- decomposição de hidróxidos e sais para formarem gases e óxidos correspondentes. Hidróxidos e carbonatos se decompõem em temperaturas entre 100 e 300°C para formar vapor d'água e CO<sub>2</sub>. Sulfatos normalmente decompõem-se em temperaturas mais elevadas (600-900°C), liberando SO<sub>2</sub>;
- com aproximadamente 66% da temperatura de fusão ocorre a sinterização;

- em temperaturas superiores a 2000°C ocorre a fusão dos óxidos metálicos, sendo que, somente alguns óxidos, como óxido de cobre e chumbo fundem-se com temperaturas praticáveis. No caso de misturas de óxidos, a temperatura de fusão pode ser menor que a temperatura individual de cada componente, se houver pontos de composição eutética;
- a volatilização dos óxidos metálicos, como ZnO, CuO e NiO ocorre a temperaturas muito elevadas.

Após a secagem e a etapa de decomposição, ocorre uma redução de até 60% do volume do lodo.

CHOU et al (2012) utilizaram o processo de vitrificação para recuperar metais oriundos de lodos galvânicos e um aditivo em pó composto por dolomita e calcário foi utilizado para aumentar a eficiência do processo. O lodo utilizado foi proveniente de uma indústria de galvanoplastia de Taiwan que utiliza o níquel como metal de revestimento. O processo de vitrificação foi realizado em fornos que alcançam até 1475°C. O protocolo de aquecimento foi: temperatura ambiente a 40°C em 5 minutos, 40 - 400°C em 30 min, 400 - 800°C em 60 min, 800 -1400°C em 120 min, e a temperatura foi mantida a 1400°C por 30 min para completar o processo de vitrificação. Para determinar o ponto ótimo da mistura aditivo:lodo foram realizados ensaios com razões diferentes, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, e 9:1. A escória e um lingote metálico, produtos principais da vitrificação foram separados pelos seus pesos específicos. Os resultados indicaram que a eficiência ideal na recuperação de Ni, Fe e Cr foi alcançada com a razão aditivo:lodo de 8:2.

O grande fator restritivo reside no fato de que a composição química das ligas formadas pode resultar em um produto sem valor no mercado (ex: liga ferrosa com alto teor de cobre), devido à mistura de metais na composição do lodo galvânico.

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

### 3.6.3 Processos híbridos piro e hidrometalúrgicos

Esta opção é objeto deste trabalho e consiste em utilizar um processo que associe a pirometalurgia e a hidrometalurgia.

JANDOVÁ et al (2000) realizaram um trabalho de lixiviação de resíduos galvânicos com ácido sulfúrico, para precipitar o cobre desta solução e calcinar o precipitado por 2 h, a temperaturas de 800 a 900 °C. O produto da etapa pirometalúrgica foi submetido a um segundo processo de lixiviação, novamente com ácido sulfúrico. O pH desta nova solução foi levado a 6,0 e o cobre precipitado novamente. A justificativa para o processo é que, durante a calcinação, impurezas como ferro, alumínio, zinco, níquel, cromo e silício são transferidos para óxidos menos solúveis, sendo então removidos na segunda etapa de lixiviação.

Outra alternativa de processo híbrido é a sulfatação, que se destina ao tratamento de lodo galvânico com elevados percentuais de metais como cobre, cobalto e níquel. O lodo é introduzido junto com pirita em um forno, com atmosfera oxidante, para oxidar a

pirita, quando esta libera enxofre, em forma de dióxido de enxofre, transformando a atmosfera do forno em redutora.

Os óxidos e hidróxidos dos metais de interesse reagem então com o enxofre, transformando-se em sulfetos metálicos. Esta reação pode ser realizada devido à afinidade do ferro com o oxigênio, muito superior do que, por exemplo, com cobre e níquel, que por sua vez, tem maior afinidade com o enxofre. O objetivo da reação é a possibilidade que se apresenta de proceder com a separação por diferença de densidade através da formação de uma matte, com a fase sulfeto, menos densa e uma escória dos demais óxidos metálicos, mais densa.

Esta alternativa de tratamento se dá a temperaturas mais altas, superiores a 1000 °C, temperatura necessária para 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, altamente solúveis em água, com exceção do sulfato de chumbo.

A sulfatação seletiva foi testada inicialmente por Ingleses e Alemães no início do século XIX, com objetivo de extrair cobre de cinzas com pirita (VAN ANDERSALE, 1953). A partir daí, várias pesquisas foram desenvolvidas nesta área, para recuperação de metais valiosos através de reações pirometalúrgicas com diversos agentes sulfatantes, promovendo a sulfatação seletiva de cobre, cobalto, níquel e zinco em escórias de fundição de cobre. Apesar de escórias de produção primária ou secundária de cobre e lodo galvânico serem resíduos de origens diferentes, e sua comparação poder parecer inadequada, ambos os resíduos têm metais semelhantes como

cobre, ferro, níquel e zinco. Existe também semelhança no fato de que estes metais, tanto no lodo galvânico como nas escórias, estão predominantemente na forma de óxidos metálicos.

Nos próximos parágrafos serão relatados experimentos realizados para recuperação de metais de diferentes matérias primas primárias e secundárias através de reações pirometalúrgicas sulfatantes.

SULKA et al (1986) estudaram a extração metais em escórias de forno convertedor através de sulfatação com sulfato de amônio e ácido sulfúrico. As condições pirometalúrgicas que obtiveram melhores resultados com a utilização de sulfato de amônio foram 400 °C, durante 60 minutos. Para as reações com ácido sulfúrico, as melhores condições foram 150 °C, também durante 60 minutos. Os resultados obtidos demonstram as diferenças obtidas:

- Quando utilizado o sulfato de amônio, os resultados apresentaram uma extração entre 80 e 85 % de cobre, níquel e cobalto e de 35 % de ferro.
- Quando foi usado ácido sulfúrico, a extração de cobre, níquel e cobalto atingiram a 95%, com 70% de ferro.

Após a realização de uma segunda etapa pirometalúrgica, para decompor termicamente o sulfato de ferro, a lixiviação deste ficou em 1,5 %.

Depois de efetuada a lixiviação dos produtos da reação, o pH foi ajustado para minimizar a concentração de ferro, etapa procedida com a adição de cal e hidróxido de amônio. Com a elevação do pH de 2,5 para 3,0, a redução de ferro alcançou 90 %.

TUMEN et al (1990) publicaram um estudo similar ao descrito acima. A diferença entre eles reside no agente usado na sulfatação do material de interesse. Neste trabalho, o agente usado foi a pirita, devido a disponibilidade abundante deste material em minas de extração de carvão mineral e cobre e seu baixo custo associado, considerando-se que este é um resíduo que normalmente é disposto em aterros ou disposto de outras formas pertinentes.

Em função do material usado como agente sulfatante, os parâmetros do processo são diferentes, devido à decomposição térmica da pirita. A temperatura ótima definida pelos autores é de 550 °C.

Os resultados obtidos neste experimento foram semelhantes aos obtidos por SULKA et al (1986), quando estes usaram o sulfato de amônio como agente sulfatante.

Um trabalho semelhante aos descritos acima foi realizado por ALTUNDOGAN et al (1997), utilizando sulfato de ferro. Neste artigo, foi também estudada a influência da lixiviação do produto da reação pirometalúrgica com o ácido sulfúrico. A conclusão foi que a extração dos metais de interesse aumenta, mas também aumenta a lixiviação de ferro.

ARSLAN et al (2002) usaram ácido sulfúrico como agente sulfatante para recuperação dos metais. Além de cobre e cobalto, os autores avaliaram a recuperação de zinco de escórias do forno de conversão de cobre. Os seus resultados foram semelhantes aos de SULKA et al (1986).

WANG et al (2010) estudaram a extração de molibdênio e níquel de xistos carbonáceos através do processo de sulfatação seguido por lixiviação com água. As condições da etapa pirometalúrgica do processo foram: 240°C de temperatura do forno

por 1 hora. Após resfriar as amostras a temperatura ambiente, foi realizada lixiviação com água por 2 horas com agitação a temperatura de 98°C. Os resultados apresentaram recuperação de 98 % de molibdênio e 83,5 % de níquel.

YALI et al (2011) realizaram a recuperação de zinco em lodos contendo zinco disperso em finas partículas de um óxido de zinco, ferro e manganês, cuja fórmula é  $(\text{Fe,Mn,Zn})^{2+}(\text{Fe,Mn})^{3+}_2\text{O}_4$  e é conhecido como Fraklinita. O resíduo foi misturado com enxofre (99% de pureza), levado a um forno mufla com temperatura de 250° C por 2 horas. Após ser resfriado a temperatura ambiente, foi realizada lixiviação com água por 0,5 hrs, com 4 unidades de fração sólido/líquido. A extração máxima de zinco obtida foi de 80%.

HAGNI et al (1992), observaram que a oxidação da pirita ocorre em temperaturas entre 500 e 600°C e na seguinte sequência: pirita ( $\text{FeS}_2$ ), pirrotita ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) e por fim, hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Já ZIVKOVIC et al (1996) identificaram as reações que ocorrem nesta etapa de oxidação da pirita e são elas:



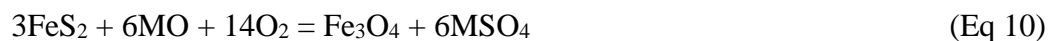
A partir das reações de oxidação descritas acima obtém-se o gás dióxido de enxofre, necessário para as reações de sulfatação dos óxidos metálicos, que são mostradas abaixo:







Dessa forma, a reação global do processo de sulfatação será:



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

A Figura 14 (BISWAS et al, 1980) mostra a estabilidade dos diferentes compostos presentes no diagrama de estabilidade ou diagrama de Kellogg do sistema Cu – O<sub>2</sub> – SO<sub>2</sub>, em função da temperatura. Nota-se que a região de estabilidade do composto CuSO<sub>4</sub> diminui com o aumento da temperatura.

Na mesma figura há quadrados hachurados, que representam pontos referentes a composição do gás, a atmosfera do sistema não tem 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 CuSO<sub>4</sub>.CuO e CuO.

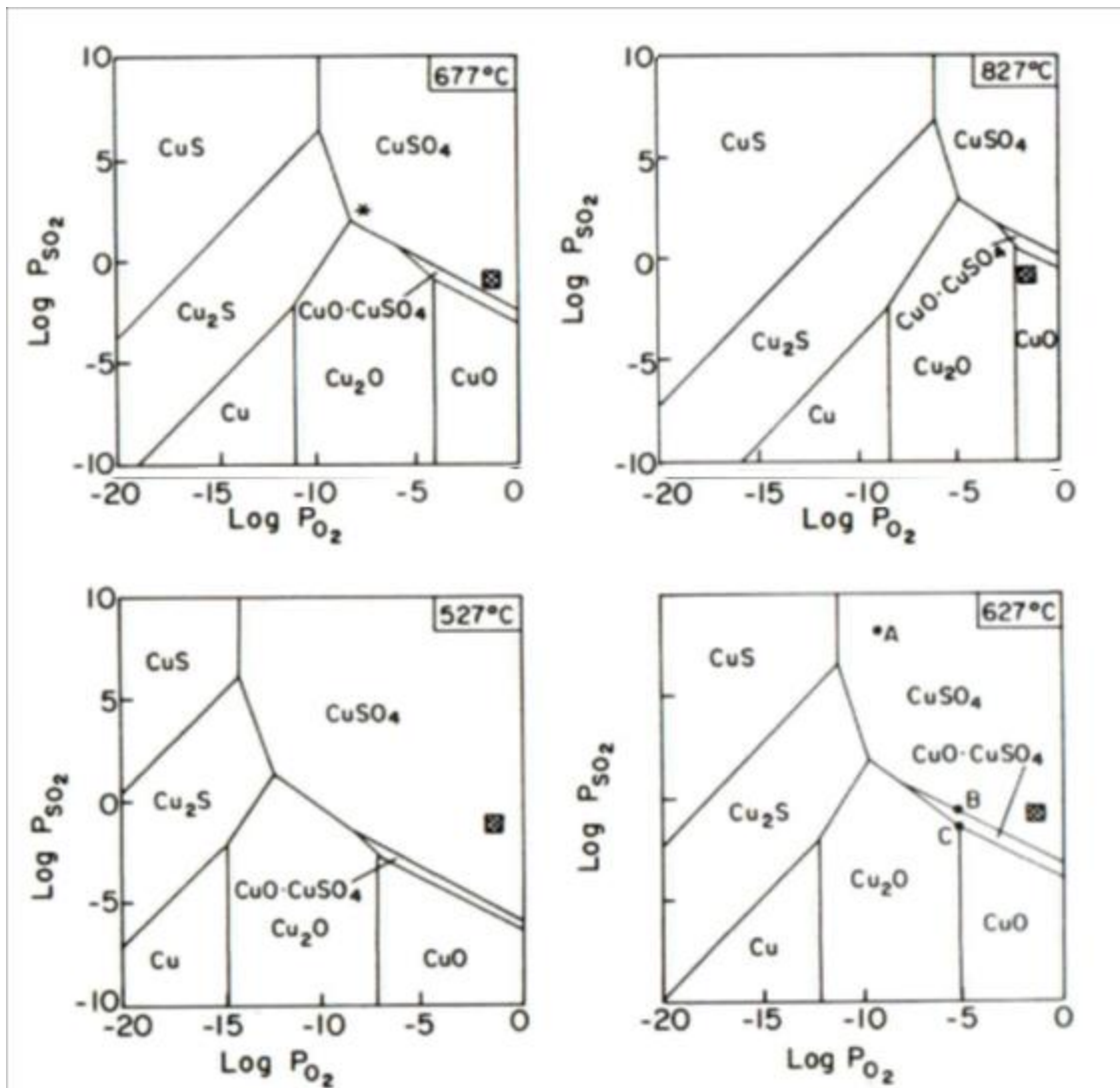


Figura 14 - Diagrama de estabilidade do sistema Cu - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub> para diferentes temperaturas (BISWAS et al, 1980).

A Figura 15 (ARSLAN e ARSLAN, 2002) apresenta informações a respeito da decomposição térmica de sulfatos metálicos em função da pressão parcial de SO<sub>2</sub> e assumindo que a pressão parcial de O<sub>2</sub> igual a 0,2 atm. 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.

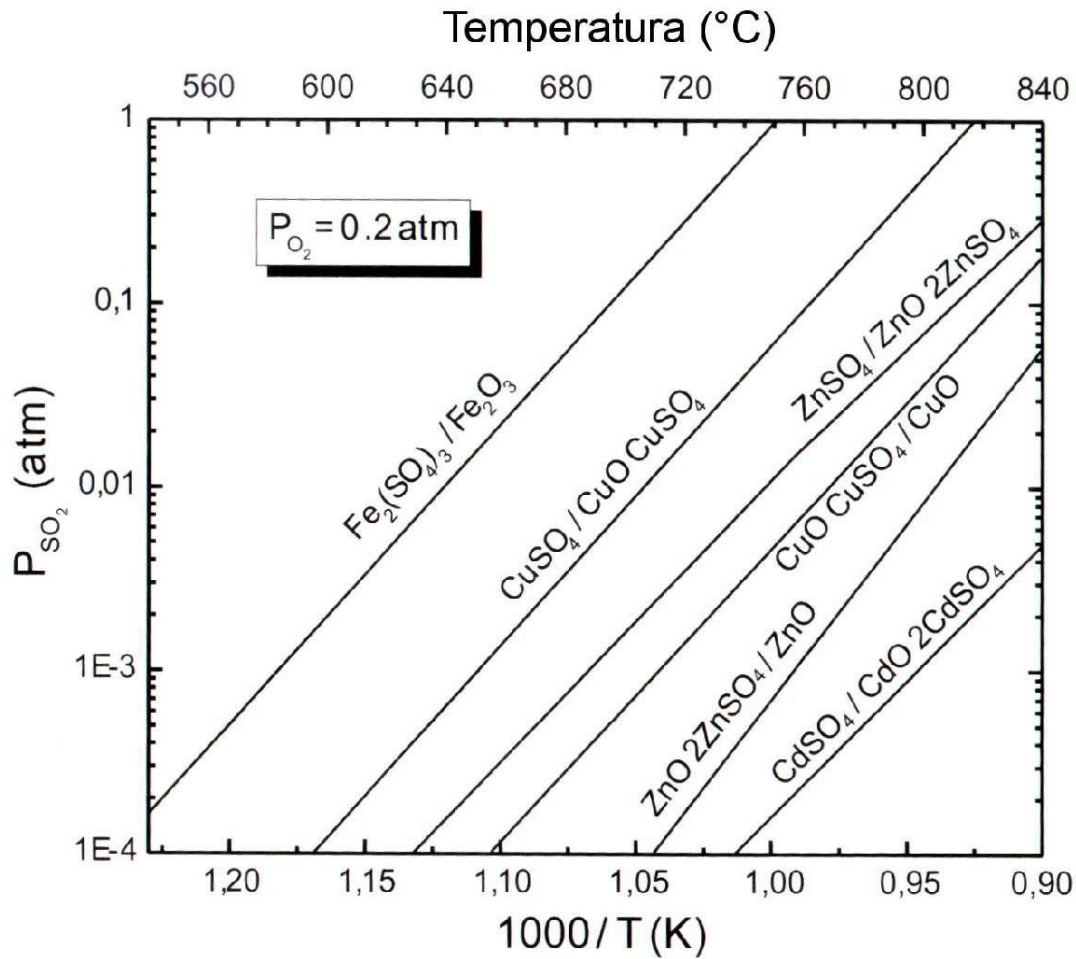


Figura 15 - Estabilidade de diferentes sulfatos metálicos em função da temperatura (ARSLAN e ARSLAN, 2002).

Esta informação é relevante para determinar a temperatura de patamar ideal para transformar determinados metais em sulfatos, em detrimento a outros. O níquel, que também está presente em lodos galvânicos, apresenta, nas mesmas condições, estabilidade térmica de seu sulfato até a temperatura de 848°C (WEAST, 1980).

As figuras 16 e 17 mostram os diagramas de estabilidade de níquel em duas temperaturas, 773 E 1000 K, onde podemos observar que é real a possibilidade de formação de sulfatos metálicos (FACTWEB, 2014). Os pontos com o sinal de adição indicam a pressão atmosférica do sistema igual a 1 atmosfera.

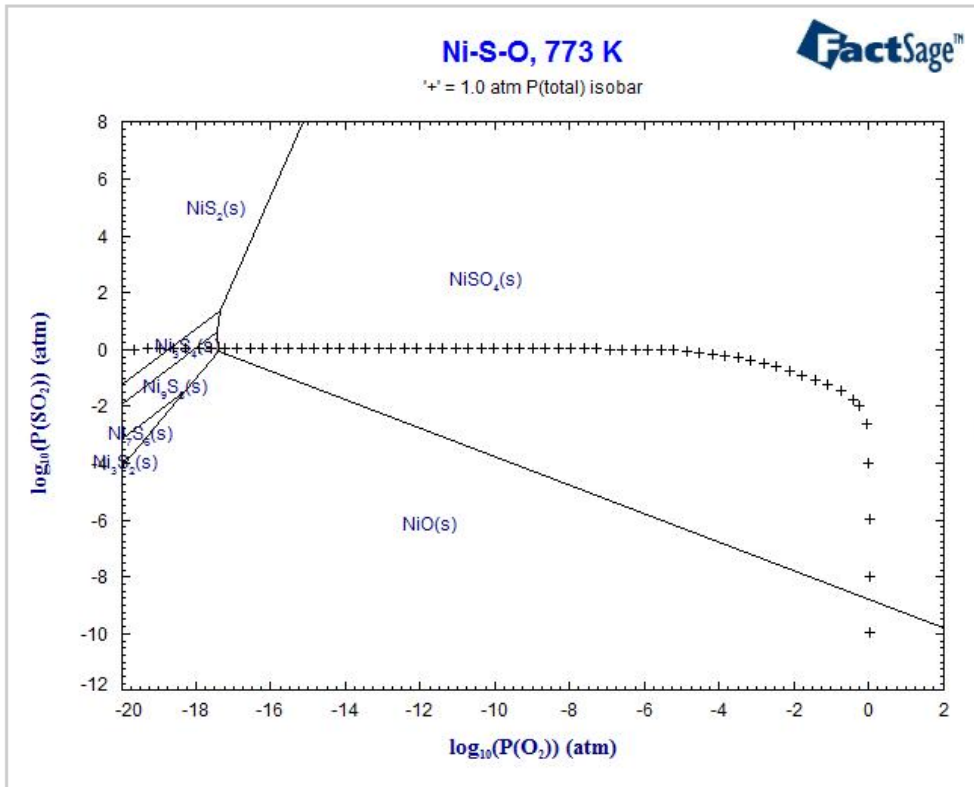


Figura 16 - Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 773 K (FACTWEB, 2014).

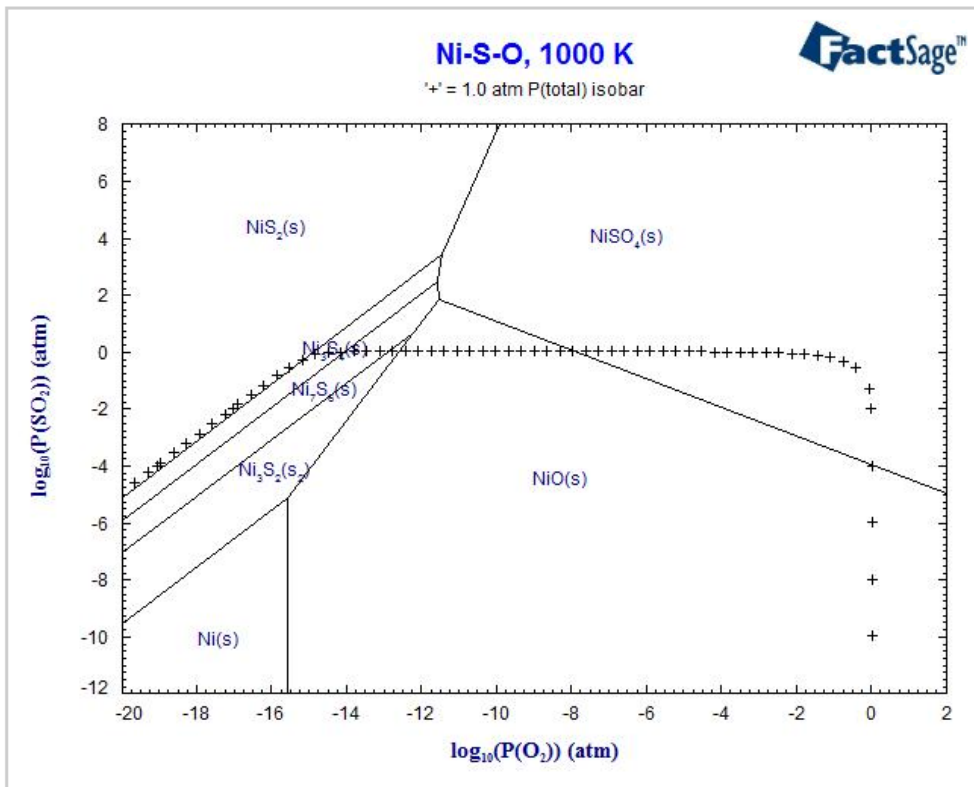


Figura 17 - Diagrama de estabilidade do sistema Ni - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 1000 K (FACTWEB, 2014).

Outro aspecto possível de se observar analisando essas duas figuras em conjunto é que com o uso de temperaturas mais altas, a decomposição térmica dos sulfatos é mais favorecida, como podemos observar a 1000 K, com o aumento da região referente aos óxidos metálicos.

O mesmo comportamento é observado nos diagramas de estabilidade do zinco (figuras 18 e 19), com um aumento na região referente ao óxido de zinco quando a temperatura de 1000 K é utilizada.

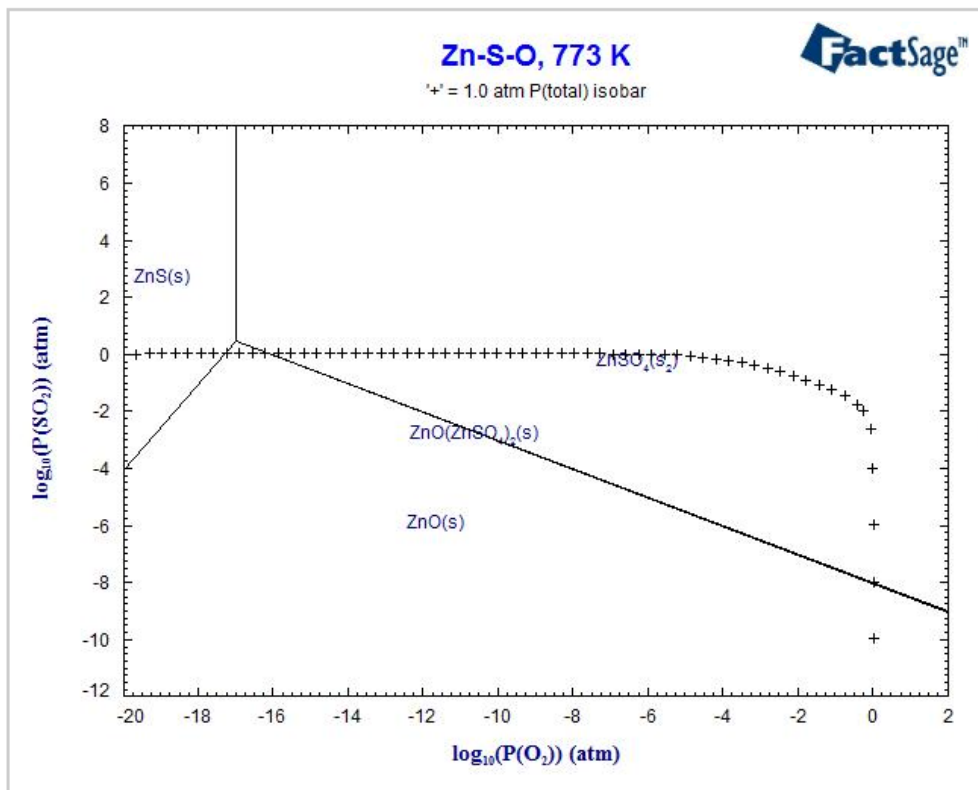


Figura 18 - Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 773 K (FACTWEB, 2014).

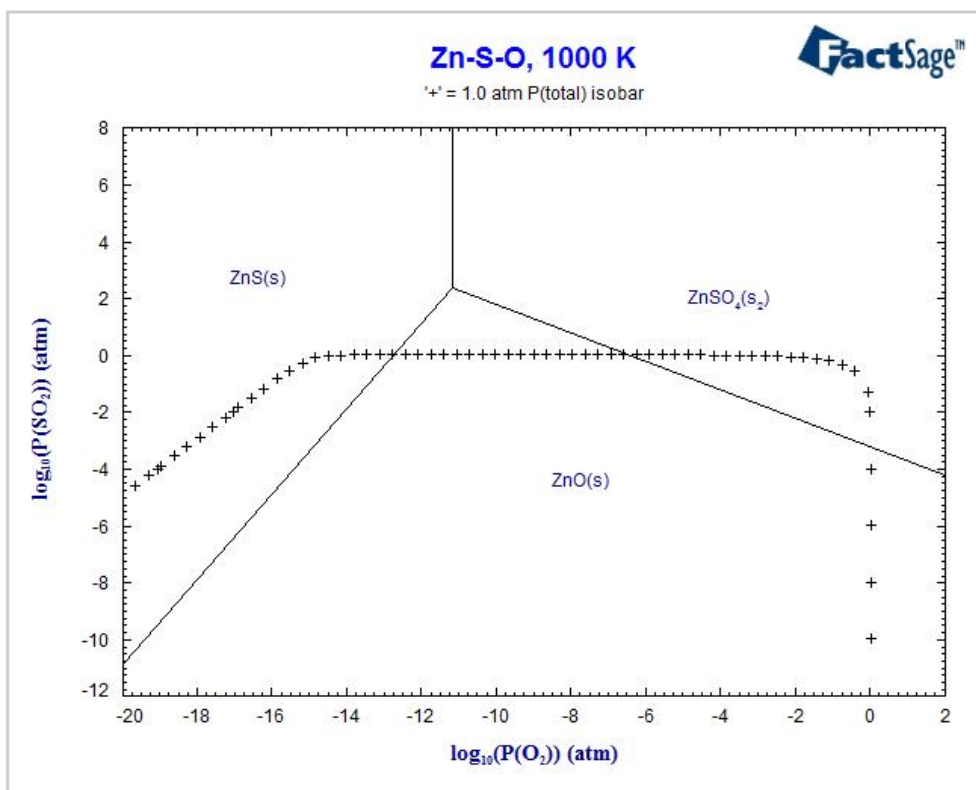


Figura 19 - Diagrama de estabilidade do sistema Zn - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 1000 K (FACTWEB, 2014).

O trabalho desenvolvido por ROSSINI (2006) utilizou algumas das experiências desenvolvidas anteriormente para efetuar a remoção de cobre, níquel e zinco em lodos galvânicos através da sulfatação. Através do processo de sulfatação, o lodo foi misturado a uma fonte de SO<sub>2</sub> (pirita) e esta mistura foi tratada pirometalurgicamente em temperaturas entre 400 a 700 °C. Nesta etapa, a pirita foi termicamente oxidada obtendo-se o dióxido de enxofre, o que permitiu as reações de sulfatação dos óxidos metálicos, como mostrado nas equações 8 e 9. Finalizado o tempo de reação, as amostras foram resfriadas, fora do forno, até a temperatura ambiente, para então serem submetidas à solubilização com água destilada e deionizada. Foram analisados parâmetros como temperatura do forno, proporção ótima LG:pirita, tempo de lixiviação entre outros. Os melhores resultados de extração de metais foram de 60 % de zinco, 49 % de níquel e 50 % de cobre utilizando a proporção entre o lodo galvânico:pirita de

1:0,4. A temperatura ótima foi de 550 °C e 90 minutos na etapa pirometalúrgica. Na etapa hidrometalúrgica, a lixiviação por 15 minutos e 14 gL<sup>-1</sup> de sólidos em polpa como condições hidrometalúrgicas.

### 3.6.4 – Uso de Tiosulfato para recuperação de Ouro

Em resíduos provenientes de indústrias de semi joias contendo metais preciosos, o processo de sulfatação não consegue recuperar o ouro presente no lodo, pois ele é estável durante todo processo e até temperaturas elevadas, como podemos ver nas figuras 20 e 21 . Nesse caso é necessária a utilização de outros agentes lixiviantes mais eficazes, como cianeto, tiosulfato, tioréia, entre outros.

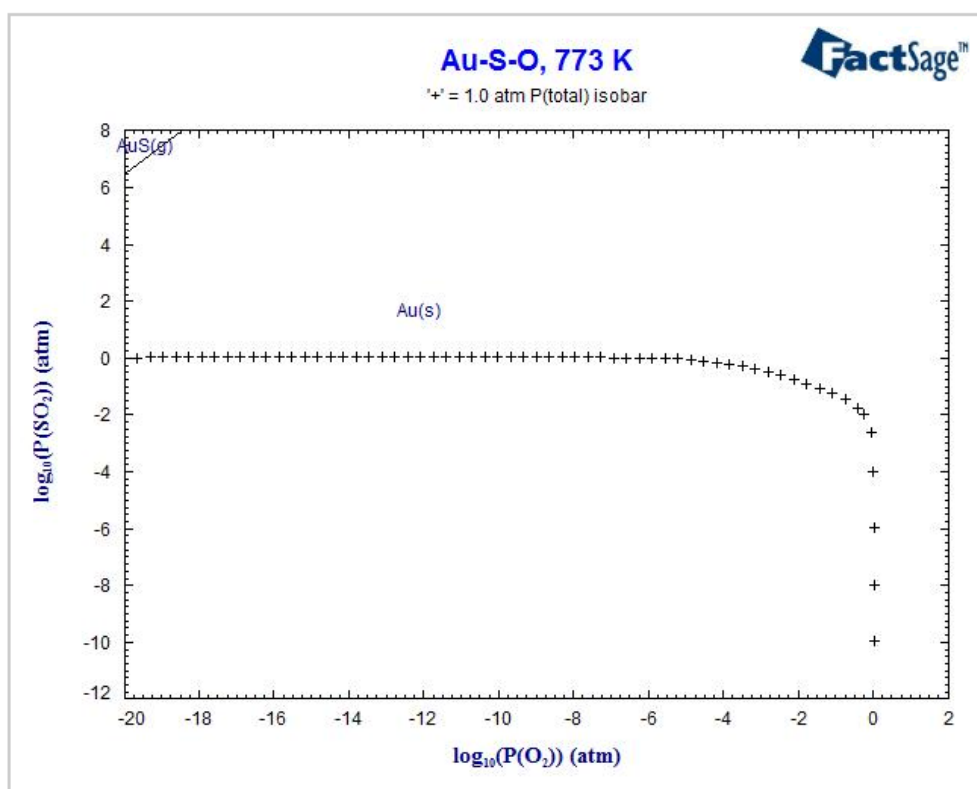


Figura 20 - Diagrama de estabilidade do sistema Au - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 773 K (FACTWEB, 2014).

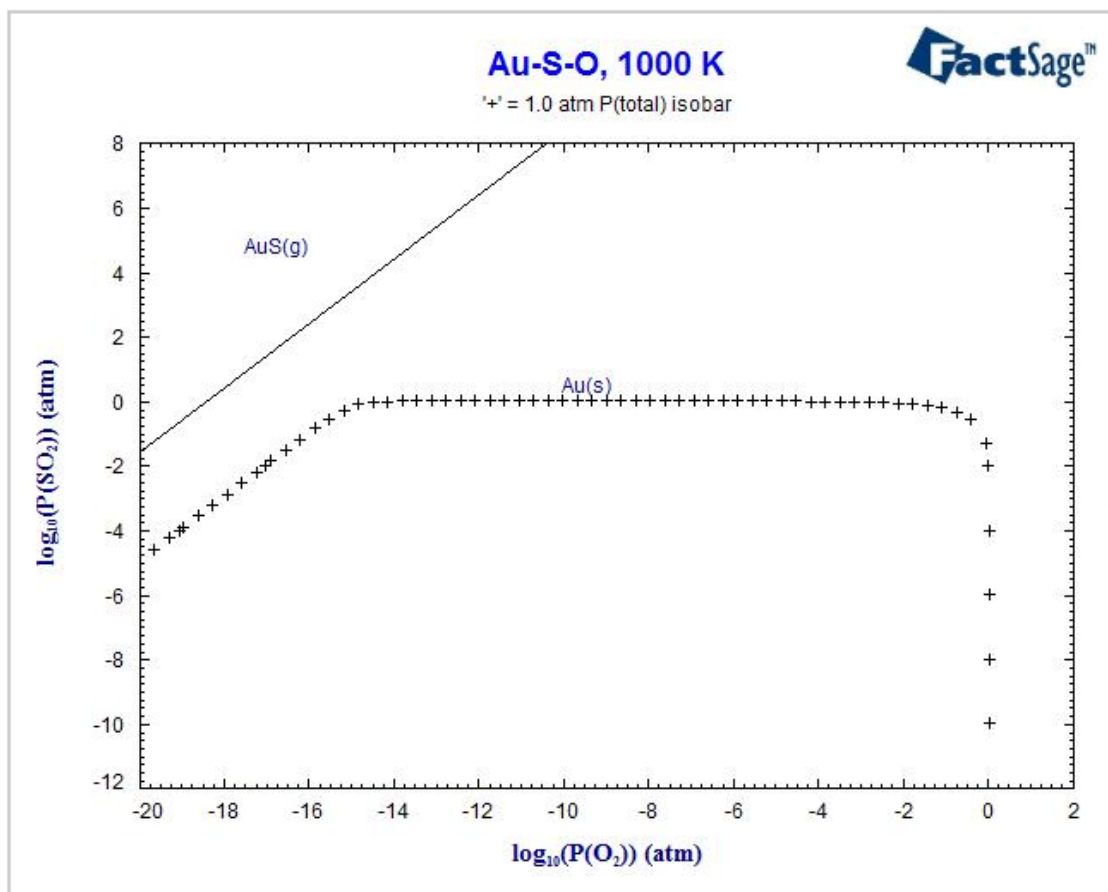


Figura 21 – Diagrama de estabilidade do sistema Au - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 1000 K (FACTWEB, 2014).

O emprego de cianeto para extração de ouro em lodos galvânicos, apesar de muito difundido devido a eficiência na recuperação, alcançando valores superiores a 90%, produz um volume de efluentes muito elevado e além disto alto risco ambiental devido a sua grande toxicidade.

A cianetação é uma técnica conhecida desde o final do século passado, quando, em 1887, uma patente britânica foi concedida a John Steward MacArthur (TRINDADE e MONHEMIUS, 1993). Para o desenvolvimento desse trabalho ele contou também com a colaboração dos irmãos Robert e William Forrest, ambos médicos, os quais foram os que realmente fizeram a descoberta pioneiramente na cidade de Glasgow,



Escócia. A patente, com o título de “Process of obtaining gold and silver from ores”, rapidamente se tornou conhecida como o “processo de cianetação”, graças sobretudo a dois fatores: (1) simplicidade operacional; e (2) sucesso em escala industrial. Hoje, o processo de cianetação já incorpora grande experiência industrial e aperfeiçoamentos tecnológicos, surgidos ao longo dos mais de cem anos de sua aplicação industrial.

Na extração hidrometalúrgica convencional de ouro, soluções cianídricas contêm cianeto livre na faixa de 1 a 3 g/L, enquanto na indústria de galvanoplastia tais concentrações chegam até 150 g/L, o que resulta na geração de efluentes, quase sempre, com concentrações da ordem de 3 a 5 g/L.

Como alternativa ao uso do cianeto, o tiosulfato tem baixa toxicidade, sendo capaz de recuperar valores altos de ouro em diversos tipos de minérios: com alto teor de cobre, manganês e minérios carbonáceos.

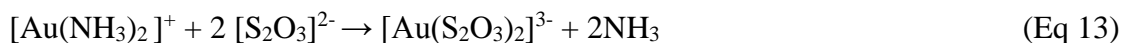
A possibilidade do uso do tiosulfato para extração de ouro e prata foi relatada pela primeira vez em 1857 no que se chamou processo von Panger (LIDDEL, 1945) e, logo em seguida, por WHITE (1905), que se utilizou do tiosulfato e de vários agentes oxidantes para dissolver pedaços de folha de ouro AYLMORE e MUIR (2001).

BLOCK-BOLTEN E TORMA (1986) estudaram a dissolução de ouro com tiosulfato em um rejeito de flotação de minério sulfetado. A extração de ouro atingiu 99%, em dois estágios de lixiviação em contra-corrente. Os valores encontrados para a energia de ativação sugeriram um controle químico da reação.

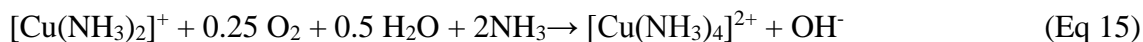
Diversos autores (HISKEY e ALTURY, 1988; ABBRUZZESE et al., 1995) contribuíram para elucidar o mecanismo de dissolução de ouro em tiosulfato amoniacal. Em uma etapa inicial, o ouro é oxidado e prontamente complexado pela

amônia, formando na superfície o complexo  $[\text{Au}(\text{NH}_3)_2]^+$  (equações 11 e 12). A seguir este complexo reage com  $[\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$  em solução (equação 13), sendo convertido ao complexo  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  comparativamente mais estável (em pH de 8 a 9,5). O processo catódico concomitante consiste na redução do cobre (II) a cobre (I), ambos já complexados pela amônia (equação 14).

Reação Anódica:



Reação catódica:



O oxigênio dissolvido age diretamente sobre o complexo cuproso, reoxidando-o à forma cúprica, mantendo assim a continuidade do processo (equação 15). Nota-se que a amônia catalisa a dissolução anódica do ouro enquanto os íons cobre catalisam a reação catódica.

Como demonstrado nos trabalhos anteriormente discutidos o complexo  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  é mais estável em valores de pH um pouco abaixo de 8,5. Acima deste valor, predomina o complexo  $\text{Au}(\text{NH}_3)_2^+$  como se observa na Figura 22.

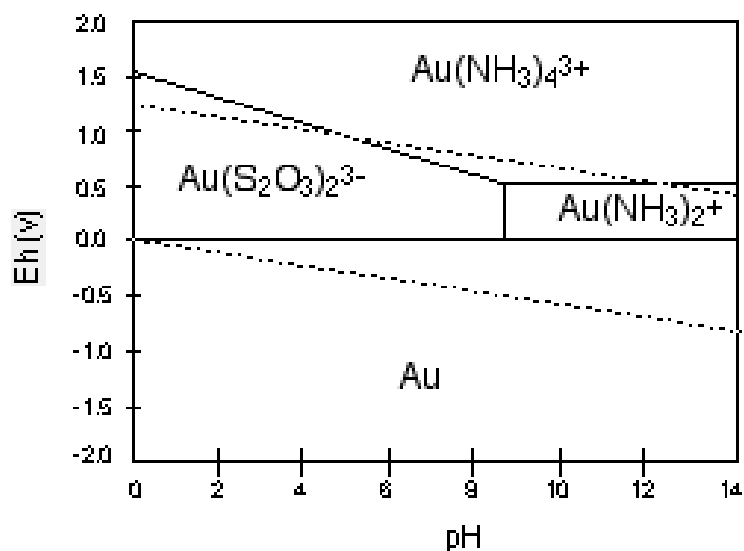


Figura 22 – Diagrama Eh – pH do sistema Au – amônia – tiosulfato – água a 25°C (adaptado de LI et al, 1995).

HU E GONG (1991) utilizaram sulfato na lixiviação de ouro para reduzir o consumo de tiosulfato. Como o sulfato não foi consumido durante a reação, eles sugeriram o seu uso como redutor de consumo de reagentes.

Nesta mesma linha de pesquisa, WESVEEN E NICOL (2005) demonstraram que o sulfato retarda a reação do cobre (II) com o tiosulfato, o que impede o aumento do consumo de tiosulfato na reação.

Para a maioria dos minérios as concentrações ótimas usadas na lixiviação do ouro são: 0,1-1M de tiosulfato; concentração de cobre (II) < 0,1 M; 0,1-3M de amônia; pH entre 9 até 10,5 em temperaturas até 60°C (ZHANG, 2008).

ZHANG (2008) procurou as condições ótimas para lixiviação de ouro de diversos tipos de minérios, utilizando tiosulfato amoniacal, obtendo até 97% de recuperação de ouro em minérios com sulfetos na temperatura de 60°C para a lixiviação, com pH controlado em 10, e utilizando 3M de NH<sub>3</sub>, 1M de tiosulfato e duas horas de tempo de detenção. Já em ensaios realizados à temperatura ambiente, 4M de NH<sub>3</sub>, 2 M de tiosulfato e 24 horas de lixiviação, obtiveram 80% de recuperação de ouro.

FENG AND VAN DEVENTER (2007) alcançaram recuperação de aproximadamente 100% de ouro, em minérios com sulfetos, após 48 horas de lixiviação, mas a presença de hematita, devido à avançada degradação do tiosulfato e passivação do ouro, reduziu este valor a 80%.

XIA E YEN (2005) alcançaram extração de 92 % de ouro de um minério de ouro contendo silicatos usando uma solução com 0,2 M de tiosulfato amoniacal; 0,9 M de amônia; 30-300 mg/L de cobre (II) com pH de 10,3.

## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Lodo Galvânico

Duas amostras de lodos galvânicos foram coletadas em uma estação central de tratamento de efluentes que recebe efluentes de várias indústrias de semi joias da região de Guaporé, no estado do Rio Grande do Sul. Esses lodos galvânicos possuem uma grande quantidade de metais pesados e preciosos, como cobre, ouro e prata entre outros, em sua composição.

As duas amostras de 5 Kg de lodo foram coletadas seguindo os procedimentos da NBR 10007, item 4.2.6 – “Amostragem em Montes ou Pilhas de Rejeitos”. Nas amostras foram realizadas as operações de secagem, cominuição e quarteamento no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem dos Materiais (LACOR). Para melhor identificação, foram nomeados como LG 1 (figura 23) e LG 2 (figura 24).



Figura 23 – Amostra de lodo galvânico - LG 1.



Figura 24 – Amostra de lodo galvânico - LG 2.

Após a o quarteamento, as amostras de cada LG foram caracterizadas e usadas nos procedimentos realizados neste trabalho.

#### 4.1.2 Rejeito Piritoso

O rejeito piritoso usado neste trabalho (figura 25), foi conseguido em cooperação com o Laboratório de estudos ambientais para metalurgia (LEamet) – UFRGS, onde foram realizados os procedimentos da NBR 10007 para obtenção de uma amostra de aproximadamente 1 Kg deste resíduo, que foi então caracterizado para utilização nos experimentos. Este material, oriundo do processamento do carvão, foi beneficiado através de um processo chamado Elutriação Aquosa, obtendo um concentrado com elevados teores de enxofre. A caracterização química deste resíduo é importante, pois segundo ROSSINI e BERNARDES (2006) se ele possuir alto percentual de cálcio, na forma de carbonato, se comportará 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.

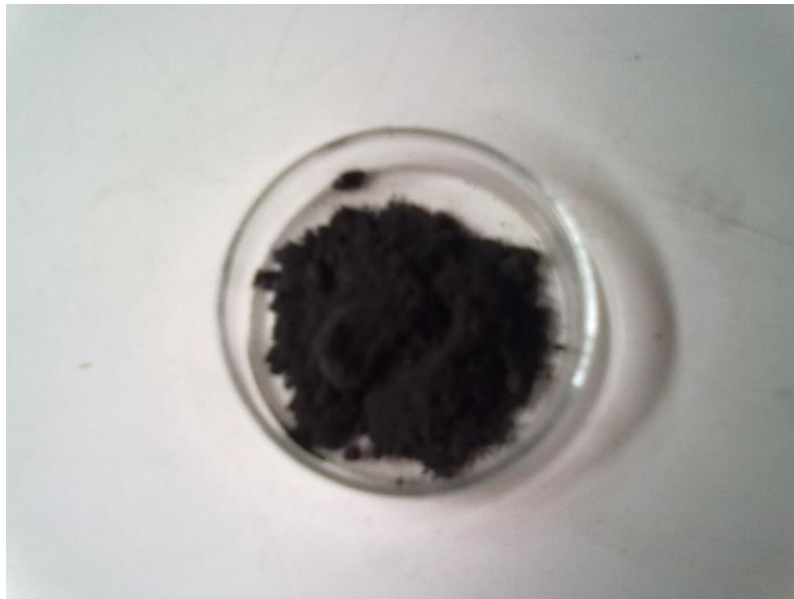


Figura 25 – Rejeito piritoso utilizado nos experimentos.

Na figura 26 é apresentada a análise termogravimétrica para o rejeito piritoso. Nas temperaturas de 453°C e 541°C observam-se picos relativos a perdas de massa da liberação de CO<sub>2</sub>, a partir de CaCO<sub>3</sub>, e de SO<sub>2</sub>, a partir de FeS<sub>2</sub>, respectivamente.

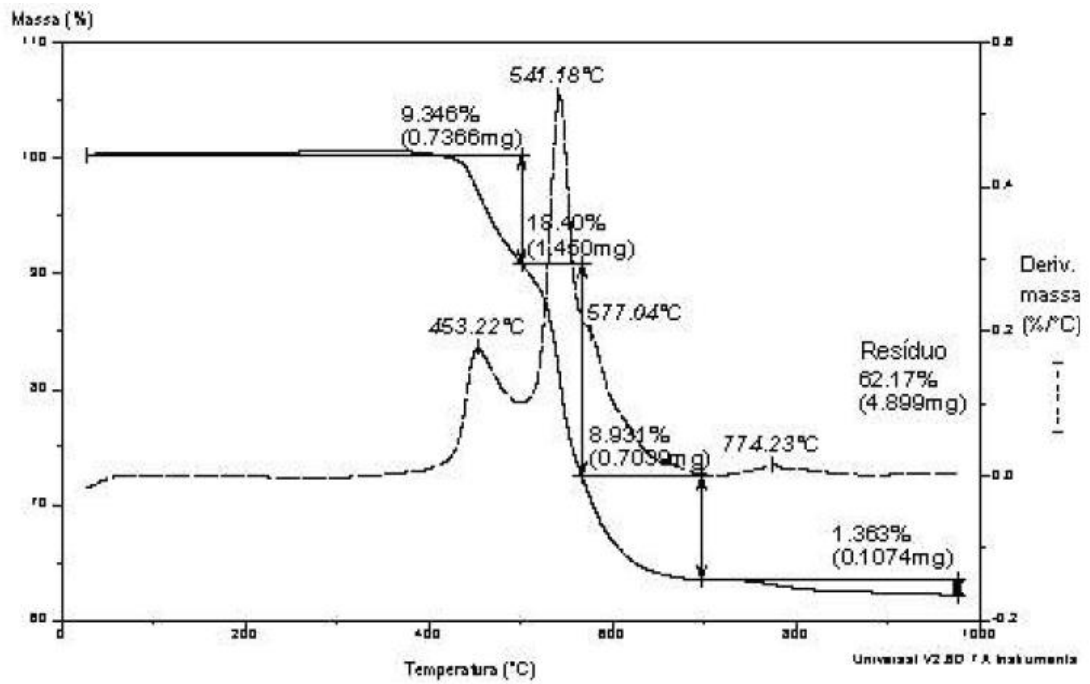


Figura 26 - Análise termogravimétrica para o rejeito piritoso em atmosfera oxidante (MENEZES, 2009).

#### 4.1.3 Enxofre

O enxofre (figura 27) usado neste trabalho é vendido comercialmente e possui 99% de pureza. Foi adquirido 1 frasco de 1000g de enxofre puro da marca VETEC.



Figura 27 - Enxofre comercial usado nos experimentos (VETEC).



A análise termogravimétrica do enxofre (figura 28) mostra que a aproximadamente 300°C ocorre perda de 99% de massa, devido à oxidação do enxofre a SO<sub>2</sub>.

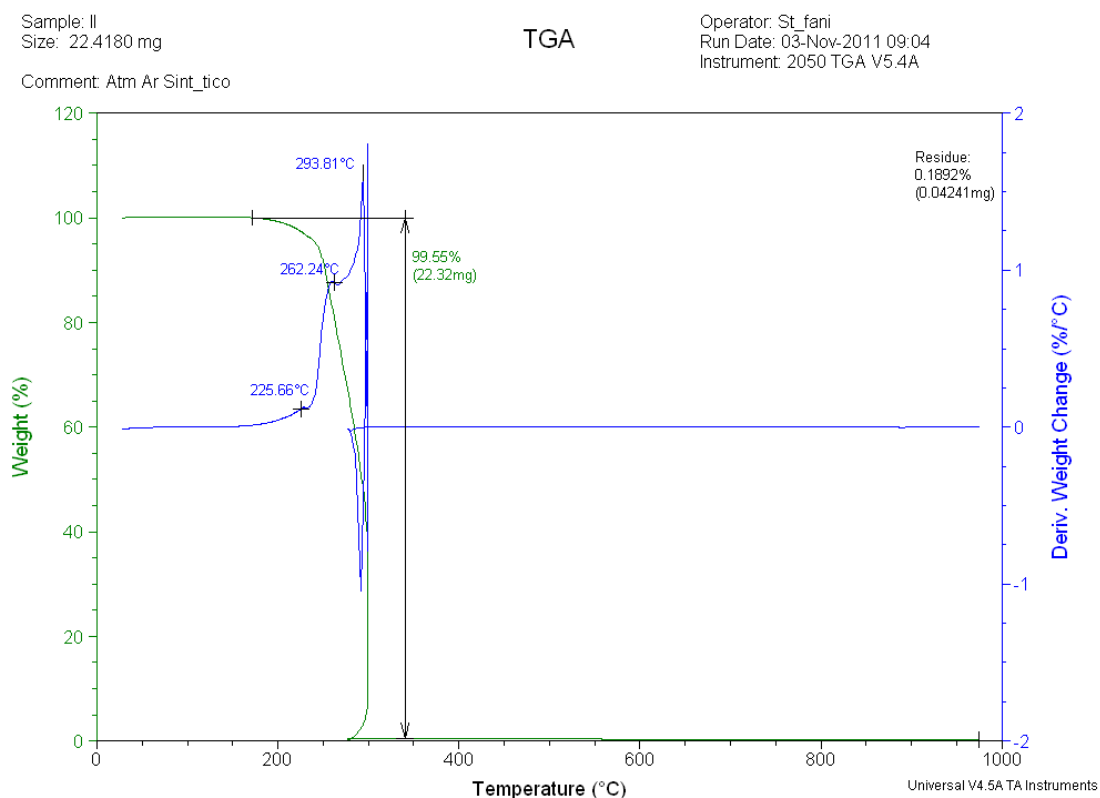


Figura 28 - Análise termogravimétrica para o enxofre em atmosfera oxidante.

#### 4.1.4 Sulfato ferroso

O Sulfato de ferro (II) pode ser encontrado em vários estados de hidratação e muitos dessas formas existem na natureza.

- FeSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O (mineral: szomolnokita)
- FeSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O (mineral: rozenita)
- FeSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (mineral: siderotil)
- FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O (mineral: melanterita)

O estado de hidratação do sulfato ferroso (figura 29) utilizado neste trabalho é  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e o resíduo é obtido comercialmente na forma de potes de 500g da marca VETEC.



Figura 29 – Amostra de sulfato ferroso usado nos experimentos (VETEC).

Como pode ser observado na figura 30, no aquecimento, o sulfato de ferro (II) primeiramente perde a sua água, como podemos ver nos primeiros picos da análise termogravimétrica do sulfato. Quando mais aquecido, o material libera dióxido de enxofre e uma fumaça branca de trióxido de enxofre, deixando um resíduo marrom-avermelhado de óxido de ferro (III). Esta liberação, de acordo com o resultado da análise, começa em cerca de  $500^\circ\text{C}$  e se estende até quase  $800^\circ\text{C}$ .

Sample: III  
Size: 22.1270 mg

TGA

Operator: Paula  
Run Date: 07-Nov-2011 15:20  
Instrument: 2050 TGA V5.4A

Comment: atm Ar Sint\_tico

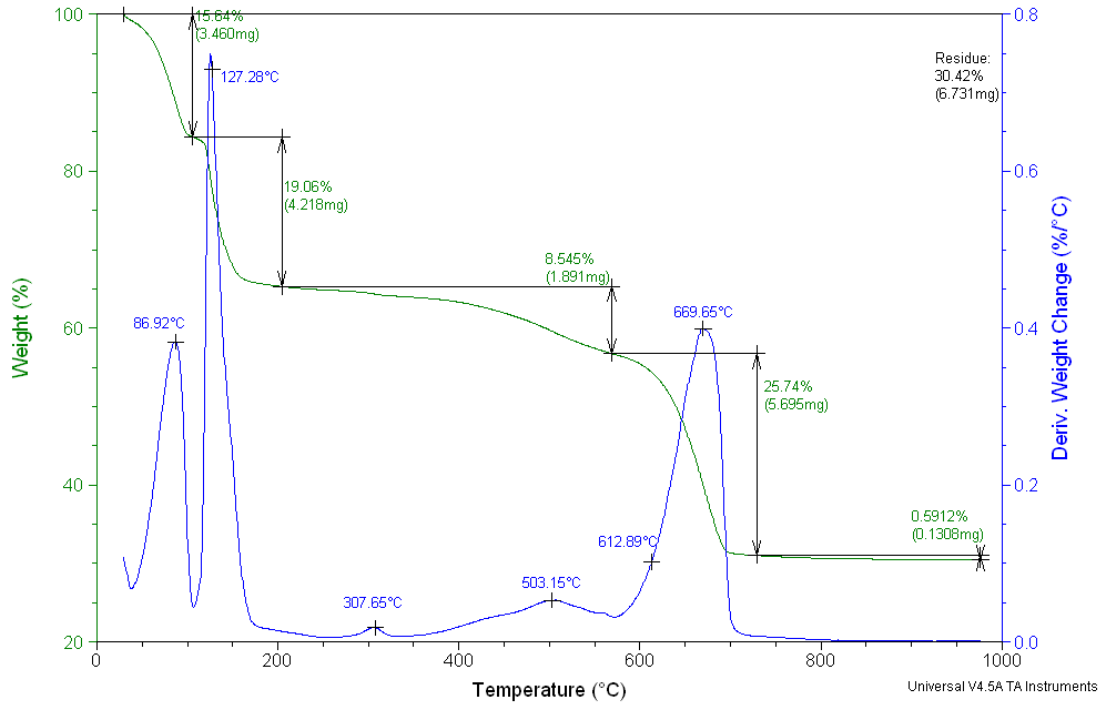


Figura 30 - Análise termogravimétrica para o sulfato ferroso em atmosfera oxidante.

#### 4.1.5 Tiosulfato e Cianeto

Os ensaios para recuperação de ouro foram realizados com Tiosulfato de Sódio P.A, frasco de 1000g e de amônio puro em frascos de 500g, da marca VETEC. A figura 31 mostra o tiosulfato de sódio usado para os experimentos, enquanto na 32, temos o tiosulfato de amônio.



Figura 31 – Amostra de tiosulfato de sódio usado nos experimentos (VETEC).



Figura 32 – Amostra de tiosulfato de amônio puro usado nos experimentos (VETEC).

Já na figura 33, pode-se ver o cianeto de potássio da marca VETEC, utilizado como um comparativo para recuperação de ouro em solução devido à eficiência na recuperação de metais obtido com este produto.



Figura 33 – Amostra de cianeto de potássio usada nos experimentos (VETEC).

#### 4.1.6 Granulometria

A granulometria dos lodos galvânicos e do rejeito piritoso, enxofre e sulfato ferroso utilizados é ilustrada pela tabela 4.

Tabela 4 – Granulometria utilizada nos materiais.

	LG 1	LG 2	RP	Enxofre	FeSO <sub>4</sub>
(mm)	0,21	0,21	0,42	0,21	0,21

As amostras dos lodos galvânicos, o enxofre e o sulfato ferroso foram cominuídas com gral e pistilo até atingirem a granulometria desejada e peneiradas. A

utilização do gral com pistilo foi a melhor opção para moagem do lodo, devido ao fato do material ter baixa resistência, o que gerou problemas de contaminação observados quando foi utilizado o moinho de bolas. O rejeito piritoso já estava com uma granulometria reduzida, mas foi cominuído utilizando o moinho de bolas por 10 minutos. O seu maior diâmetro pode ser explicado pela composição química diferente dos demais resíduos (sulfeto de ferro em comparação aos óxidos metálicos dos resíduos galvânicos).

Não foi realizada uma segunda etapa para reduzir os valores de granulometria nos lodos pois segundo o trabalho de ROSSINI (2006) esta etapa não apresentou mudança significativa nos valores de metais extraídos em solução.

#### 4.1.7 Equipamentos utilizados

Os equipamentos utilizados na preparação das amostras e análises dos materiais e dos efluentes lixiviados foram os seguintes:

- a) Estufa Marca Biomatic, Modelo 1302;
- b) Microondas para digestão de amostras Anton Paar GmbH (MUTIWAVE - microwave sample separation system);
- c) Balança eletrônica Marca Marte, Modelo AY220;
- d) Agitador magnético Fisatom, modelo 752 A;
- e) Forno Muffla Sanchis Eletric Ovens modelo CL;
- f) Espectrômetro de absorção atômica Varian, modelo AA 1275;
- g) pHmetro digital Digimed, modelo DMPH-2, com eletrodo DME-CV1;
- h) Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Shimadzu – XRF-1800;
- i) Microscópio de Aquecimento LEITZ - 1600°C;

- j) Cromatógrafo Iônico ICS 3000-DIONEX;
- k) Analisador Termogravimétrico 2050 TGA V5 4A;
- l) Analisador de enxofre Leco, modelo SC 457;
- m) Peneira Vibratória Plangg S.A;
- n) Moinho de Bolas Eberle S.A, modelo S71A6.

## 4.2 METODOLOGIA

Em lodos galvânicos, os metais estão presentes predominantemente na forma de óxidos hidratados ou hidróxidos. No processo de sulfatação, o lodo foi misturado aos agentes sulfatantes e tratado pirometalurgicamente em temperaturas entre 400 e 750°C. Nesta etapa, o agente promotor da sulfatação é oxidado termicamente, permitindo a transformação dos óxidos metálicos em sulfatos solúveis em água. Os sulfatos, então, foram tratados hidrometalurgicamente com água para recuperação dos metais.

O pH das soluções lixiviadas apresentou variação entre 2,9 e 3,5 e estes valores se devem a própria composição dos lodos galvânicos estudados neste trabalho.

O ouro, como não forma sulfatos com esta reação, foi recuperado através de uma lixiviação adicional com a utilização do Tiosulfato de sódio e de amônio. Também foi realizada lixiviação com cianeto de potássio como um comparativo em relação a porcentagem de recuperação de Au em solução.

A figura 34 apresenta um fluxograma, mostrando simplificada os procedimentos realizados neste trabalho, desde a caracterização dos materiais usados até os processos de recuperação de metais efetuados.

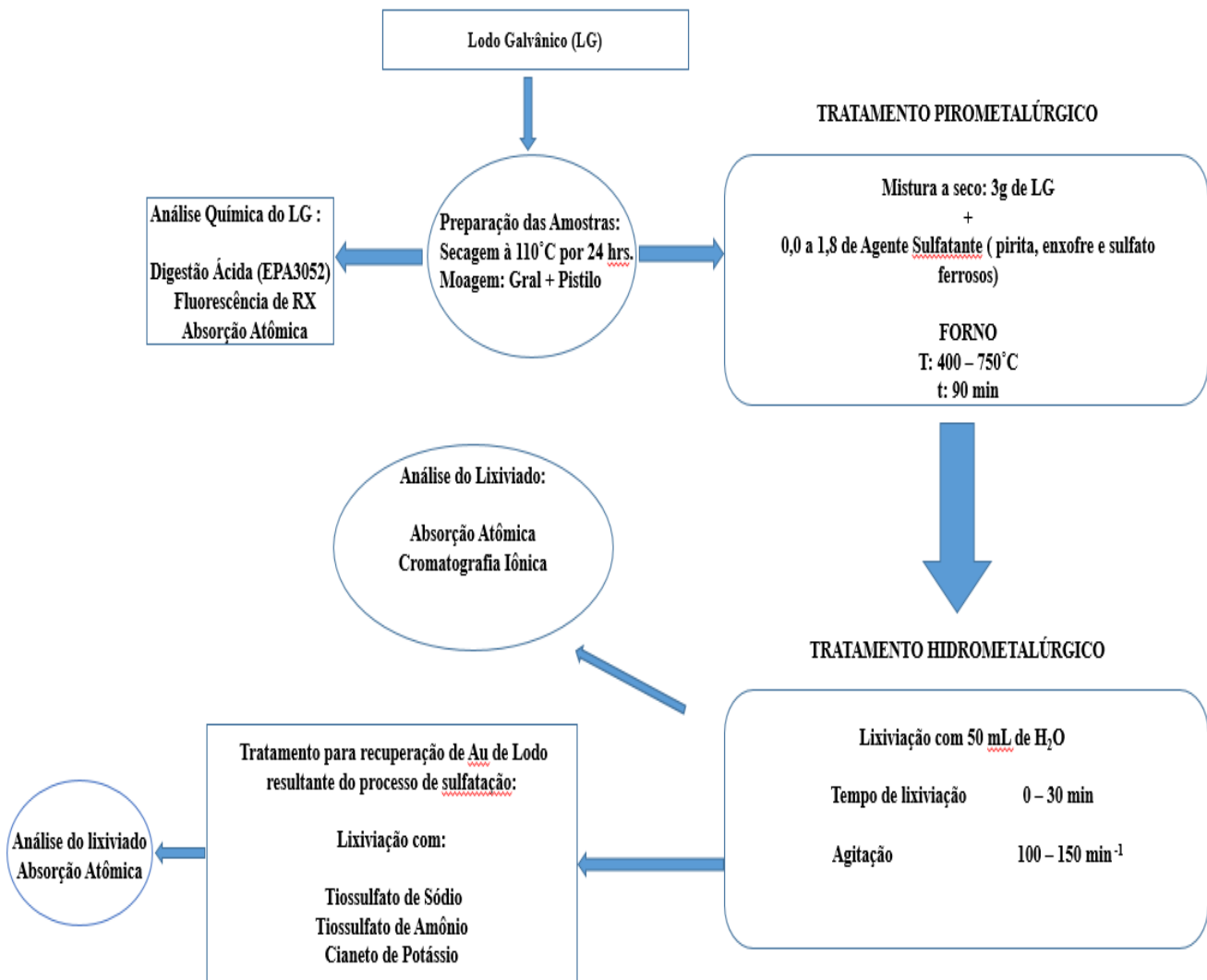


Figura 34 – Fluxograma do processo de recuperação dos metais do lodo galvânico.

A recuperação dos metais após o processo será realizada por eletrólise, sendo possível separar os metais pela diferença de seu potenciais.

Todas as análises realizadas neste trabalho foram efetuadas em laboratórios do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais – PPGE3M da Escola de Engenharia, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.



#### 4.2.1 Preparação e análise realizadas nos materiais

Os ensaios realizados para caracterização dos materiais e avaliação da eficiência dos processos na recuperação de metais foram: percentual de água livre, conteúdo de enxofre total, Fluorescência de Raios X, Absorção Atômica, Perda ao fogo, Termogravimetria e Cromatografia Iônica.

Para medição do percentual de água livre do lodo galvânico, foi realizado um ensaio de acordo com a norma ASTM D 2216-98. Este ensaio foi realizado com o lodo bruto. O método de determinação do percentual de água é usado para expressar uma relação entre fases de ar, água e sólidos de um determinado volume de material.

Para o procedimento de aferição do percentual de água do lodo galvânico, três amostras de 20 gramas dos dois tipos de lodo bruto foram analisadas. As amostras foram introduzidas em uma estufa a 110°C e pesadas consecutivamente até cessar a perda de massa, então o valor da umidade (tabela 4) foi dado pela seguinte fórmula:

$$\% \text{ água} = [(m_{reu} - m_{res}) / (m_{res} - m_r)] \times 100$$

$m_{reu}$ : massa do recipiente e da espécime úmida;

$m_{res}$ : massa do recipiente e da espécime seca;

$m_r$ : massa do recipiente.

Para a realização dos demais ensaios, o LG foi levado a uma estufa por 24 horas a 110°C para retirada da umidade. A seguir foi realizada uma moagem manual com gral e pistilo para uniformizar a granulometria do LG. O enxofre e o  $\text{FeSO}_4$  também foram moídos da mesma forma até atingirem a granulometria utilizada para os experimentos, que serão descritas posteriormente.

No RP, que já se encontrava seco, foi feita moagem com moinho de bolas em um moinho de bolas horizontal, com volume interno de 2000 mL, durante um período de 25 minutos.

O conteúdo de enxofre total no rejeito piritoso foi analisado através de equipamento analisador de enxofre Leco, modelo SC 457, no laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia (LEAmet), localizado no centro de tecnologia da UFRGS.

A seguir, foi realizada digestão ácida nos materiais utilizando o método de descrito na norma EPA 3052, especial para digestão em micro-ondas. Após realizada a digestão ácida foi realizada a análise de Espectroscopia de absorção atômica para caracterização. Também visando a caracterização dos LG foi realizada análise de fluorescência de raios X, com o LG seco, sem sofrer digestão ácida. Após a realização da sulfatação e da etapa de lixiviação para recuperação de ouro, também foram realizadas análises para verificar a porcentagem de recuperação dos metais.

O ensaio de fluorescência de raios x foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) do Departamento de Materiais UFRGS, utilizando um equipamento Shimadzu – XRF-1800. As análises de absorção atômica foram realizadas no laboratório de Estudos Ambientais para a Metalurgia (LEAmet) do Departamento de Metalurgia da UFRGS, utilizando um espectrômetro de absorção atômica VARIAN – AA240FS.

A análise por Cromatografia Iônica foi realizada para comprovar a formação dos sulfatos durante o processo pirometalúrgico. Após a lixiviação com água, o lixiviado foi analisado no Cromatógrafo Iônico ICS 3000-DIONEX do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da UFRGS.

A análise de microscopia de aquecimento foi realizada de acordo com a norma DIN 51730(1998), no Laboratório de Siderurgia (LASID), localizado no centro de tecnologia da UFRGS, com objetivo de determinar o comportamento físico de uma amostra da mistura LG/Agente Sulfatante (na composição que obteve os melhores resultados e com o agente sulfatante mais efetivo na recuperação de metais) com o aumento da temperatura até 1500°C.

#### 4.2.2 Etapa Pirometalúrgica

Todos os experimentos pirometalúrgicos do presente trabalho foram realizados em um forno tipo Mufla (Fornos Elétricos Sanchis). O volume interno do forno utilizado é de 5,4L e seu aquecimento se dá por irradiação. Fornos tipo Mufla são propícios para uso em bancada devido a seu pequeno volume e fácil manejo.

As misturas de lodo galvânico com os agentes promotores de sulfatação (enxofre, rejeito piritoso e sulfato ferroso) foram levadas ao forno em cadinhos com 50 e 200mL de volume interno. As amostras foram introduzidas no forno somente após a temperatura de patamar estar estável, contando a partir deste momento o tempo de permanência das amostras no forno.

As temperaturas utilizadas foram entre 400 e 750°C e o tempo de forno foi de 90 minutos, baseado nos resultados apresentados por ROSSINI (2006), que demonstrou que ocorria um aumento na extração de metais até este tempo e após esse período os valores de extração permaneciam constantes.

A massa das amostras de lodo galvânico na mistura não sofreu variação, permanecendo constante em 3 gramas. A massa dos agentes sulfatantes variou de 0 a 1,8 gramas na mistura. Nesta etapa, foram analisadas a influência do aumento da massa

dos agentes sulfatantes e a temperatura ótima para recuperação de metais. Os agentes promotores da sulfatação, desta forma, foram comparados baseado na eficiência na extração de metais.

As emissões gasosas não foram alvo de análise neste trabalho, devido aos resultados obtidos por ROSSINI (2006) que evidenciaram baixos valores de enxofre emitidos durante a etapa pirometalúrgica, correspondente a 1.27% do valor inicial de enxofre.

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 (2002). 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 temperaturas inferiores foram utilizadas (550°C), ROSSINI (2006) analisou a presença de zinco e em nenhuma das amostras analisadas, ele foi detectado.

#### 4.2.3 Etapa Hidrometalúrgica

Após a realização da etapa pirometalúrgica, as amostras foram resfriadas até a temperatura ambiente fora do forno, sendo então submetidas a lixiviação com água destilada e deionizada. Esta etapa foi realizada em um Becker com volume interno de 250 mL. O volume de água usado para a lixiviação foi de 50 mL. A polpa foi então agitada magnéticamente entre 100 e 150 min<sup>-1</sup>. Transcorrido o tempo pré-determinado, a polpa foi filtrada para um balão volumétrico e seu volume ajustado a 100 mL, com sucessivas lavagens.

Como a eficiência do processo está diretamente relacionada a esta etapa, foram analisados o tempo ótimo de lixiviação e o teor de sólidos em polpa.

Para avaliação do tempo ótimo de lixiviação, foram utilizados 7 tempos para o fim da etapa, de 0 até 30 minutos, com 5 minutos de variação no intervalo de tempo usado na lixiviação.

Para a investigação dos sólidos em polpa, foram usadas duas relações de sólido/líquido: a primeira, com teor de polpa de  $19 \text{ g.L}^{-1}$  e a segunda com  $32 \text{ g.L}^{-1}$ . 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  $150 \text{ min}^{-1}$  e a temperatura de lixiviação não foi alterada. Essa análise teve como objetivo confirmar os resultados obtidos por ROSSINI (2006), que concluiu que com uma menor concentração de sólidos em polpa, os resultados de extração de metais foram melhores.

O resíduo gerado na etapa hidrometalúrgica é uma mistura dos componentes remanescentes do agente sulfatante e do lodo galvânico usado contendo ouro em sua composição. Este resíduo será lixiviado com tiosulfato e cianeto para comparação de sua eficiência na recuperação deste metal.

#### 4.2.4 Lixiviações com tiosulfato e cianeto para recuperação de ouro

Como o ouro não pode ser extraído através do processo de sulfatação, foram utilizados o tiosulfato de amônia ( $[\text{NH}_4]_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) e de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_4$ ) para recuperar este metal precioso contido no resíduo sólido oriundo da sulfatação, usando parâmetros testados com sucesso por ZHANG (2008) para recuperação deste metal em diferentes tipos de minério. Além das lixiviações com tiosulfato, foi realizada uma lixiviação com Cianeto de potássio (KCN) utilizando os mesmos parâmetros do trabalho desenvolvido

por MUIR (2011), que fez uma revisão de lixiviações seletivas de ouro em minérios contendo óxidos de ouro e cobre. Essa comparação tem como finalidade de verificar se o tiosulfato conseguiria se aproximar dos números de recuperação de Au obtidos com cianeto.

A tabela 5 apresenta as condições usadas nas lixiviações realizadas nesta etapa do experimento.

Tabela 5 – Parâmetros de lixiviação com tiosulfato e cianeto.

Lixiviante	Concentração (M)	NH <sub>3</sub> (M)	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (M)	pH	T (°C)	Agitação mecânica (min <sup>-1</sup> )	tempo de lixiviação (hrs)
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4	0,012	8,5-10	Amb	300-400	24
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4	-	8,5-10	Amb	300-400	24
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	0,012	8,5-10	60	300-400	2
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	-	8,5-10	60	300-400	2
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3	-	8,5-10	60	300-400	2
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	3	-	8,5-10	60	300-400	2
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	4	0,012	8,5-10	Amb	300-400	24
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	4	-	8,5-10	Amb	300-400	24
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	3	0,012	8,5-10	60	300-400	2
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	3	-	8,5-10	60	300-400	2
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	3	-	8,5-10	60	300-400	2
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	3	-	8,5-10	60	300-400	2
KCN	1	-	-	8,5-10	60	300-400	2

O sulfato de cobre (figura 35) é usado normalmente na composição do lixiviante para reduzir o consumo de tiosulfato. Como o resíduo utilizado nesta etapa, oriundo da sulfatação seletiva, ainda pode conservar uma certa quantidade de cobre em

sua composição, as lixiviações realizadas com tiosulfato de amônio e de sódio foram realizadas em duplicata, variando a utilização ou não do sulfato de cobre, como está descrito na tabela 3, a fim de comparar os resultados e avaliar a necessidade do seu uso.



Figura 35 – Amostra de sulfato de cobre usada nos experimentos (VETEC).

No processo de cianetação foi utilizado 1 mL de peróxido de hidrogênio (figura 36), com a finalidade de atuar como agente oxidante no sistema (MUIR, 2011).



Figura 36 – Amostra de peróxido de hidrogênio usada nos experimentos (VETEC).



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 PERCENTUAL DE ÁGUA DO LODO GALVÂNICO

O percentual de água dos lodos galvânicos estudados está apresentado na tabela 6.

Tabela 6 - Porcentagem de água do lodo galvânico bruto.

	LG I	LGII
%	85,7 ± 2,5	84,1 ± 1,4

Os valores percentuais de umidade obtidos representam que, apesar dos tratamentos físico-químicos realizados no LG, a água ainda constitui o maior conteúdo deste resíduo. 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.

### 5.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO LODO GALVÂNICO E DO REJEITO PIRITOSO

Na tabela 7 estão relacionados os valores obtidos através da técnica de fluorescência de raios x em base seca. A análise por fluorescência de raios x (FRX) é um método de análise elementar qualitativo e quantitativo que se aplica à identificação de praticamente todos os elementos presentes no lodo galvânico. Podemos observar através dos resultados obtidos que ambos os LG utilizados possuem uma grande quantidade de cobre e zinco em sua composição. No LG 2 as quantidades de zinco, níquel e ferro são maiores que no lodo 1. A quantidade de ferro no LG 2 é o dobro da

quantia deste elemento no LG1, mas ainda é pequena o que não deve representar uma grande diferença na extração de metais nesse lodo.

Foram feitas análises semi-quantitativas por FRX conforme se observa ao visualizar a tabela 7. Também se pode observar que o Au e a Ag, por exemplo, não tem sua composição determinada por este método, devido ao fato de que este tipo de equipamento não alcança um limite de detecção comparável aos alcançados pelo método de absorção atômica, que é capaz de determinar composição de elementos com conteúdo mínimo no lodo galvânico.

Segundo ROSSINI (2006), quando usado o rejeito piritoso como agente sulfatante, elementos como ferro e cromo funcionam como impurezas e, desta forma, quanto menor sua concentração, mais seletivo é o processo. No seu trabalho, ele considerou que estes componentes podem ser prejudiciais a futuras separações, tendo sido tratados como contaminantes no processo de recuperação de metais estudado. Foi observado que a presença de ferro dissolvido em água é diretamente proporcional ao aumento da massa de RP na mistura. Esta tendência pode ser explicada em função da maior presença de ferro, proveniente do RP seja na forma de óxido ou sulfato, disponível no sistema para ser solubilizado pela água.

Tabela 7 – Resultados das análises de fluorescência de raios x (%).

Parâmetro	LG 1	LG 2
Cu	86.25	79.90
Zn	7.39	16.62
Ni	0.86	2.97
Fe	0.81	1.51
Sn	0.64	0.73
Ca	0.21	0.39
Cr	0.70	0.93
Pb	0.17	0.20
K	0.13	0.15
Se	0.06	0.05
Mn	0.03	0.0324
Co	0.02	0.02
V	ND	0.02
Au	ND	ND
Ag	ND	ND

ND: Não detectado.

A tabela 8 apresenta os resultados da caracterização dos dois tipos de LG e do rejeito piritoso por Espectroscopia de absorção atômica (AA). Os resultados confirmam a grande quantidade de cobre contido nas amostras do LG e os outros valores dos metais se mostraram coerentes com os obtidos por FRX. As concentrações de ouro e prata, não detectadas pela FRX, estão presentes nas análises de AA devido ao seu limite de detecção ser de 1 mg/L enquanto o limite de detecção do FRX é menor para estes metais. Estas quantidades de Au e Ag descartadas no LG representam quantidade considerável, se forem relacionadas com o volume semanal gerado do resíduo, que é de aproximadamente 10000 L.

Tabela 8 – Resultados das análises de absorção atômica (%).

Parâmetro	LG 1	LG 2	RP
Cu	53,96	48,57	0,25
Zn	2,01	4,74	1,96
Ni	0,74	1,32	ND
Fe	0,53	1,09	54,28
Sn	0,66	0,71	ND
Ca	0,06	0,34	6,37
Cr	0,25	0,69	0,23
Pb	0,13	0,24	0,36
Si	0,66	1,22	ND
Mg	0,03	0,09	0,45
Mn	0,01	0,02	1,00
Au	0,017	0,012	ND
Ag	0,07	0,1	ND
Al	1,92	1,40	ND

ND: Não detectado.

Os resultados das concentrações de Fe, Ca e Cr apresentadas confirmam a tendência determinada pela FRX, ou seja, baixas concentrações, o que nos permite esperar a obtenção de melhores resultados relacionados a extração de metais em solução (ROSSINI e BERNARDES, 2006).

O teor total de enxofre no rejeito piritoso, obtido após a Elutriação Aquosa, como descrito por MENEZES (2009) é de 40%, obtido de acordo com o analisador de enxofre Leco, modelo SC 457.

### 5.3 RECUPERAÇÃO DE METAIS NO PROCESSO DE SULFATAÇÃO

Os resultados apresentados nas páginas seguintes mostram os resultados obtidos no que diz respeito à recuperação de metais dos lodos galvânicos analisados no estudo.

Os resultados referentes ao ouro demonstram que este metal não consegue formar sulfato através do processo de sulfatação seletiva, como apresentado nos diagramas das figuras 20 e 21, onde se nota que o ouro permanece estável até temperaturas elevadas, acima de 700°C. Para extração do ouro é necessária utilização de outros reagentes, como o tiosulfato e o cianeto.

O cromo, ferro e o cálcio, que poderiam atuar como um entrave na extração de metais, não afetaram os resultados do procedimento.

Primeiramente serão apresentados os resultados obtidos em relação à seleção do melhor agente promotor de sulfatação, a influência da sua massa e da temperatura da etapa pirometalúrgica no percentual de extração dos metais de interesse. A seguir serão apresentados parâmetros relacionados com a etapa hidrometalúrgica, o tempo de lixiviação e o teor de sólidos em polpa.

### 5.3.1 Influência da massa do agente sulfatante na extração de metais

Nos experimentos realizados, a massa de LG usada foi de 3 gramas, que foram misturadas as diferentes quantidades de agentes sulfatantes e introduzidas em um forno a 550°C por 90 minutos. O produto pirometalúrgico foi então lixiviado por 15 minutos com 50 mL de água destilada e deionizada. Posteriormente, a solução lixiviada foi analisada para averiguar a efetividade da extração de metais e a formação de sulfatos. Esses valores ótimos foram determinados de acordo com estudos realizados por ROSSINI (2006), que utilizou o RP como agente sulfatante.

Foi realizado primeiramente um ensaio fazendo as etapas pirometalúrgica e hidrometalúrgica, sem adição do agente sulfatante. Posteriormente, o agente sulfatante foi adicionado com variação de 0,2 gramas até 1,8 gramas, devido ao fato de que não se

observou variação significativa na extração de metais acima deste valor. A recuperação de metais nas amostras com zero gramas de agente sulfatante se mostrou nula, por não haver  $\text{SO}_2$  disponível no sistema para ocorrer a formação dos sulfatos na etapa pirometalúrgica. As análises de cromatografia iônica confirmaram a não existência de sulfatos nessa amostra como pode-se observar na figura 37, aonde é possível visualizar picos muito pequenos de fluoretos, fosfatos, nitratos e cloreto.

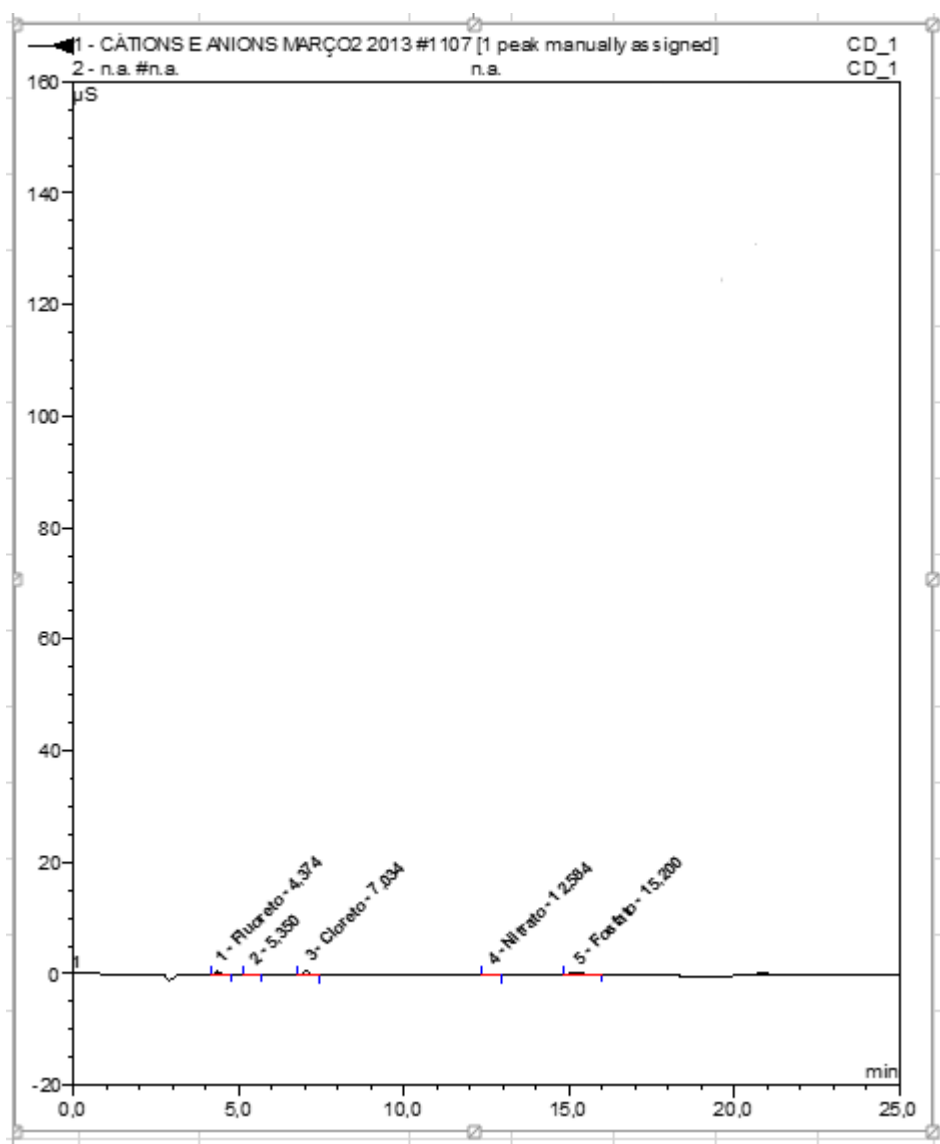


Figura 37 – Cromatografia Iônica da solução lixiviada após etapa pirometalúrgica sem uso do agente sulfatante. T<sub>forno</sub> = 550°C, t<sub>forno</sub> = 90 min, t<sub>lixiviação</sub> = 15 min.

A figura 38 apresenta a ineficiência do processo de sulfatação na recuperação de ouro em solução devido ao fato de o ouro não formar sulfatos durante o procedimento, sendo necessário, como já foi relatada, a utilização de reagentes que sejam efetivos neste objetivo, como o tiosulfato.

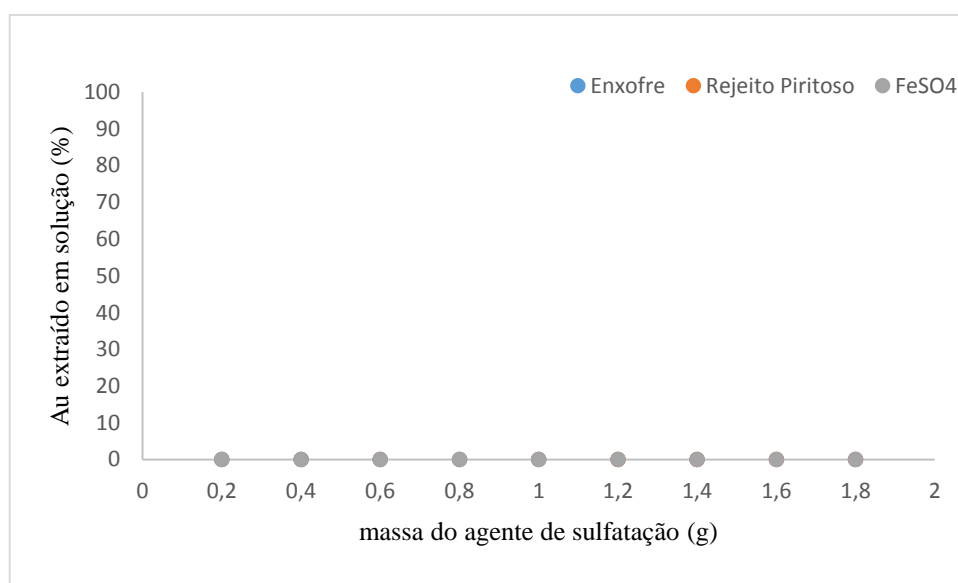


Figura 38 - Extração de ouro no LG 1, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

As figuras 39 e 40 mostram os valores de prata recuperados em solução após a etapa hidrometalúrgica do processo de sulfatação.

O valor de solubilidade em água do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  a 20°C é de 8 g/L, maior que a quantidade de prata na amostra de 3 g do LG 1, de acordo com os valores obtidos pela EAA, que é de  $29 \times 10^{-3}$  g/L e no LG 2 de  $42 \times 10^{-3}$  g/L, então é possível imaginar que a extração desse elemento em solução pode ser efetuada.

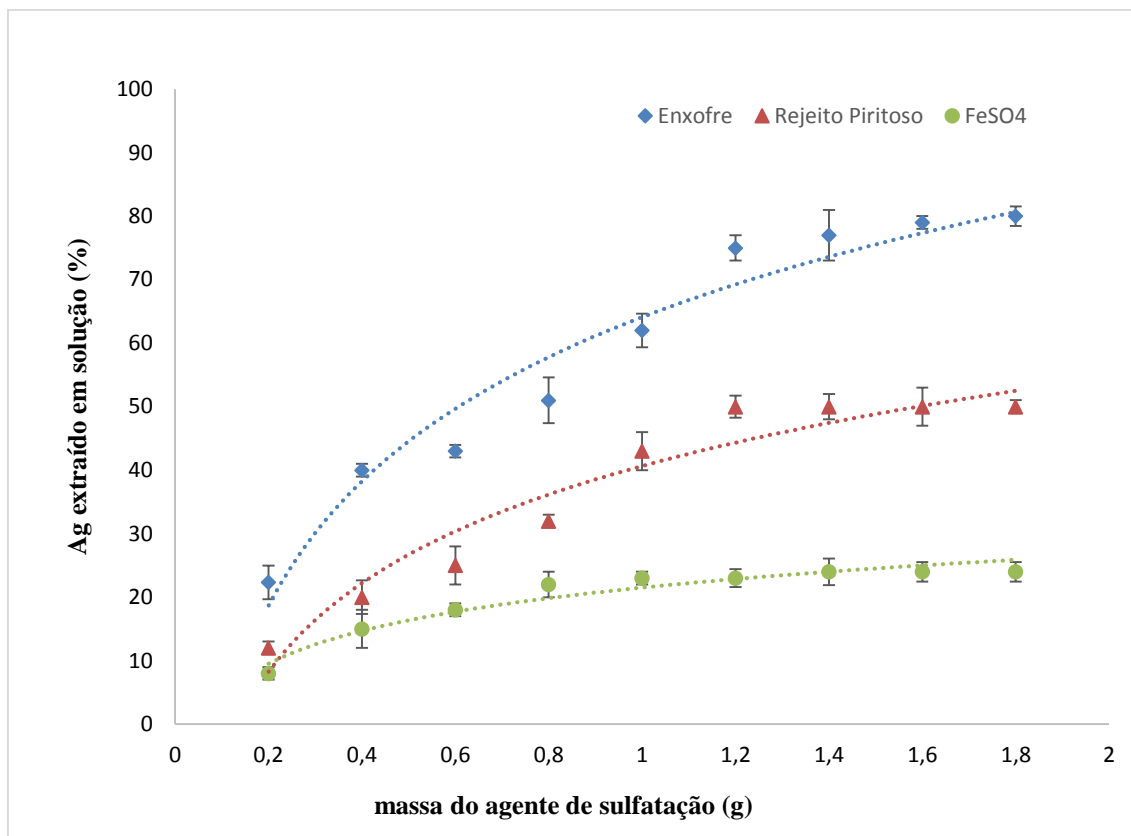


Figura 39 – Influência do aumento da massa do AS na extração de prata no LG 1, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

Os resultados demonstram que o enxofre foi o agente sulfatante mais eficaz e obteve a maior recuperação de prata na solução, nos dois tipos de lodo, com aproximadamente 80% de extração no LG 1 e 70% no LG 2. Aumentando-se a massa do enxofre houve acréscimo significativo na extração de prata até 1,2 g. Após este valor continuou sendo notado aumento, mas insignificante se compararmos com a variação obtida até 1,2 g do AS. O tratamento realizado com o rejeito piritoso apresentou resultados inferiores, alcançando até 54% de recuperação do metal. A menor formação de sulfatos devido a quantidade inferior de enxofre disponível para a sulfatação é a explicação para este fato.

As tabelas 9 e 10, apresentam os resultados de cromatografia iônica das amostras e demonstram que realmente o enxofre obteve os melhores resultados para formação de



sulfatos durante o processo de sulfatação seletiva. O sulfato ferroso apresentou valores bem inferiores em relação aos outros agentes de sulfatação utilizados, alcançando 25% de extração de prata. Segundo a análise da cromatografia, os valores de sulfatos formados quando o sulfato de ferro foi o agente de sulfatação foram menos que a metade dos valores obtidos pelos outros materiais.

Outro aspecto que foi confirmado com os resultados apresentados nas tabelas 9 e 10 é que com o aumento na adição de agente sulfatante, a quantidade de sulfatos formados aumenta até alcançar 1,2 g, a partir de onde a quantidade de sulfatos formados sofreu uma menor variação, sendo este fato mais notável nas amostras de RP. Quando o enxofre é utilizado como agente sulfatante, está sendo aplicado um reagente com granulometria mais fina e mais concentrado do que o rejeito piritoso utilizado. Isso sugere que a interface do material com a atmosfera do forno tem influência nos resultados.

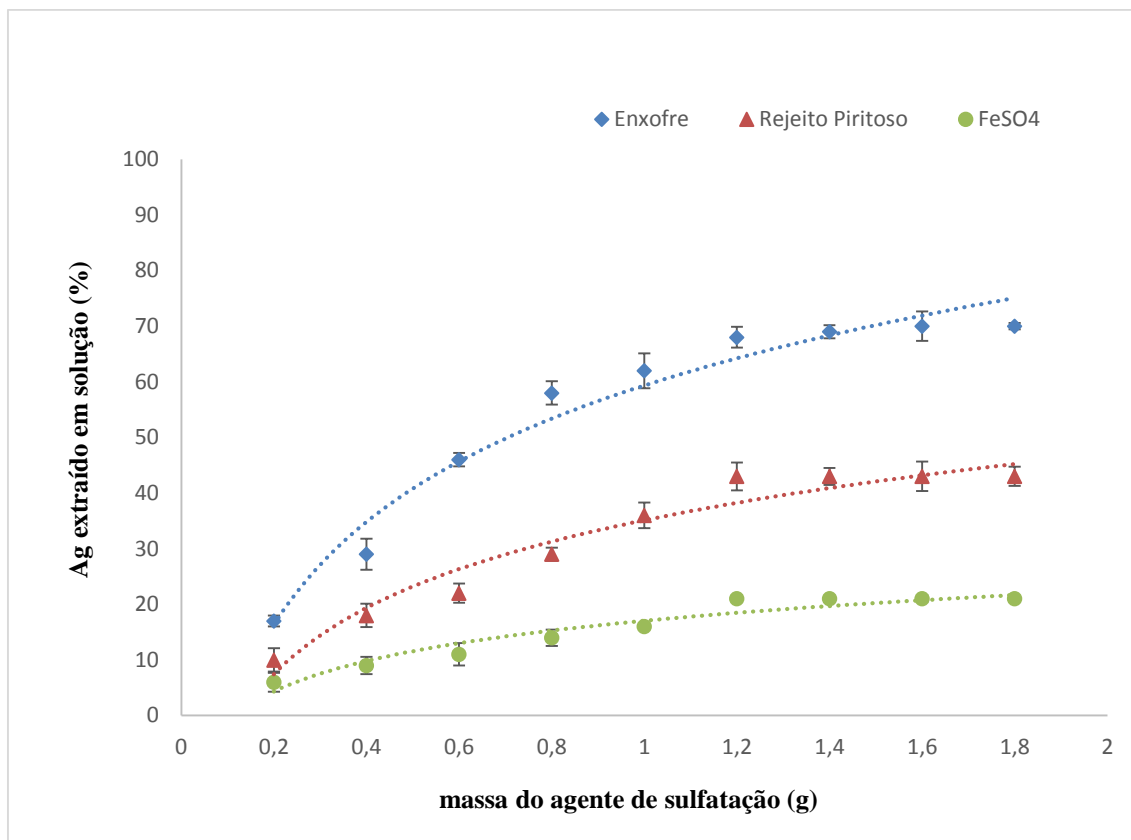


Figura 40 – Influência do aumento da massa do AS na extração de prata no LG 2, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

Em relação ao LG 2, a recuperação de prata teve um comportamento inferior ao LG 1, obtendo um máximo de 70% de extração utilizando o enxofre, 43% com pirita e 23% com sulfato ferroso. A maior massa desse elemento na amostra do LG 2 ( $42 \times 10^{-3}$  g) pode levar a uma não sulfatação total do metal.

Nas tabelas 9 e 10 são apresentados os valores de sulfato contidos nos dois lodos galvânicos, onde pode-se notar uma maior formação de sulfatos nas amostras ensaiadas com enxofre, enquanto a pirita tem menor eficiência nesse item e o FeSO<sub>4</sub> apresentou menos da metade do resultado obtido com o uso do enxofre.

Tabela 9 – Concentração em mg.L<sup>-1</sup>de sulfato em solução no LG1.

massa de AS (g)	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) Enxofre	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) Pirita	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) FeSO <sub>4</sub>
0,2	3,187	2,244	1,375
0,4	5,190	3,872	2,578
0,6	7,933	5,644	3,191
0,8	9,557	6,827	3,549
1,0	10,769	8,120	4,281
1,2	11,583	9,738	5,545
1,4	11,709	9,815	5,624
1,6	11,825	9,832	5,699
1,8	11,903	9,848	5,717

Os resultados obtidos nas análises de cromatografia iônica vão de encontro com a EAA, que demonstraram uma relação entre maior efetividade na formação dos sulfatos metálicos com maior capacidade de recuperação de metais em solução. Os resultados mais significativos na análise de cromatografia foram com o uso do enxofre como agente sulfatante, enquanto o FeSO<sub>4</sub> teve o pior desempenho. O LG 1 apresentou valores maiores de sulfato formado em relação ao LG 2, como demonstrado na tabela 9.

Tabela 10 – Concentração em mg.L<sup>-1</sup>de sulfato em solução no LG 2.

massa de AS (g)	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) Enxofre	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) Pirita	Sulfato (mg.L <sup>-1</sup> ) FeSO <sub>4</sub>
0,2	2,936	2,099	1,240
0,4	4,812	3,617	1,823
0,6	7,484	5,418	2,417
0,8	9,075	6,453	2,886
1,0	10,197	7,615	3,610
1,2	11,084	9,075	4,451
1,4	11,209	9,146	5,106
1,6	11,447	9,160	5,194
1,8	11,518	9,167	5,210

Em ambas amostras, o aumento da massa de AS causa um impacto na formação de sulfatos em solução, porém após 1,2 g de AS ocorre uma saturação que reduz o avanço das reações entre o SO<sub>2</sub> formado e os metais disponíveis para que ocorra a

sulfatação. Este fato é ainda mais notável quando utilizados pirita e  $\text{FeSO}_4$ , o que pode estar relacionado ao fato de que estes materiais possuem uma menor concentração de enxofre quando comparados ao enxofre puro. No caso do RP, sua granulometria é maior, o que representa menor área de superfície do material em contato com a atmosfera do forno.

A figura 41 apresenta o gráfico do cobre recuperado em solução no LG 1. A quantidade máxima de cobre extraída foi de 67%, quando utilizado o enxofre como agente sulfatante, 56% com o rejeito piritoso e 35% com sulfato ferroso.

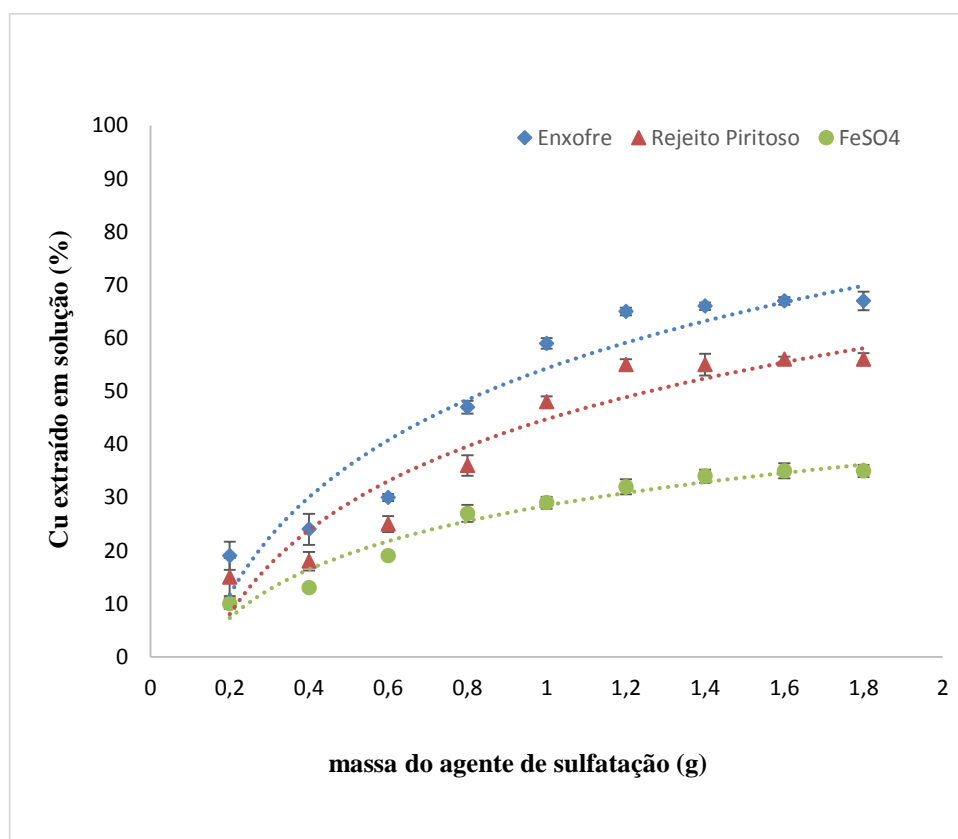


Figura 41 – Influência do aumento da massa do AS na extração de cobre no LG 1,  $T = 550^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 90 \text{ min}$ ,  $m_{\text{GS}} = 3\text{g}$ .

No gráfico da extração de cobre no LG 2 (figura 42) a máxima recuperação de cobre em solução foi de 72%, quando utilizado o enxofre como agente sulfatante, 63%

com o rejeito piritoso e 46% com sulfato ferroso. O enxofre, novamente, foi o agente mais efetivo, obtendo os melhores resultados.

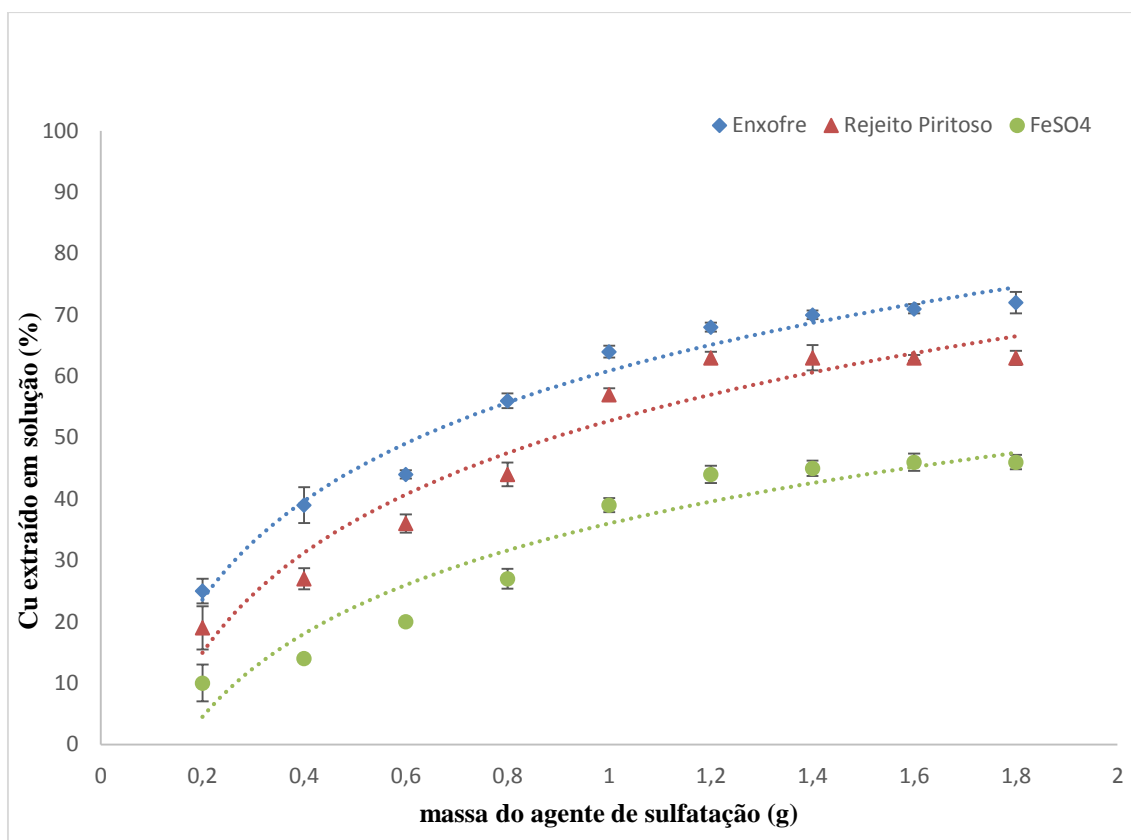


Figura 42 – Influência do aumento da massa do AS na extração de cobre no LG 2, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

Analisando a influência da massa do enxofre na extração de cobre, observa-se com o aumento de sua massa a extração de metais tem acréscimo até 1,2 gramas. Após este valor, o acréscimo é muito pequeno, mas continua até 1,8 gramas. Os ensaios realizados com pirita e sulfato ferroso apresentaram comportamento semelhante.

A maior concentração de cobre nas amostras, 16 g/L no LG 1 e 14,5 g/L no LG 2 podem explicar a menor recuperação deste metal em solução, se relacionarmos estes valores com a solubilidade do sulfato de cobre em água na temperatura ambiente, que é de 204 g/L, ou seja, apesar da solubilidade do  $\text{CuSO}_4$  ser muito maior que a do  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ,

proporcionalmente a diferença das massas destes elementos é bem maior tendo efeito nos percentuais de extração.

Os resultados referentes a extração de níquel nos lodos galvânicos analisados estão nas figuras 43 e 44.

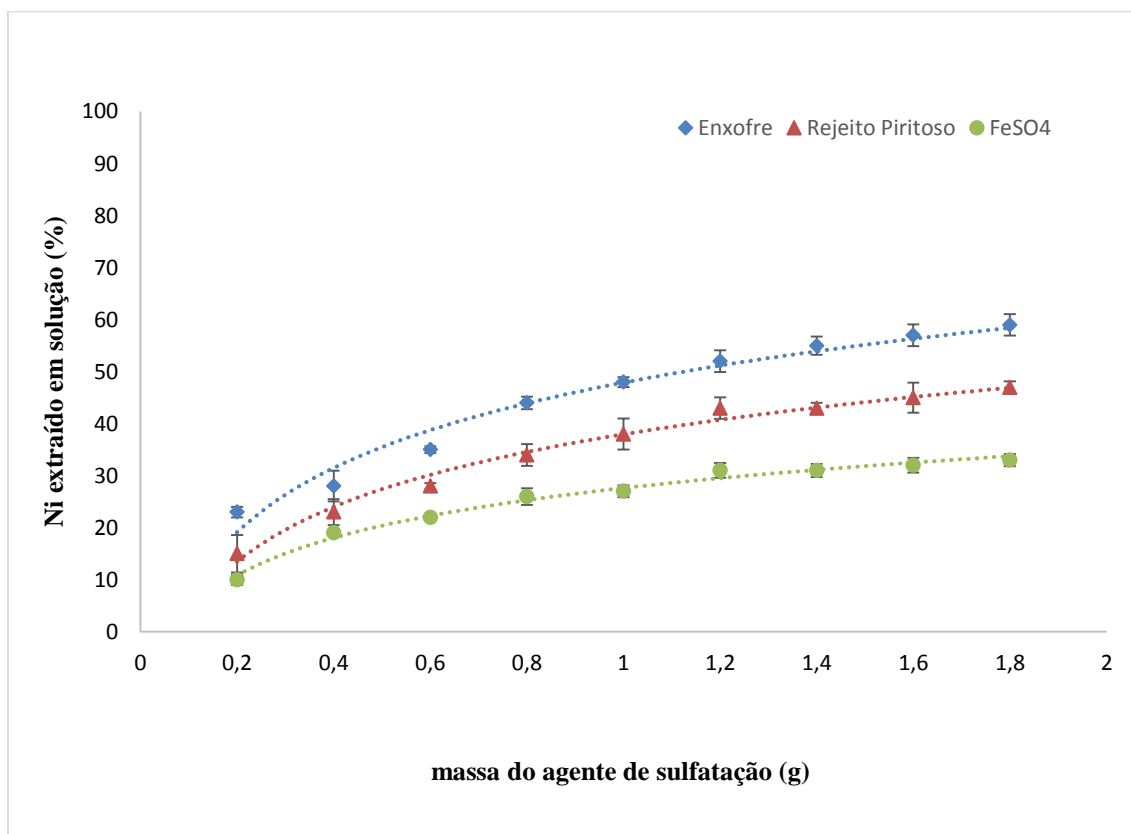


Figura 43 – Influência do aumento da massa do AS na extração de níquel no LG 1, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

Pode-se observar que a extração de níquel também tem seu valor aumentado com o acréscimo da massa dos agentes sulfatantes até 1,2g. Após este valor, a extração do metal em solução continua apresentando um aumento, mas devido ao fato de que, nos metais mais significativos contidos nos dois lodos, após a quantidade de 1,2 g de AS, o aumento na extração dos metais se torna constante, é desnecessário adicionar quantidades maiores de AS ao sistema.

A massa de níquel extraído no LG 1 com a utilização de enxofre como AS foi de 0,15 gramas, 60% da massa inicial deste metal, tendo ganho de cerca de 10% em relação aos resultados obtidos quando usado o rejeito piritoso enquanto o sulfato ferroso continuou apresentando os piores valores de extração.

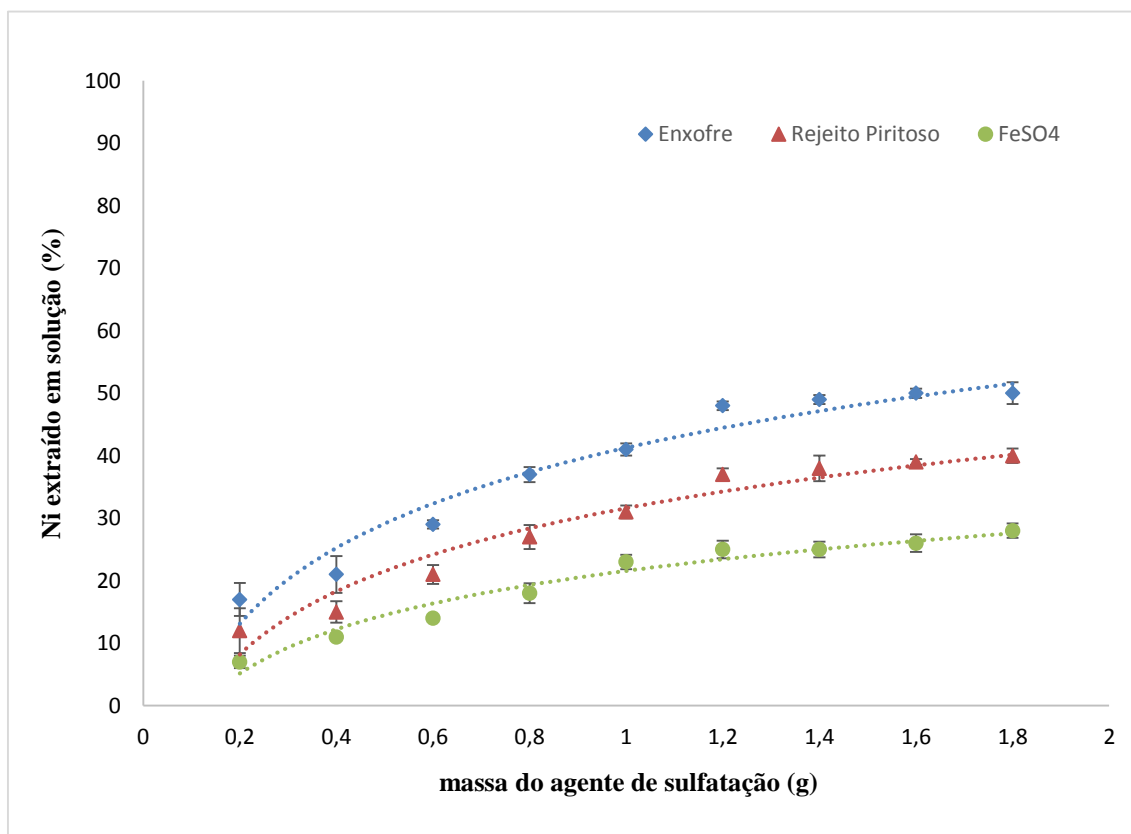


Figura 44 – Influência do aumento da massa do AS na extração de níquel no LG 2, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

A pirita e o enxofre apresentaram comportamento semelhante na recuperação do metal em solução, mas os valores de extração foram maiores, provavelmente relacionados a diferença da massa inicial de níquel presente nos dois lodos.

O maior valor de recuperação em massa de Ni foi de 0,23 g/L, inferior percentualmente em comparação ao máximo da extração de Cu, obtida também usando

enxofre que alcançou 11,6 g/L. Este valor mostra que, como a diferença da solubilidade em água dos dois metais não teve influência na percentagem de extração, as diferenças na extração estão associadas à quantidade de massa inicial muito maior de cobre em relação ao níquel.

No que se refere a extração de zinco, nas amostras de LG em que se realizaram os ensaios de sulfatação, observa-se que os valores aumentam para os agentes promotores da sulfatação até 1,8g, mas a partir de 1,2 gramas o acréscimo de extração metálica foi bem inferior do que o notado nos valores mais baixos de AS, sendo que no caso da utilização de enxofre, este efeito foi mais pronunciado, com a estabilização da extração do metal como demonstrado nas figuras 45 e 46.

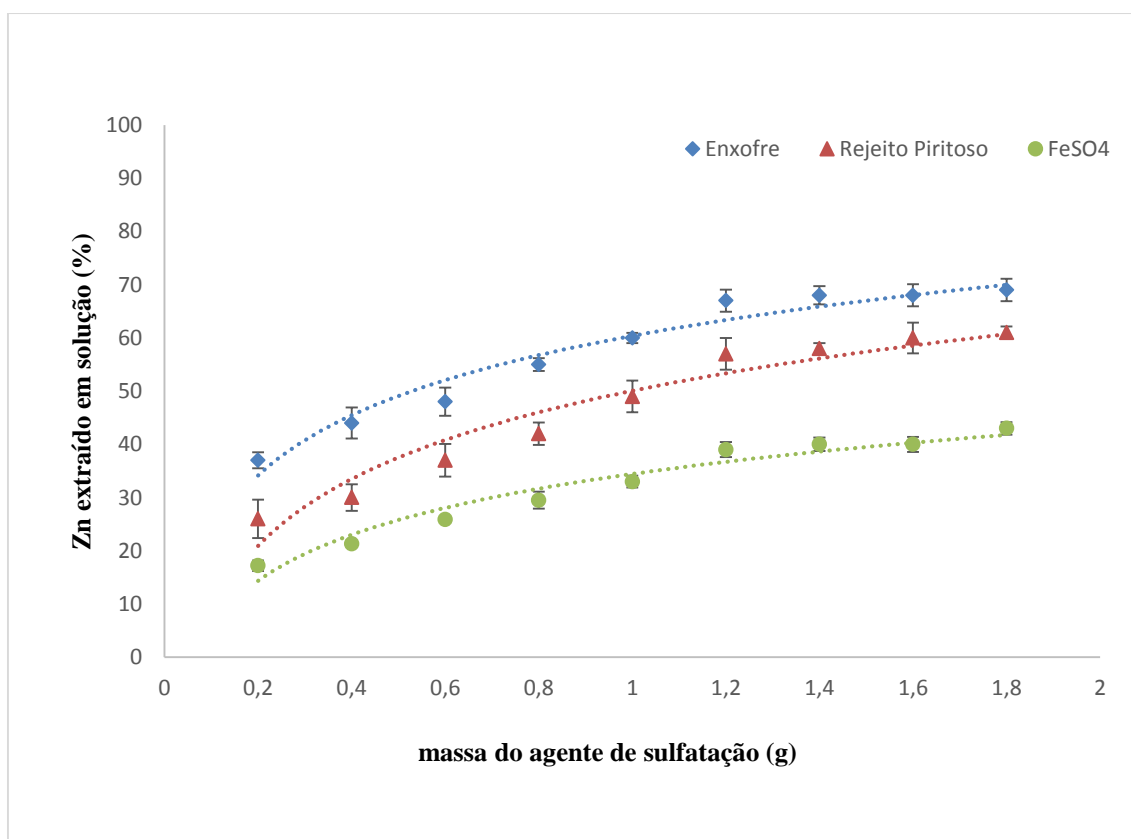


Figura 45 – Influência do aumento da massa do AS na extração de zinco no LG 1, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.



O enxofre teve maior eficiência na recuperação do metal, com 69% de recuperação no LG 1 e 63% no LG 2, enquanto quando usado rejeito piritoso a extração foi de 61% e 58% respectivamente. A maior massa inicial de zinco no LG 2 explica porque os resultados de extração de metais neste lodo tiveram menor desempenho.

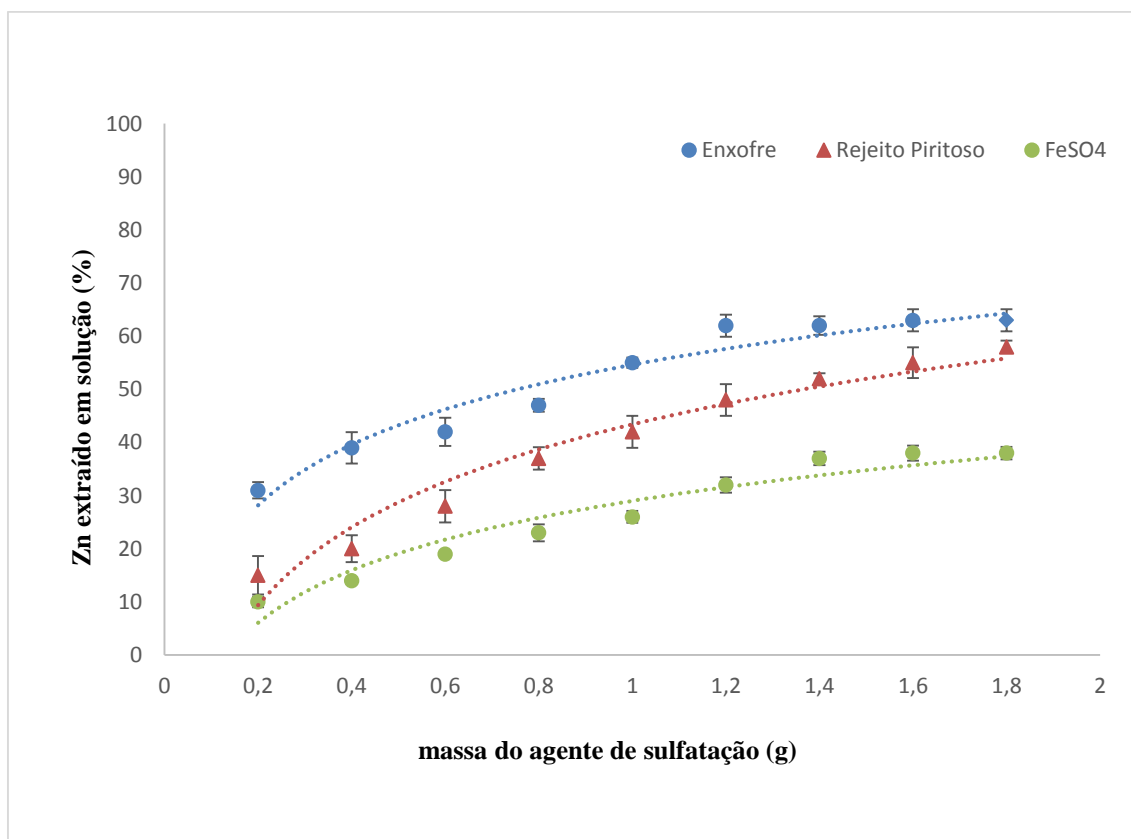


Figura 46 – Influência do aumento da massa do AS na extração de zinco no LG 2, T = 550°C, t = 90 min, mGS = 3g.

Após esta etapa, foi analisada a influência da temperatura de patamar do forno sobre a extração dos metais em solução. Para estas análises, a configuração utilizada foi de 3g de LG e 1,2 g de enxofre, que obteve melhores resultado de extração de metais, comprovados pela maior formação de sulfatos em solução.

### 5.3.2 Influência da Temperatura de patamar do forno

Foram realizados ensaios com oito temperaturas diferentes, entre 400 e 750°C, em intervalos de 50°C, procurando determinar a temperatura ideal do processo pirometalúrgico. Devido aos melhores resultados obtidos em relação à recuperação de metais nas análises anteriores, foi utilizado a configuração de 3 gramas de LG e 1,2 gramas de enxofre como agente sulfatante. O tempo de forno foi de 90 minutos.

A figura 47 apresenta a análise termogravimétrica realizada em uma amostra de 3g LG I misturada com 1,2 gramas de enxofre.

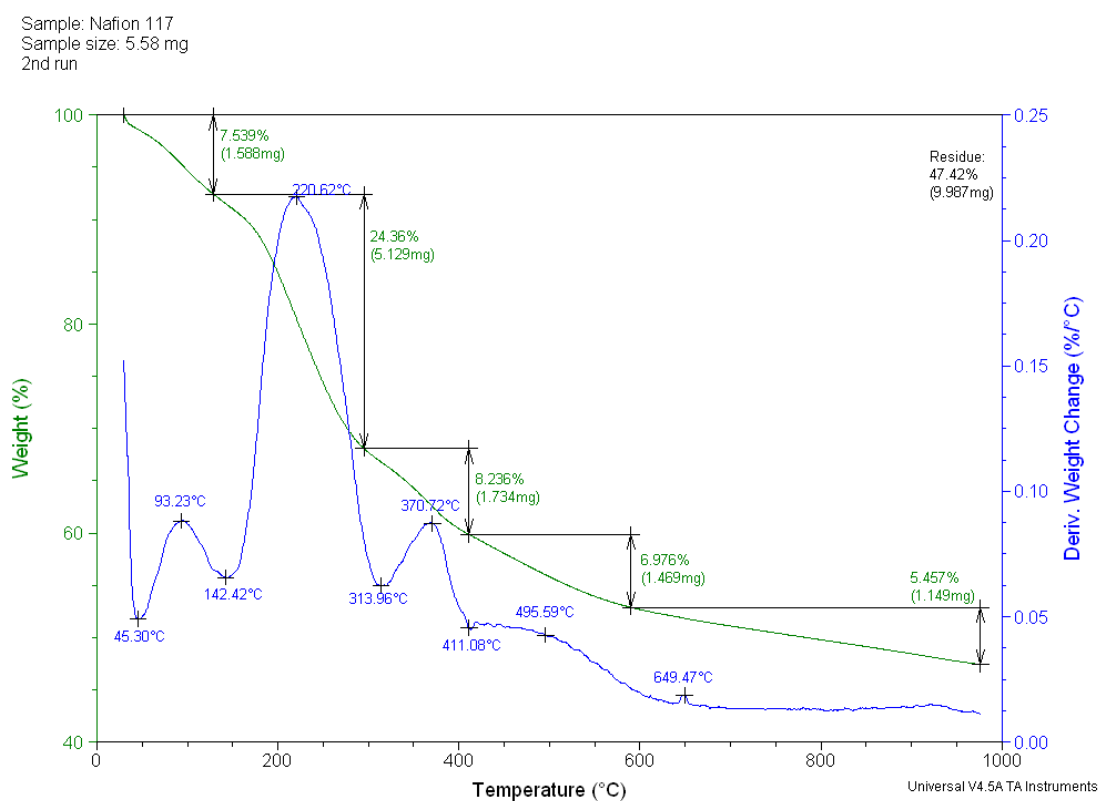


Figura 47 – Análise termogravimétrica da amostra de LG1.

Nesta análise podemos observar que a 90°C ocorre um pico de temperatura, provavelmente referente a evaporação de água residual contida no lodo. A 220°C nota-se um pico, provavelmente referente ao início da decomposição de hidróxidos e sais para formarem gases e óxidos correspondentes. Quando a temperatura alcança 370°C

começa a decomposição do sulfato de prata, liberando  $\text{SO}_2$  no sistema. Os resultados obtidos na análise do LG 2 foram semelhantes aos obtidos com o LG1.

Os resultados da extração de prata dos LG usados em função da temperatura não sofrem grande variação até a temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , devido ao fato do sulfato de prata ser estável e manter a estabilidade em temperaturas inferiores, se relacionarmos com os outros metais estudados. Após esta temperatura ( $550^\circ\text{C}$ ), a extração começou a apresentar um declínio considerável a partir de aproximadamente a  $600^\circ\text{C}$  (figura 48). Os dois LG utilizados apresentaram comportamento similar em relação a temperatura.

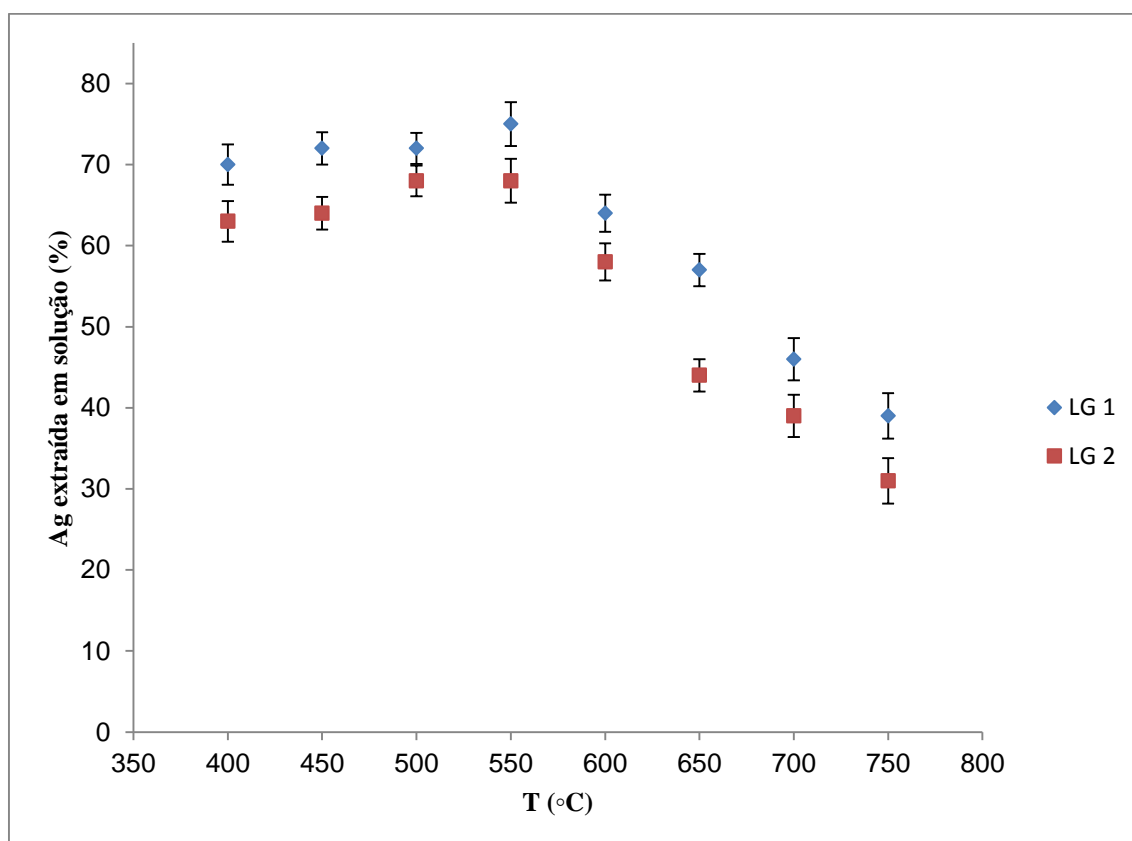


Figura 48 – Influência da temperatura na extração de prata  $m_{\text{LG}} = 3\text{g}$ ,  $m_{\text{S}_2} = 1,2\text{g}$   
 $t = 90\text{ min}$ .

Este comportamento observado em relação à extração de prata está diretamente relacionado com a estabilidade do sulfato de prata, que sofre uma redução com o aumento da temperatura como podemos observar nas figuras 49 e 50.

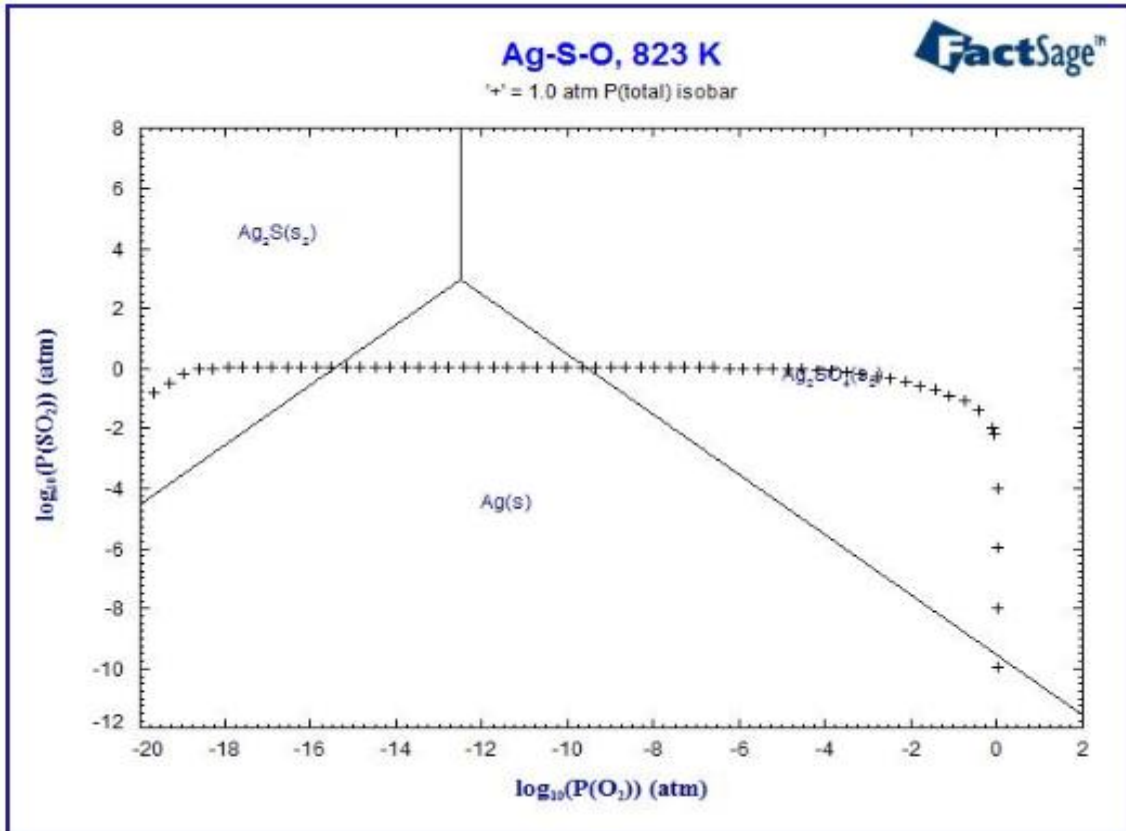


Figura 49 - Diagrama de estabilidade do sistema Ag - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 823 K (FACTWEB, 2014).

Na figura 47 temos o diagrama de estabilidade do Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a temperatura de 550°C, onde o sinal de adição representa a pressão de 1 atm. Quando esta temperatura é aumentada para 650°C (figura 48), é notável a diminuição da estabilidade do sulfato de prata e sua decomposição, reduzindo consideravelmente a extração de metais em solução.

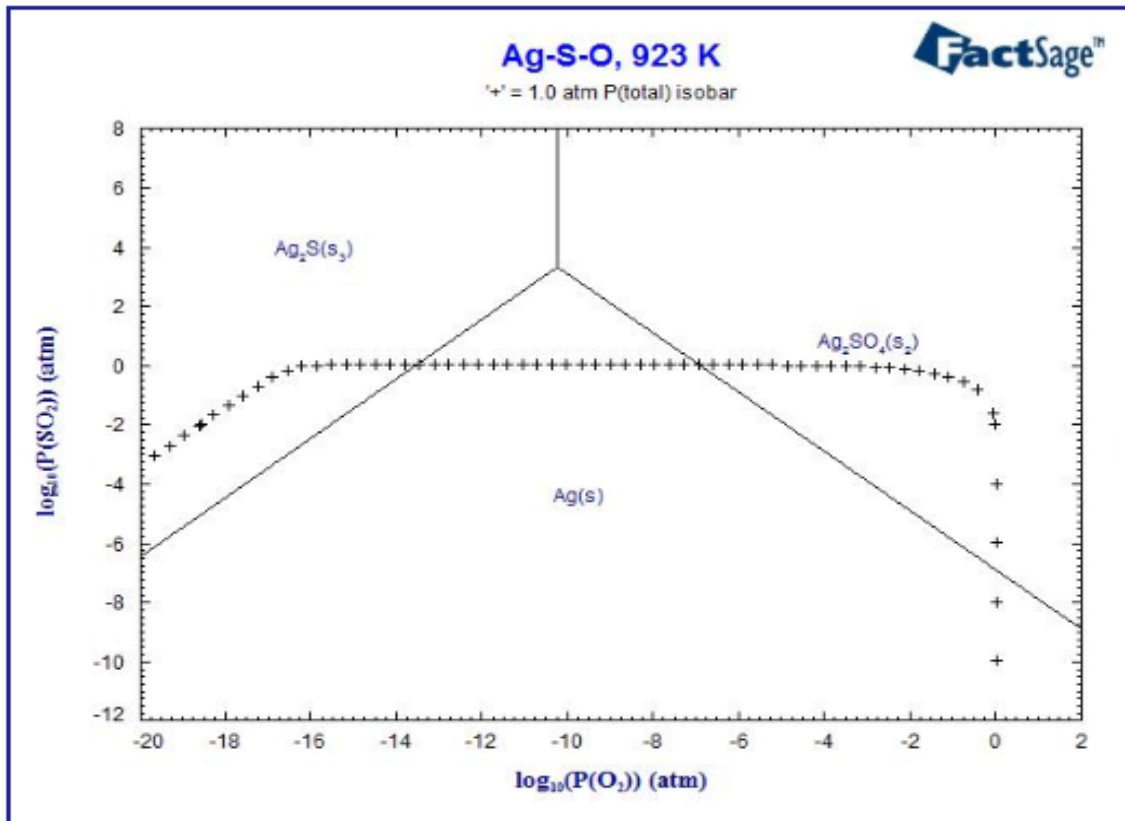


Figura 50 - Diagrama de estabilidade do sistema Ag - O<sub>2</sub> - SO<sub>2</sub>, na temperatura de 923 K (FACTWEB, 2014).

Os efeitos da temperatura na recuperação de cobre podem ser vistos na figura 51. A extração de cobre teve um acréscimo acentuado até os 550°C e, a partir desta temperatura apresentou um decaimento elevado. Este comportamento se deve a decomposição térmica do sulfato de cobre a oxissulfato de cobre e em consequência em óxido de cobre como TUMEN e BAILEY (1990) explicaram através desta reação:



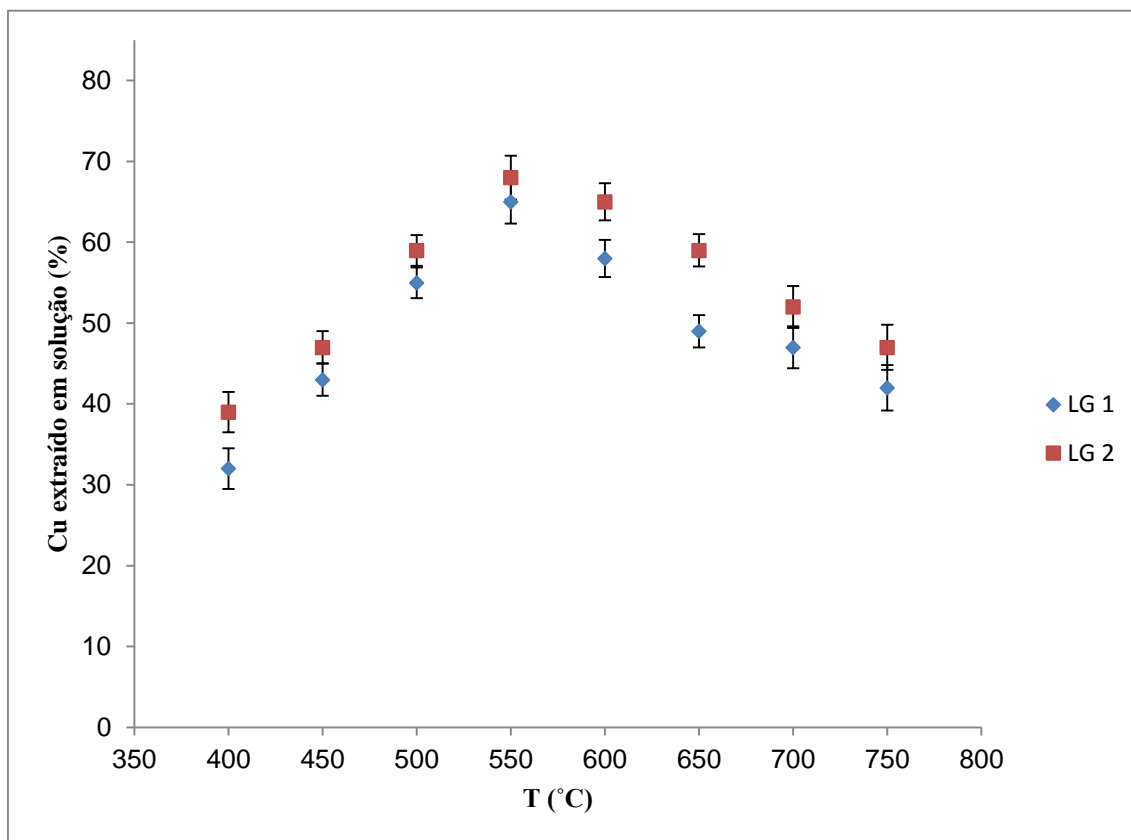


Figura 51 – Influência da temperatura na extração de cobre mLG = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g  
t = 90 min.

Zinco e níquel não sofreram a mesma influência nesta faixa de temperatura e as extrações destes metais mantiveram-se praticamente constantes após 550°C.

A partir destes resultados, podemos definir 550°C como a temperatura ótima para extração dos metais pelo método de sulfatação. A prata poderia ser extraída em temperaturas inferiores, mas afetaria a extração dos outros metais presentes no lodo, reduzindo a eficiência do processo.

A tabela 11 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos por ROSSINI (2006) em seu trabalho de sulfatação de lodos galvânicos utilizando o rejeito piritoso

como agente de sulfatação com os resultados utilizando 1,2 gramas de enxofre, que apresentou os resultados de extração metálica mais otimizados no presente trabalho.

Tabela 11: Comparação da extração percentual dos resultados deste trabalho com o trabalho publicado por ROSSINI (2006).

	LG 1 (Enxofre)		LG 2 (Enxofre)		LG (RP)	
	Composição inicial (%)	Extração (%)	Composição inicial (%)	Extração (%)	Composição inicial (%)	Extração (%)
Cu	53,9	65	48,5	68	14	50
Ni	0,7	52	1,3	48	3,08	47
Zn	2,01	67	4,7	62	7,2	49

Podemos observar na tabela 11 que o enxofre teve melhor desempenho referente a extração de cobre e zinco, mas os valores relativos ao níquel foram semelhantes. Mesmo assim, podemos concluir que o enxofre apresentou um melhor desempenho do neste quesito.

Os resultados deste trabalho podem ser comparados aos resultados obtidos no estudo feito por SILVA et al (2005). Os autores realizaram sulfatação apenas com uma etapa hidrometalúrgica, utilizando o ácido sulfúrico como lixiviante em concentrações de 100 g/L, com uma relação de sólidos e líquidos de 5:1, granulometria dos materiais usados menor que 1 mm (MESH 16), com tempo de lixiviação de 1h e agitação a 700 min<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente e obtiveram extração de 88% de Cu, 98 % de Ni e 99 % de Zn. Apesar de SILVA et al (2005) terem alcançado valores superiores de extração de metais, os resultados obtidos no presente trabalho são promissores, já que foram utilizados materiais de menor periculosidade para a extração dos metais, gerando assim resíduos menos perigosos.

### 5.3.3 Análise com o microscópio de aquecimento

Uma amostra da mistura contendo 3 gramas de LG 1 e 1,2 gramas de enxofre foi analisada utilizando o microscópio de aquecimento LEITZ - 1600°C, que é usado para determinar parâmetros como a temperatura de fluidez, fusão, amolecimento de cinzas oriundas de minérios de carvão, coque de carvão e lignita, entre outros. As amostras sofrem aquecimento de 0 até 1500°C. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma DIN 51730 (1998).

Na figura 52, observa-se que a 240°C (temperatura de deformação) a amostra começa a sofrer pequena deformação, provavelmente relacionada ao início da decomposição de hidróxidos e carbonatos. Este resultado é compatível com a análise termogravimétrica realizada nesta amostra.

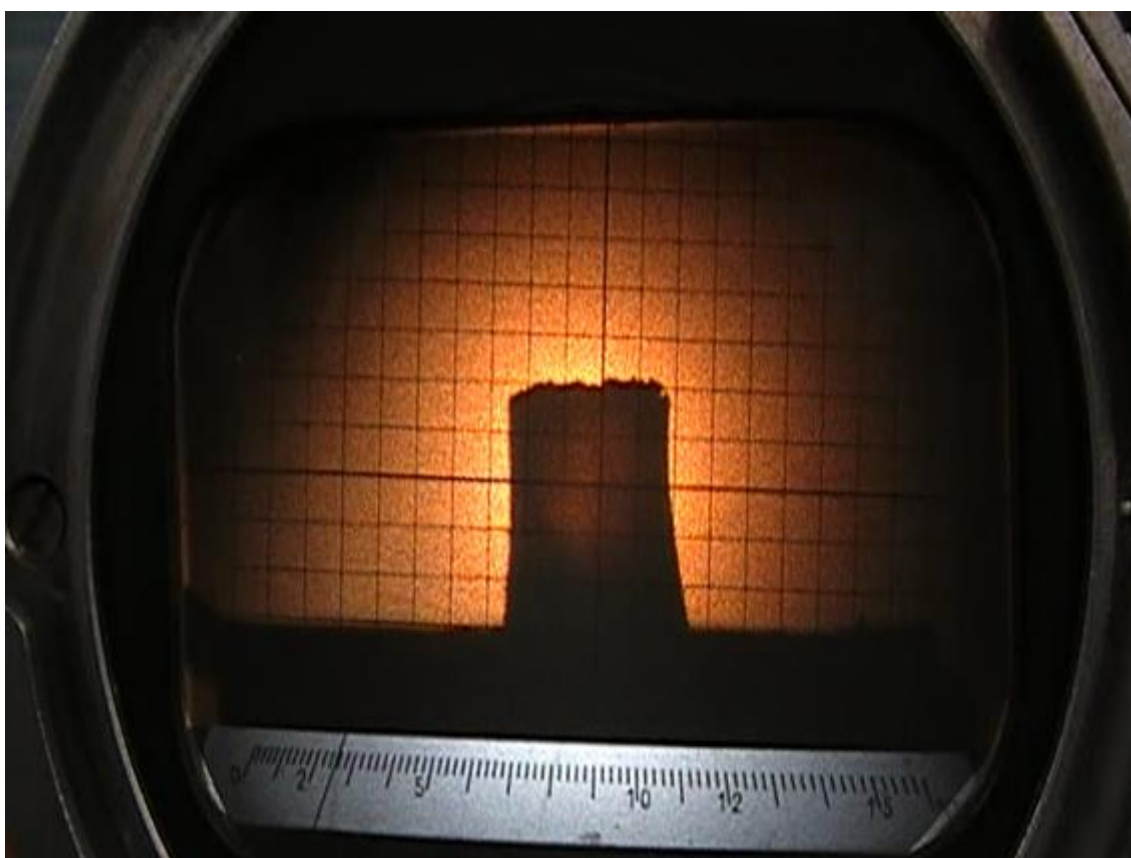


Figura 52 – Início de deformação na amostra – Ensaio no microscópio de aquecimento, T = 240°C.



A figura 53 apresenta a amostra na temperatura que apresentou melhores resultados na extração de metais ( $550^{\circ}\text{C}$ ). A amostra apresenta um início de contração, como pode se observar pela diferença do comprimento da base da peça na figura 52, devido ao início da decomposição do sulfato de cobre, liberando  $\text{SO}_2$  no sistema.

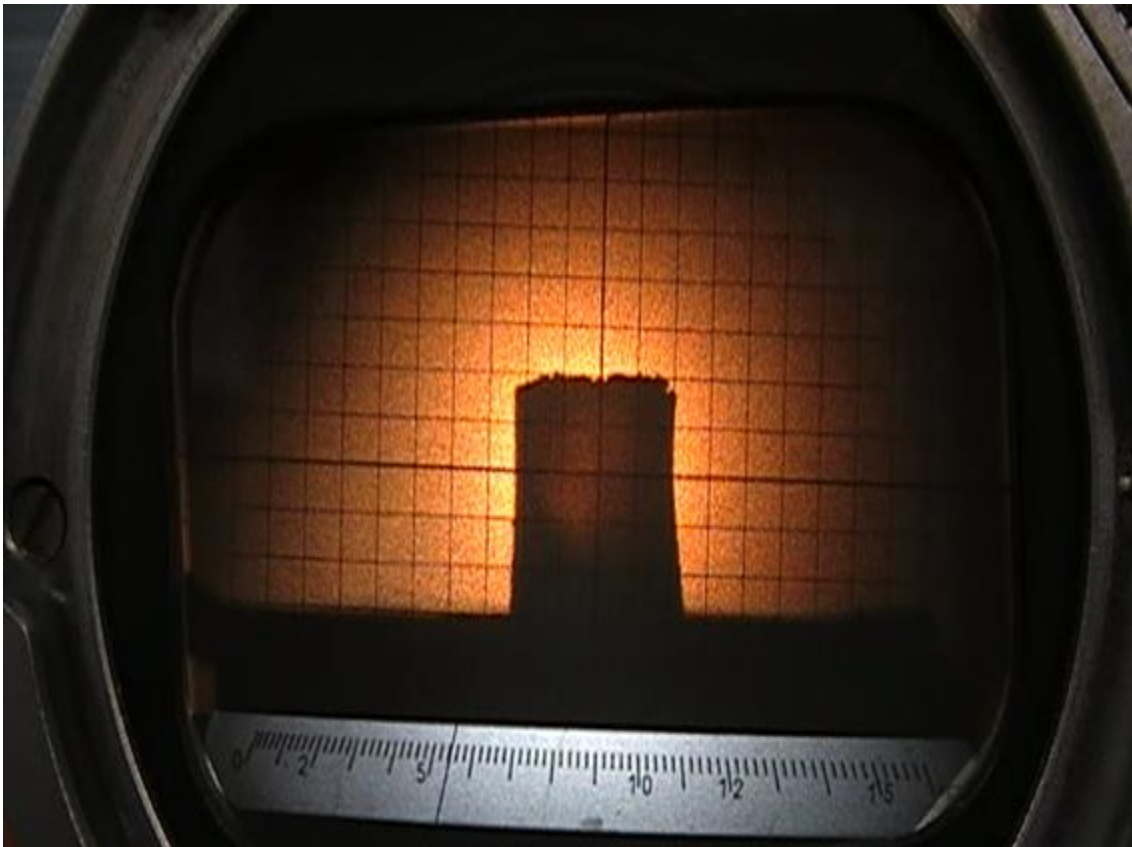


Figura 53 – Ensaio no microscópio de aquecimento,  
 $T = 550^{\circ}\text{C}$ .

Já na figura 54 observamos que a amostra analisada alcança a temperatura de esfera a  $1090^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de esfera ocorre quando as bordas da peça teste ficam completamente arredondadas, e sua altura tem mesmo comprimento que a largura.



Figura 54 – Temperatura de esfera – Ensaio no microscópio de aquecimento,  
 $T = 1090^{\circ}\text{C}$ .

A temperatura de hemisfério, quando a altura da peça testada é igual a metade do diâmetro da base, é alcançada a  $1140^{\circ}\text{C}$  (figura 55).

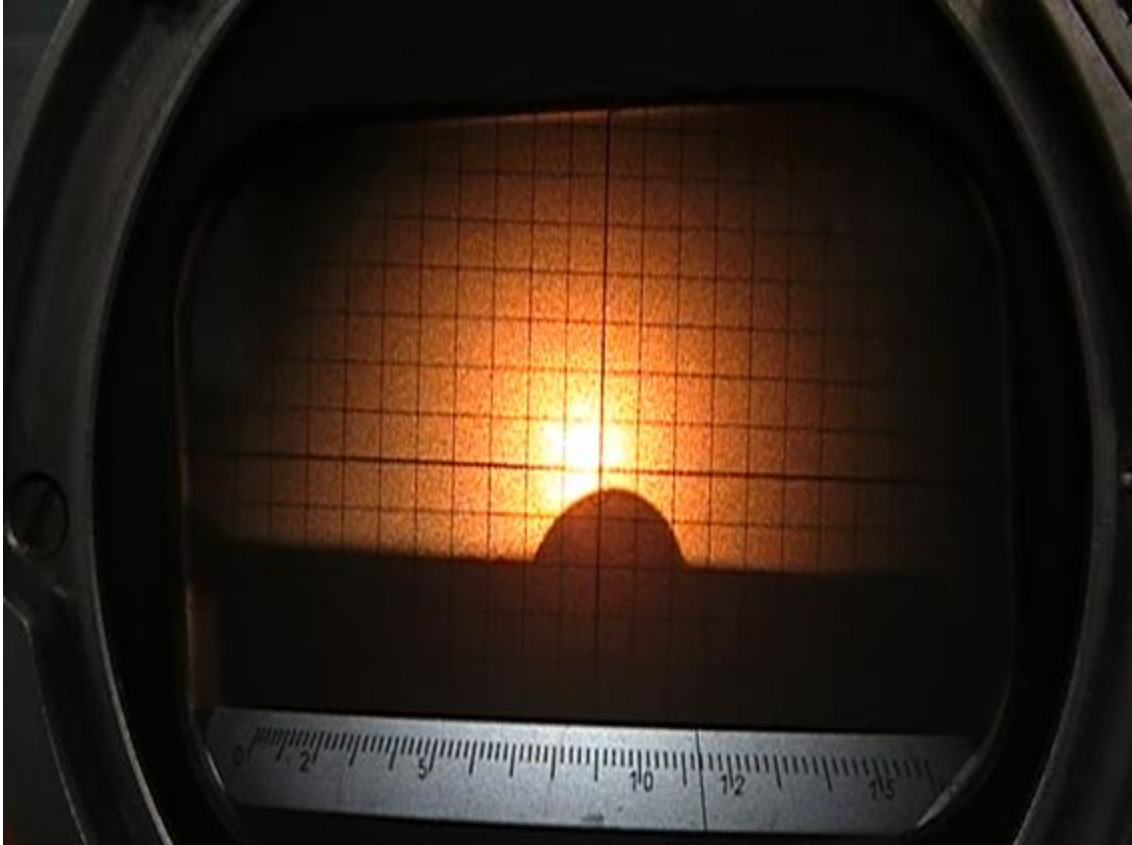


Figura 55 – Temperatura de hemisfério – Ensaio no microscópio de aquecimento,  $T = 1140^{\circ}\text{C}$ .

Com estes valores, podemos definir que a faixa de deformação vai de 240 até  $1140^{\circ}\text{C}$ . A faixa de deformação é o intervalo entre a temperatura de deformação e a temperatura de hemisfério.

A temperatura de fluidez é notada quando a altura da peça teste alcança um terço da altura que possui na temperatura de hemisfério. A figura 56 mostra que a temperatura de fluidez da amostra ocorre a  $1240^{\circ}\text{C}$ .

A faixa de fusão (intervalo que vai da temperatura de hemisfério até a fluidez) da peça teste vai de 1140 até  $1240^{\circ}\text{C}$ .

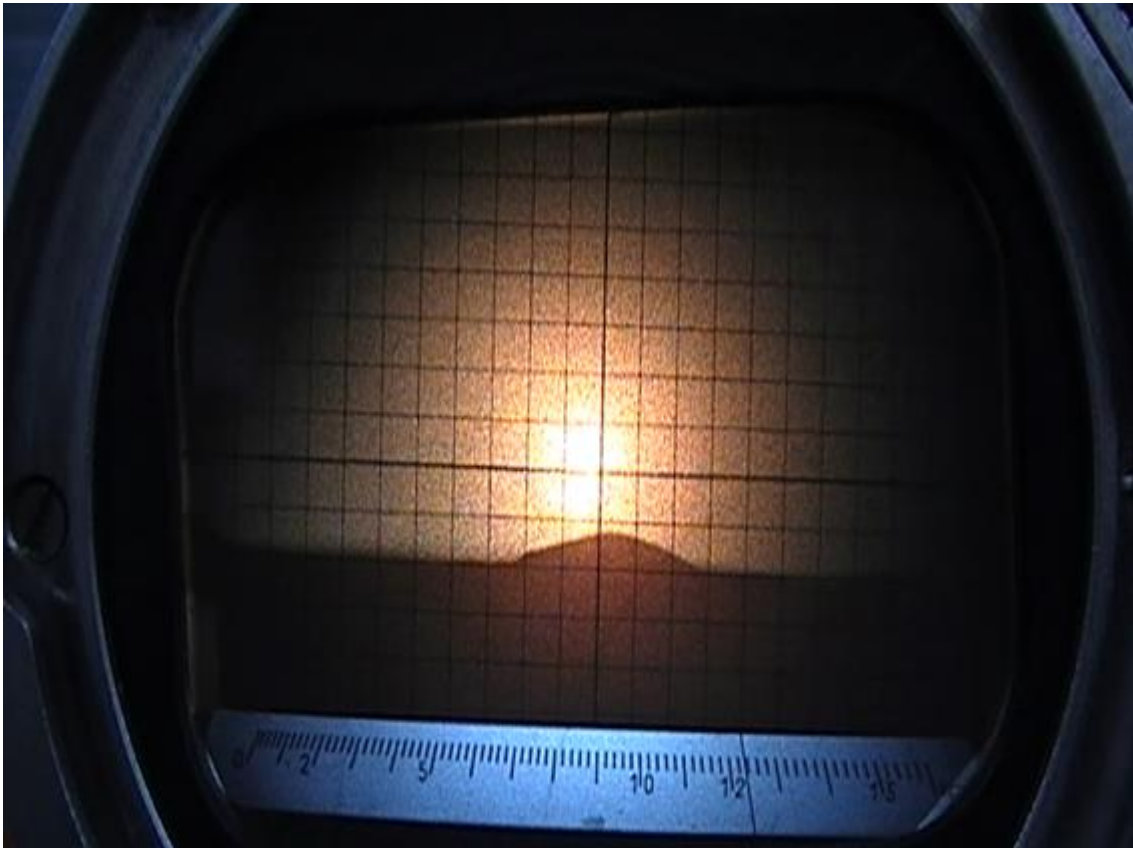


Figura 56 – Temperatura de fluidez – Ensaio no microscópio de aquecimento,  $T = 1240^{\circ}\text{C}$ .

#### 5.3.4 Influência do tempo de lixiviação

A influência do tempo de lixiviação na recuperação dos metais em solução foi analisada, com 5 minutos de variação dos intervalos de tempo, com períodos de 5 até 30 minutos de lixiviação. Esses valores foram escolhidos analisando o trabalho realizado por ROSSINI (2006) em que foi observado que os sulfatos metálicos são lixiviados rapidamente em água e em tempos de lixiviação maiores que estes os sulfatos metálicos já estariam na solução, sendo irrelevante analisar lixiviações com tempos maiores.

A configuração da etapa pirometalúrgica utilizada foi de 3 g de LG, 1,2 g de enxofre, 90 minutos de forno a temperatura de  $550^{\circ}\text{C}$ .

A extração de prata em relação ao tempo é apresentada na figura 57 e demonstra que pela cinética de lixiviação deste metal, com 15 minutos a extração tende a se estabilizar, 75 % no LG1 e 67 % no LG 2. Em períodos maiores, não foram observadas variações relevantes que justifiquem dispendar maior tempo de lixiviação. Este fato pode ser explicado pela rápida lixiviação dos sulfatos em água, ou seja, uma vez que estes compostos se encontram em solução, a extração de metais termina.

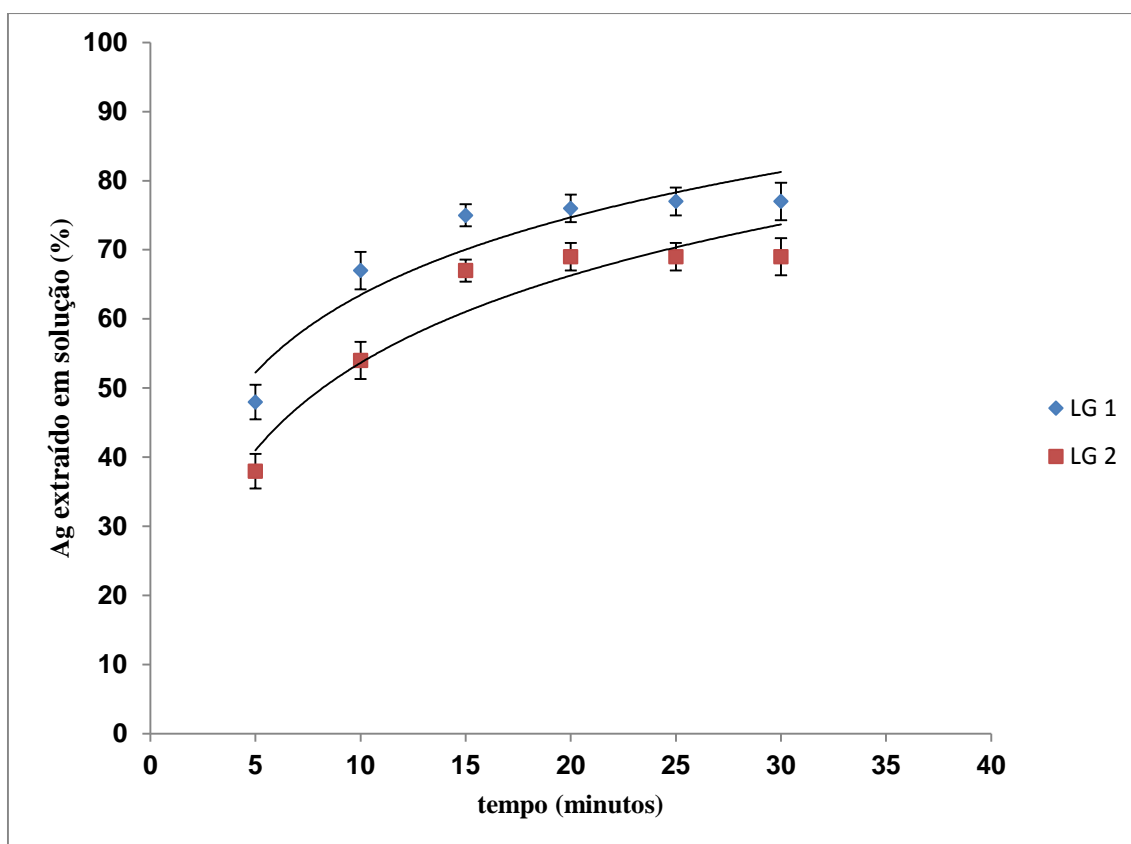


Figura 57 – Influência do tempo de lixiviação na extração de prata. mLG = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

Em relação ao cobre, observa-se na figura 58 um comportamento similar ao encontrado na prata, a extração foi rápida e após 15 min o aumento na extração deste metal se torna irrisório, não justificando a utilização de tempos superiores de lixiviação.

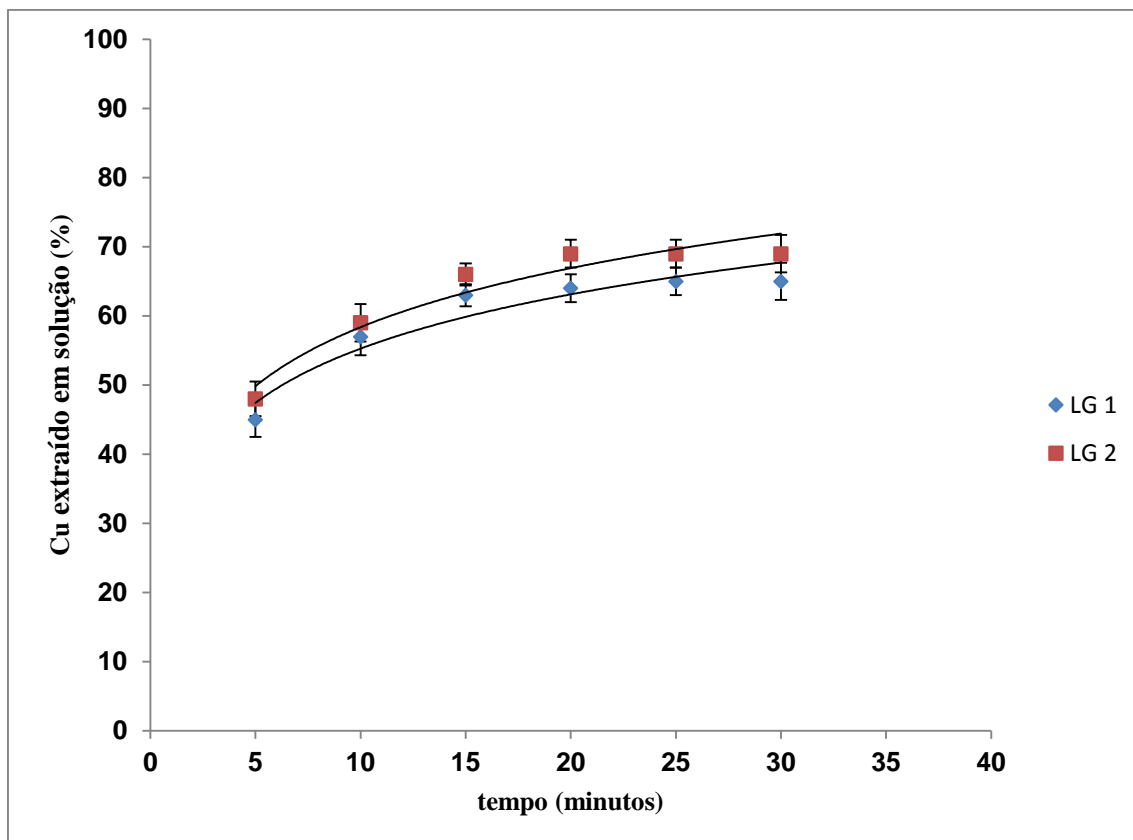


Figura 58 – Influência do tempo de lixiviação na extração de cobre. mL<sub>G</sub> = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

O comportamento da extração de zinco e níquel em função do tempo de lixiviação foram semelhantes ao da prata e cobre, com um aumento significativo nos primeiros 15 minutos desta etapa sem apresentar acréscimo significativo após este tempo.

### 5.3.5 Teor de sólidos em polpa

O ensaio para avaliação da influência do teor de sólidos em polpa na extração metálica foi feito retirando-se alíquotas de 10 mL, nos tempos decorridos de 5, 10, 15 e 30 min em polpas com duas concentrações de sólidos diferentes, a primeira, com teor de polpa de 19 g.L<sup>-1</sup> e a segunda com 32 g.L<sup>-1</sup>.

As figuras 59 e 60 apresentam a avaliação do comportamento da extração de cobre em função do teor de sólidos em polpa e tempo de lixiviação nos dois lodos estudados.

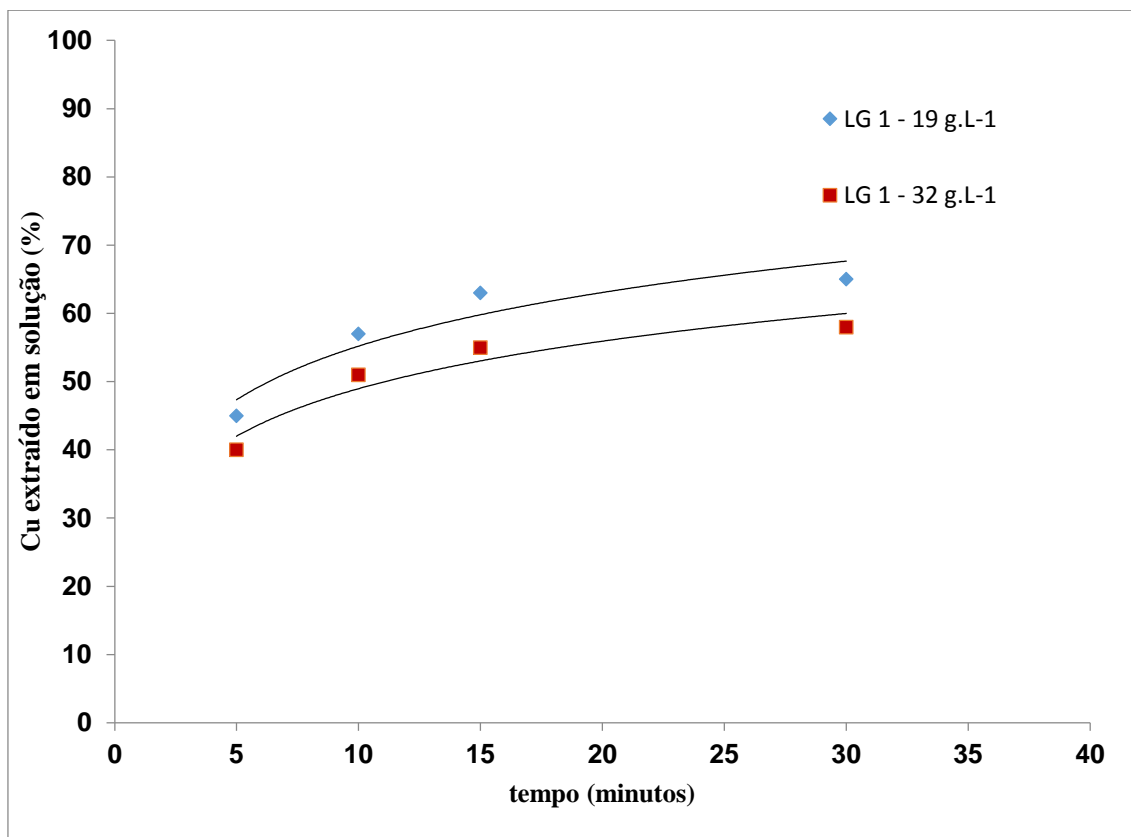


Figura 59 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de cobre no LG 1. mL<sub>G</sub> = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

Em relação a influência do teor de sólidos em polpa, observa-se que a diferença percentual na extração da polpa mais concentrada em sólidos (32 g.L<sup>-1</sup>), em relação a mais diluída (14 g.L-1) fica em torno de 5 a 8% para os resíduos LG1 e LG2 em favor a que possui menor concentração.

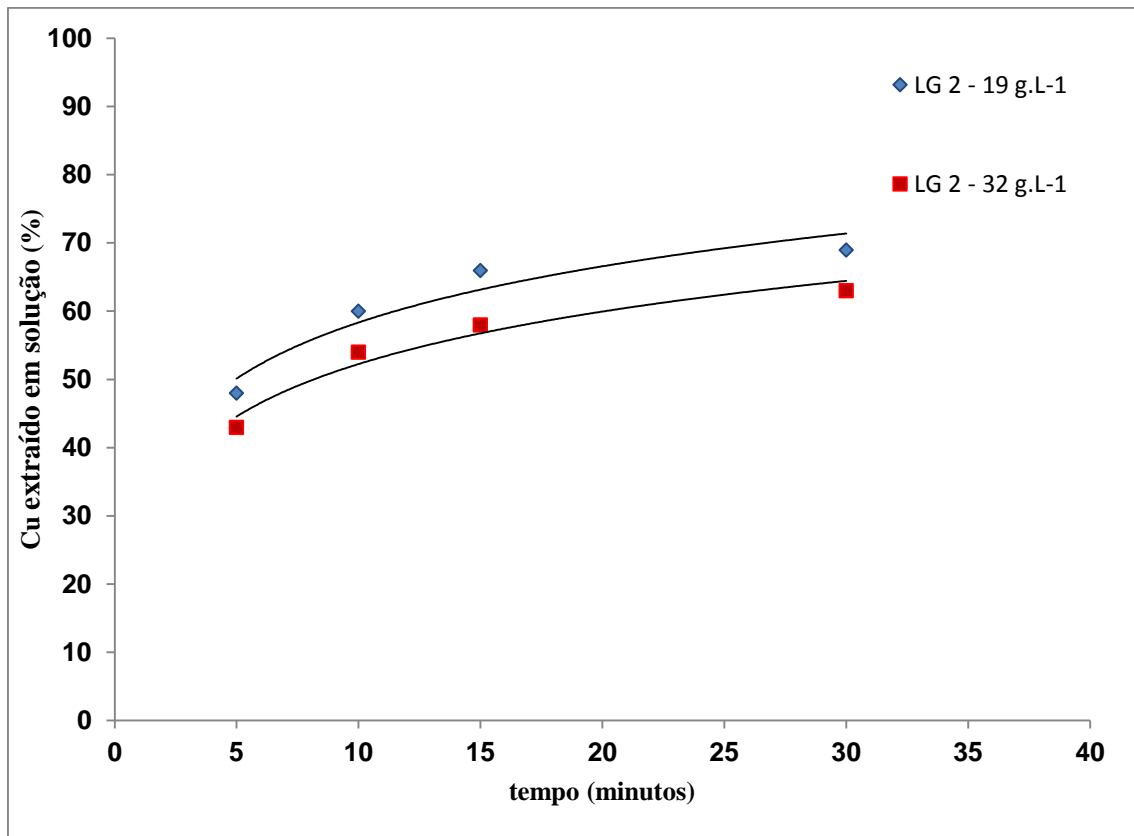


Figura 60 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de cobre no LG 2. mLG = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

Em relação a prata, a diferença de sólidos em polpa apresentou menor efeito na extração metálica em solução. Na figura 61 é possível notar que em alguns valores a diferença percentual chega a ser nula enquanto o máximo que alcança é de 2,5 % no LG1. O comportamento relativo ao LG 2 foi semelhante e o mesmo ocorreu em relação a extração de zinco em solução, com diferenças percentuais mínimas entre as diferentes relações de sólido e líquido.



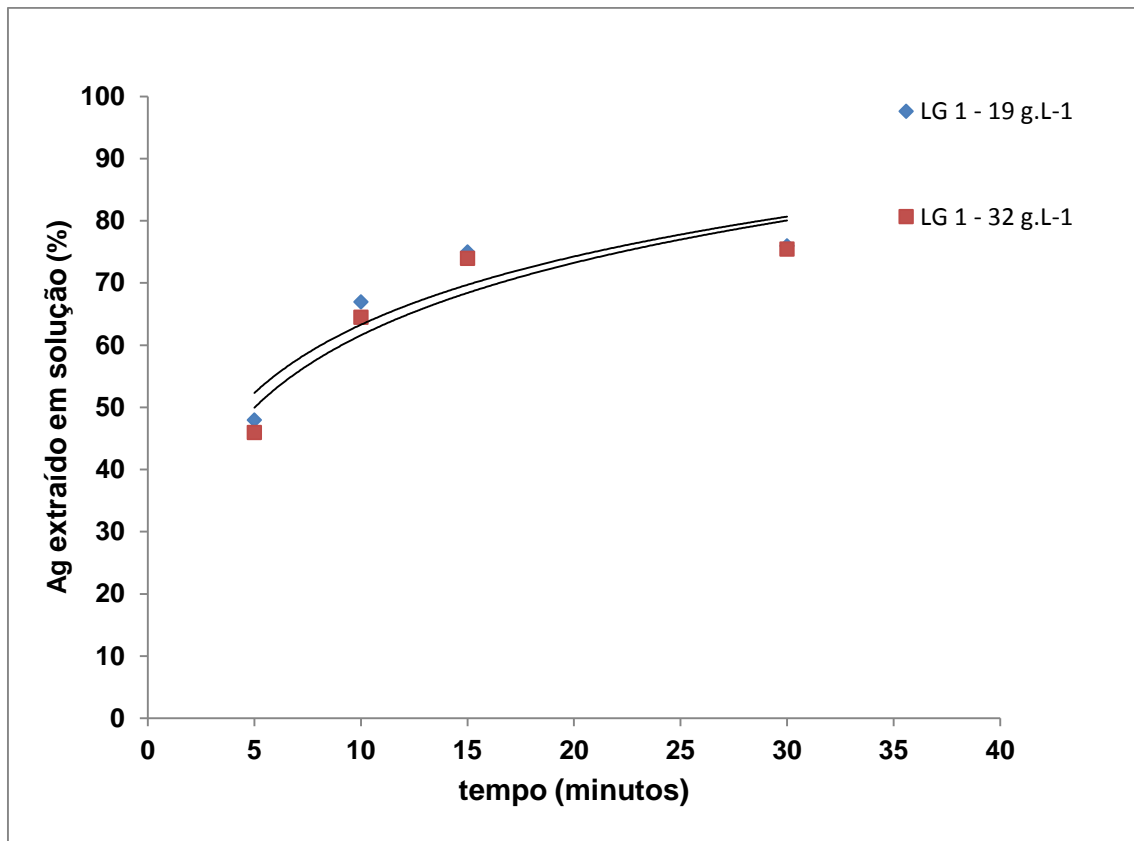


Figura 61 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de prata no LG 1. mLG = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

Os resultados da avaliação do comportamento da extração de níquel em função do teor de sólidos em polpa e tempo de lixiviação do LG 1 estão contidos na Figura 62 e apresentam uma variação entre 9 a 10 % entre as diferentes relações entre sólido e líquido, sendo favorável à menos concentrada. O LG 2 também teve resultados similares quanto a este fator.

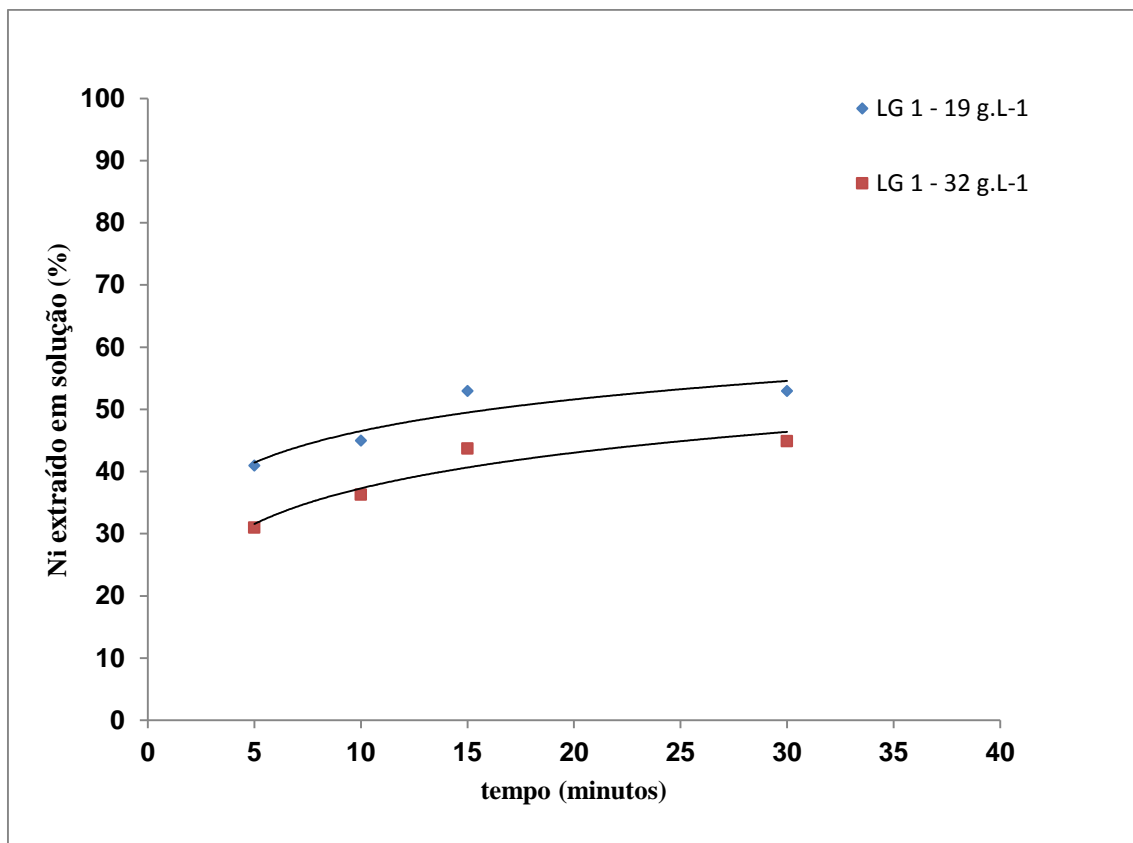


Figura 62 – Influência do teor de sólidos em polpa na extração de níquel no LG 1. mL<sub>G</sub> = 3g, mS<sub>2</sub> = 1,2g, T pirometalúrgica = 550°C, t pirometalúrgica = 90 min.

Estes resultados permitem avaliar que quanto menor o teor de sólidos em polpa, maiores serão os valores de extração metálica, o que coincide com as observações feitas por ROSSINI (2006) em seu estudo. Neste estudo também fica comprovado que se forem avaliados teores de sólido com concentrações muito maiores as diferenças de recuperação de metais em solução serão drasticamente maiores em favor das soluções menos concentradas.

Em todos metais analisados por este trabalho, os lixiviados obtidos com teor de sólidos em polpa com 19g.L-1 obtiveram resultados mais expressivos em relação a extração de metais em solução, sendo que no caso da prata os valores ficaram muito próximos.

#### 5.4 LIXIVIAÇÃO COM TIOSSULFATO PARA RECUPERAÇÃO DE OURO

As análises realizadas após o processo de sulfatação comprovaram a ineficiência da extração de ouro contido no LG, sendo necessário, então adicionar mais uma etapa de lixiviação. A amostra que obteve melhores resultados de extração de metais na etapa de sulfatação, a mistura de 3 gramas de LG com 1,2 gramas de enxofre foi utilizada para este ensaio. Os três lixiviantes usados foram tiossulfato de sódio e de amônia e o cianeto de potássio, utilizado como parâmetro de comparação da extração de metais, pois sua utilização neste trabalho foi descartada devido a sua toxicidade elevada.

Na tabela 5 (página 101), foram apresentadas as configurações usadas nesta etapa de lixiviação, sendo que foi analisada a relação entre a concentração de tiossulfato em solução com a efetividade da extração de ouro, além de avaliar a utilidade da utilização do sulfato de cobre, que teria finalidade de diminuir o consumo de tiossulfato durante a lixiviação.

A tabela 12 apresenta os resultados de extração de ouro com os três lixiviantes. A extração com tiossulfato de sódio e de amônia não obteve resultados significativos, quando o tempo do processo foi de 24 horas. A eficiência da lixiviação é conseguida mantendo as concentrações adequadas de amônia e tiossulfato na solução, com cobre (II), atuando como oxidante. Na ausência de amônia, a dissolução do ouro por tiossulfato é passivada como um resultado da decomposição de tiossulfato na superfície de ouro (PEDRAZA et al., 1988). Sugere-se que a amônia impede a passivação ouro por ser preferencialmente adsorvida em superfícies de ouro sobre tiossulfato, trazendo assim o ouro em solução como um complexo. A dificuldade de controlar o pH da solução em um experimento de 24 horas parece ter sido o principal fator de insucesso, por que durante a lixiviação, há um consumo dos reagentes prejudicando o processo e sua

reposição demandaria em um acompanhamento constante, o que não foi possível neste trabalho.

Os íons de cobre em solução podem acelerar a dissolução de ouro por 18 a 20 vezes (AYLMORE e MUIR, 2000), mas a adição do sulfato de cobre não demonstrou influência nos resultados, devido ao fato de que o resíduo analisado já possui cobre em sua composição, tornando desnecessário este procedimento.

A lixiviação realizada com tiosulfato de sódio demonstrou resultados um pouco mais eficientes em relação ao tiosulfato de amônio, alcançando valores similares aos obtidos no experimento realizado com o cianeto. A utilização de uma etapa com 2 horas de duração e com temperatura de lixiviação de 60°C apresentou os melhores resultados na extração de ouro. Com esta configuração, foi possível aumentar a concentração de tiosulfato na solução, sem o problema de consumo deste reagente, nem a necessidade de controle mais eficiente do pH da solução.

Em relação aos resultados obtidos com o cianeto de potássio, a presença de grande variedade de metais no LG teve influência negativa na extração de metais, reduzindo sua eficiência. Como a lixiviação utilizando cianeto é mais lenta, tempos maiores desta etapa poderiam levar a um maior percentual de metais extraídos, mas o controle de pH seria um problema similar ao observado com o tiosulfato, e as análises realizadas com 24 horas de tempo de lixiviação não tiveram valores superiores.

Tabela 12 – Extração de ouro em solução (%).

Lixiviante	Concentração (M)	NH <sub>3</sub> (M)	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O (M)	T (°C)	tempo de lixiviação (hrs)	Au extraído em solução no LG 1 (%)	Au extraído em solução no LG 2 (%)
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4	0,012	Amb	24	47	44
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4	-	Amb	24	48	46
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	0,012	60	2	60	63
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	3	-	60	2	59	61
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	3	-	60	2	65	67
[NH <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5	3	-	60	2	72	76
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	4	0,012	Amb	24	56,5	55
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	4	-	Amb	24	57	56
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	3	0,012	60	2	67	63
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2	3	-	60	2	67	65
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1	3	-	60	2	73	68
Na <sub>2</sub> S <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,5	3	-	60	2	78	75
KCN	1	-	-	60	2	86	82

A extração máxima de ouro obtida, quando utilizado o tiosulfato de sódio como agente lixiviante foi de 78% no LG1 e 75 % no LG 2. O tiosulfato de amônio apresentou resultados muito próximos, obtendo extração de Au de 72 % no LG1 e 76% no LG2. Os melhores resultados referentes a extração de ouro em ambos os lodos e com os dois reagentes utilizados foram obtidos com a concentração de 0,5 M de tiosulfato. Se observarmos os resultados, veremos o aumento na extração de ouro com a redução da concentração de tiosulfato em solução, fato que é explicado por XIA (2008), que demonstrou que com a diminuição da concentração de tiosulfato no lixiviado ocorre

uma significativa redução no consumo do mesmo. Segundo o autor, para resíduos galvânicos, o consumo de tiosulfato permanece baixo até 0,5 e depois começa a haver uma maior elevação, que resulta em menor eficiência na extração de ouro em solução, fato observado neste experimento. A figura 63 apresenta um comparativo de extração de metais X concentração de tiosulfato de sódio no lixiviado nos dois lodos galvânicos analisados.

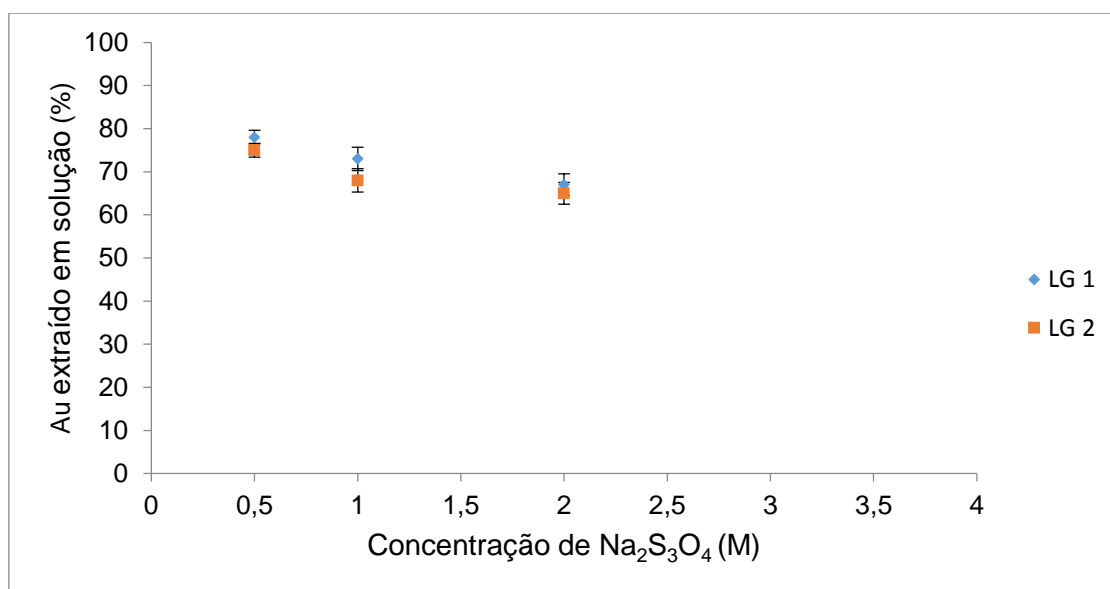


Figura 63 – Influência da concentração de Tiosulfato de sódio (M) na extração de ouro em solução. T de lixiviação = 2 hrs, T de lixiviação = 60°C, pH = 8,5 – 10.

Esses valores foram inferiores aos obtidos na lixiviação com cianeto de potássio, mas devido a presença de vários metais no resíduo, a eficiência da lixiviação com cianeto apresentou cerca de 8 % de diferença em relação ao tiosulfato comprovando que, se compararmos a relação extração metálica/ toxicidade do reagente, concluímos que a utilização do tiosulfato é pertinente na recuperação de ouro neste tipo de lodos galvânicos.

## 6 CONCLUSÕES

Com base nos experimentos realizados neste trabalho foi possível concluir que dentre as fontes de SO<sub>2</sub> utilizadas, o enxofre foi o agente sulfatante que obteve melhores resultados na recuperação de metais em solução seguido pelo rejeito piritoso. A maior formação de sulfatos em solução comprovou sua maior efetividade.

Análises de cromatografia iônica comprovaram a existência de grande quantidade de sulfatos nas amostras, e o aumento do SO<sub>2</sub> no sistema, pelo aumento da massa de agente de sulfatação, gerou também aumento na concentração dos sulfatos metálicos.

Analisando a influência da massa do agente de sulfatação na recuperação dos metais em solução, se pode concluir que à medida que aumentamos a massa inicialmente a extração de metais tem um grande salto, mas depois de 1,2 g de AS o aumento tem uma diminuição e em alguns casos cessa, sendo desnecessário adicionar maior massa.

Em relação à temperatura de patamar do forno, os maiores valores de metais extraídos em solução foram conseguidos com 550°C, e a explicação recai sobre o fato de que os metais estudados neste trabalho terem uma redução na estabilidade dos sulfatos metálicos em temperaturas superiores a estas e, no caso da prata e cobre, começarem a sofrer processos de decomposição dos sulfatos.

Assim sendo, as condições ótimas da etapa pirometalúrgica para recuperação de metais em solução são 550°C de temperatura do forno, 90 minutos de patamar e 1,2 gramas de enxofre.

No que diz respeito a proporção entre LG/AS, as melhores condições foram obtidas com a proporção de 1:0,4.

Os melhores resultados referentes a etapa hidrometalúrgica foram obtidos em 15 minutos, devido a rápida lixiviação dos metais neste processo, sendo desnecessário o uso de períodos maiores.

As soluções com menor concentração de sólidos/líquidos obtiveram até 10% a mais de metais recuperados em solução, sendo que quanto menor o teor de sólidos em polpa, maior a eficiência no processo.

A análise termogravimétrica e através do microscópio de aquecimento demonstram que a temperatura de deformação, provavelmente devido ao início da decomposição térmica do enxofre, começa entre as temperaturas de 220 a 240°C.

Os melhores resultados referentes a extração de metais com as configurações utilizadas nas duas etapas são de 75% de prata, 68% de cobre, 52% de níquel e 67% de zinco.

O ouro foi o único elemento em que não foi obtida extração, devido ao fato de não ser possível a formação de sulfato solúvel em água.

Os tiosulfatos de sódio e de amônio demonstraram serem eficientes reagentes na extração de ouro nos lodos galvânicos estudados. O tiosulfato de sódio apresentou resultados um pouco melhores neste quesito e apesar de obter um resultado inferior se comparado ao cianeto de potássio, esta diferença foi pequena o que encoraja o uso do tiosulfato por ser bem menos agressivo ao meio ambiente. Devido ao fato dos resíduos terem grande quantidade de metais em sua composição, o rendimento do cianeto fica reduzido na recuperação metálica e se considerarmos sua grande toxicidade, o tiosulfato é uma alternativa viável.

As lixiviações com tiosulfato a temperatura ambiente por 24 horas tiveram resultados inferiores na extração de ouro, devido a problemas no controle de pH e também porque, a temperatura ambiente a eficiência na recuperação metálica é menor.

As análises das lixiviações com tiosulfato de sódio a 60°C por duas horas obtiveram até 78% de ouro recuperado em solução, comprovando efetividade na dissolução deste metal. Conforme observado nos estudos realizados quanto menor a concentração de tiosulfato no lixiviado maiores serão os resultados de recuperação de ouro. No presente trabalho a configuração que obteve melhores resultados foi com 0,5M de tiosulfato de sódio.



A utilização de sulfato de cobre não apresentou ganho real nos resultados finais, sendo considerada desnecessária para efeitos de catalisar as reações, pois o resíduo estudado já tem quantidades de cobre em sua composição.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para aprofundar os estudos relativos aos processos estudados por este trabalho é importante à análise de alguns pontos abaixo propostos:

Avaliar a recuperação de metais em solução em escala industrial, ou seja, aumentando as massas proporcionalmente buscando repetir ou melhorar os resultados obtidos até agora;

Estudar a influência do pH e da temperatura de lixiviação da solução hidrometalúrgica na recuperação de metais;

Aperfeiçoar a lixiviação com tiosulfato, avaliando outros parâmetros de concentração de reagentes e de otimizar o tempo de lixiviação, buscando aumentar a extração de ouro em solução;

Realizar ensaios visando a recuperação dos metais através de eletrólise para desenvolver e observar os parâmetros inerentes a esta etapa;

Analisar os resíduos sólidos e líquidos gerados no processo de sulfatação e lixiviação com tiosulfato, procurando destinação ou tratamento adequado.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. Resíduos Sólidos - Classificação. NBR 10004, 2004a.

ASTM D 2216 – 98. Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass. 1998

ASTM D 3177 – 97. Standard Test Methods for Total Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke. 1997.

ABBRUZZESE, C.; FORNARI, P.; MASSIDA, R.; VEGLIO, F.; UBALDINI, S. **Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy**. Hydrometallurgy. v.39. 265. 1995

ADAMS, M; LIDDELL, K; HOLOHAN, T. **Hydrometallurgical processing of Platreef flotation concentrate**. Minerals Engineering 24 (2011) 545–550.

AJMAL, M.; RAO, R. A.; SIDDIQUI, B. A. **Studies on Removal and Recovery of Cr(VI) from electroplating wastes**. Water Research, v.30, n. 6, p.1478-1482, 1996.

ALTHUDOGAN, H.S e TUMEN, F. **Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulfate**. Hidrometallurgy 44, 261-267, 1997.

ANDREOLA, F.; BARBIERI, L.; BONDIOLI, F.; CANNIO, M.; FERRARI, A.M.; LANCELLOTTI, I. **Synthesis of chromium containing pigments from chromium galvanic sludges**. Journal of Hazardous Materials 156 466–471, (2008).

ARSLAN, C.; ARSLAN, F. **Recovery of Co, Cu and Zn from Cu smelter and converter slags**. Hydrometallurgy 67, 1-7. 2002.

AYLMORE, M.G.; MUIR, D.M. **Thiosulfate leaching of gold- a review**. Minerals Engineering, Vol. 14, No. 2, pp. 135-174, 2001.

BASEGIO, T.M.; BERUTTI, F.; BERNARDES, A. M.; 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. Volume 22, Issue 13, Pages 2251–2259, December 2002.

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 da indústria galvânica**. SENAI, 62p. 2000.

BISWAS, K. e DAVENPORT, W. G., **Extrative metallurgy of copper**. second ed. Pergamon Press, p. 1980.

BLOCK-BOLTEN, A.; TORMA, A. E, **Thiosulfate leaching of gold from sulfide wastes**. Metallwissenschaft+technik, 40, 687-689, 1986.

BORGO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2005.

BURKIN, A.R., **Chemical hydrometallurgy: Theory and principles**. Imperial College Press, 414p. 2001.

BUZAEVA, M.V.; ZAVAL'TSEVA, O. A.; DAVYDOVA, O. A.; DUBROVINA, V. V.; KLIMOV, E. S. **Extraction of Heavy Metals from Galvanic Sludges**. Russian Journal of Applied Chemistry, 2011, Vol. 84, No. 4, pp. 727–729.

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Bijutérias**. 54 p, São Paulo, 2005. Disponível em : <<http://www.cetesb.sp.gov.br>>

CHMIELEWSKI, A. G; URBANSKI, T. S; MIGDAL, W. **Separation technologies for metals recovery from industrial wastes**. Hydrometallurgy, v.45, n.3, p.333-344, julho 1997.

CHOU, I. C.; KUO, Y. M.; LIN, C.; WANG, J. W.; WANG, C. T.; CHIEN, G. P. C. **Electroplating sludge metal recovering with vitrification using mineral powder additive**. Resources, Conservation and Recycling 58 (2012) 45– 49.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ, 2001.

DIN 51730 - **Determination of fusibility of fuel ash** (1998). Disponível em <http://www.din.de/cmd?level=tpl-home&contextid=din&languageid=en>.

EL-NADI, Y; EL-HEFNY, N. **Removal of iron from Cr-electroplating solution by extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene.** Chemical Engineering and Processing 49 (2010) 159–164.

EPA 3052 - Microwave assisted acid digestion of siliceous and organically based matrices. Disponível em:

<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/3052.pdf> .

ESPINOSA, D. C. R; TENÓRIO, J. A. S. **Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process.** Resources, Conservation and Recycling, v.31,p.71-82, 2000.

ESTEVES, D.; HAJJAJI, W.; Seabra, M.P.; Labrincha. J.A. **Use of industrial wastes in the formulation of olivine green pigments.** Journal of the European Ceramic Society 30 3079–3085, (2010).

FACT WEB PROGRAMS, Predom-web.  
<http://www.crct.polymtl.ca/predomweb.php?lang=>, acessado em 21/ 08 2014.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: chemistry enviromental impact and health effects.** 7 ed. Oxford: Pergamom Press, 1990.

FENG, D; VAN DEVENTEN, J.S.J. **The effects of sulfur species on thiosulphate leaching of gold.** Mineral engineering. 273-281. 2007.

FERREIRA, D. M., CASTANHO, S. R. H. M. (2001) **Incorporação de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001 Florianópolis. Anais... São Paulo: 2001.

FIRJAN. Federação das Indústrias do Rio de Janeiro. **Guia para coleta seletiva de pilhas e baterias.** Rio de Janeiro, 2000.

FIRJAN. Federação das Indústrias do Rio de Janeiro. **Bolsa de resíduos.** Disponível em: [www.firjan.org.br/](http://www.firjan.org.br/). Acesso em 19/11/2014.

FURTADO, M. R. **Tratamento de superfície.** Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 416, jun. 2003.

GARCIA .I.; DORRONSORO .C. **Contaminación del suelo**. Curso: Tecnologia de Suelos. Tema 15, 2002. Disponível em: <http://edafologia.ugr.es/conta/Tema15>. Acesso em 24/9/2014.

GOYER, R.A. - **Toxic effects of metal**. In; Klaaser et al., Doull J. Ed. *Casaret and Doulls Toxicology*. 3rd edition. New York: MacMillan Publishing Company. 1986

HAGNI, A. M.; HAGNI, R. D.; TAYLOR, P. R. **Process mineralogy of roasted pyrite and arsenopyrite**. JOM, April 1992, Volume 44, Issue 4, pp 36-38

HAYES, P.C. **Process principles in mineral and material products**. Hayes publishing, 730p. 1993.

HISKEY, J.B.; ALTURY, V.B. **Dissolution chemistry of gold and silver in different lixiviants**. Mineral Processing and Extrative Metallurgy Review. 4,95. (1988).

HU, J.; GONG, Q. **Substitute sulfate for sulfite in extraction of gold for thiosulphate solution**. Hydrometallurgy, Vol. 60, Issue 1, pp. 7-16, 1991.

JANDOVA, J; STEFANOVA, T. E; NIEMCZYKOVA, R. **Recovery of Cu concentrates from waste galvanic copper sludges**. Hidrometallurgy 57, 77-84. 2000.

JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. **Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes**. Resources, Conservation and Recycling, v.33, n.1, 2001.

JOHN, V. M. **Reciclagem de resíduos na construção civil: Contribuição para metodologia de pesquisa e desenvolvimento**. São Paulo, 2000. 113p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

KOX, W. M. A.; VLIST, E. V. D. **Thermal treatment of heavy-metal-containing wastes**. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 4, pp. 29 - 38. Pergamon Press Ltd., 1981.

KUO, Y. M. **An alternative approach to recovering valuable metals from zinc phosphating sludge**. Journal of Hazardous Materials 201– 202 (2012) 265– 272.

LABRINCHA, J.A.; MAGALHÃES, J.M.; SILVA, J. E; CASTRO, F. P. **Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-based ceramics.** Journal of hazardous materials., n. 106B, p 139-147, 2004.

LANGE, L. C., SCHWABE W. K. **Estudo dos efeitos da carbonatação acelerada nas propriedades físico-químicas de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento.** CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20º, 1999, Rio de Janeiro. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

LEGG, K. O., et al. **The Replacement of electroplating.** Surface and Coatings Technology, v.81, n.1, 1996.

LI, J.; MILLER, J.D.; WAN, R.Y., **Importance of solution chemistry, Factors that influence the ammonium thiosulfate leaching of gold.** Presented at SME Annual Meeting, Phoenix, Arizona system for precious metals recovery, in Proceedings of XIX,1995.

LI, C; XIE, F; MA, Y; CAI, T; LI, H; HUANG, Z; YUAN, G. **Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching.** Journal of Hazardous Materials v.178, p.823–833, 2010.

LIDDELL, D.M. **Handbook of Non-Ferrous Metallurgy.** Recovery of Metals, vol. 2. McGraw-Hill, New York, p. 1052, 1945.

LIU, Z.; TIAN, W. **Research Status on the Recovery of Heavy Metals from Electroplating Sludge by Wet Method.** School of Chemical & Environmental Science, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001, China. Plating & Finishing, 07- 2012.

LUO, K. Q.; HUANG, Y. L. **Intelligent decision support for waste minimization in electroplating plants.** Engineering Applications of Artificial Intelligence, v.10, n.4, 1997.

MAGALHÃES, J.M.; SILVA, J. E; CASTRO, F. P.; LABRINCHA, J.A. **Cinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix.** Journal of Hazardous Materials B121, 69-78.2005.

MAGOSSI, L., BONACELLA, P. **Poluição das águas.** 2 ed. São Paulo, Editora Moderna, 1991.

MARQUES, L. M. L. **Co-processamento de resíduos industriais em fornos de clínquer: aspectos do desempenho ambiental associados aos metais pesados.** 2000. 122p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis.

MELLO, S. R. H. **Resíduos industriais utilizados na fabricação de vidros.** Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2004.

MENEZES, J.C.S.S. **Produção de Coagulantes Férricos na Mineração de Carvão.** 2009. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

MUIR, D.M. **A review of the selective leaching of gold from oxidised copper–gold ores with ammonia–cyanide and new insights for plant control and operation.** Minerals Engineering 24, 576–582 (2011).

NICKELHÜTTE, Nickelhütte Aue. [http://www.nickehuetten-aue.de/index\\_fs\\_eng.html](http://www.nickehuetten-aue.de/index_fs_eng.html), acessado em 09/04/2014.

NOGUEIRA, L. S. **Plano de prevenção de riscos ambientais (PGRA) para empresas de galvanoplastia.** 2008. 32 p. Monografia (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Católica de Goiás, Goiânia, 2008.

PARK, B. **Metals recycling from wastes sludges by ammoniacal leaching followed by solvent extraction.** EPA 68D01033 EPA 68D01033. U.S. Environmental Protection Agency. National Center for Environmental Research. Butte, Montana, 2001.



PEDRAZA, A.M.; VILLEGAS, I.; FREUND, P.L. **Electro-oxidation of ion thiosulfate in gold: study by means of cyclic voltammetry and auger electron spectroscopy.** J. Electroanal, Chem. 250 (2), 443 – 449, 1988.

PODOL'SKAYA, Z; BUZAEVA, V. M. V; KLIMOV, E. S. **Adsorption of Heavy Metal Ions on Galvanic Sludges and Disposal of the Sludges in Soil.** Russian Journal of Applied Chemistry, 2011, Vol. 84, N°1, pp. 40–43.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Evento de Extensão, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2002. Disponível em: <http://www.gea.ufpr.br/arquivos/lea/material/Tratamento%20de%20Efluentes.pdf>

RAK, Z. S.; MALOLEPSZY, J.; DZIÓS, Z. **Utilization of Chromium Wastes in the Ceramics Industry.** Tile & Brick, v.7, n.3 ,p.159-160, 1991.

RAO, R. A.; AJMAL M. **Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating.** Wastes. Water Research, v. 30, n.6, 1996.

ROSSINI, G. **Emprego da sulfatação na recuperação de metais de lodos galvânicos.** Dissertação de Mestrado pela UFRGS. 84p. 2006.

ROSSINI, G.; BERNARDES, A.M. **Galvanic sludge metals recovery by pyrometallurgical and hydrometallurgical treatment.** Journal of Hazardous Materials 131, 210–216 (2006).

SANTOS, A. C. S.; COSTA, H. M.; RAMOS. V. D. **Efeito de um Resíduo do Processo de Galvanoplastia sobre a Vulcanização da Borracha Natural (NR).** Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, n° 3, p. 255-261, 2009

SCHELLE, G. **Manual de procedimentos para utilização de tecnologia limpa na indústria galvânica.** Curitiba: Citpar-Sidee, 1998. Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. Convênio GTZ, Agência Brasileira de Cooperação.

SCHNEIDER, V.E.; BETTIN, F.; PARISE JÚNIOR, F. **Situação das indústrias galvânicas na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes,** Trabalho apresentado no

XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre. 2000.

SCHNEIDER, V.E.; COSTA, A. R.; MUNIZ, L. A. R.; BEAL, L. L.; PANAROTTO, V.T. **Diagnostico de resíduos industriais perigosos no município de Caxias do Sul – Fase II: caracterização de resíduos galvânicos e de pintura industrial com vistas à valorização e à recuperação.** Instituto de saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, 2001.

SERRA, V.; GROSSI, M.; PIMENTEL, V. **Lixão, aterro controlado e aterro sanitário.** Dpto de Química e Bioquímica UNESP. Botucatu SP., Brasil, 1998. Disponível em: URL:[www.laser.com.br/IBB/lixo/aterro/html](http://www.laser.com.br/IBB/lixo/aterro/html).

SETHU, V.S.; AZIZ, A.R.; AROUA, M.K. **Recovery and reutilisation of copper from metal hydroxide sludges. – Clean Techn.** Environ. Policy, 10: 131 – 136, Berlin, Heidelberg (2008).

SILVA, A. C., CASTANHO, S.E.H.M. **Silicato glasses obtained from fine silica powder modified with galvanic waste addition.** Journal of Non-Crystalline Solids 348, 211–217, 2004.

SILVA, J.E.; SOARES, D.; PAIVA, A.P.; LABRINCHA, J.A.; CASTRO, F. **Leaching behaviour of a galvanic sludge in sulphuric acid and ammoniacal media.** Journal of Hazardous Materials, B121, 195–202 (2005).

STERNER, O. **Chimistry, health and environment.** Wiley-VCH, 345p, 1999.

STENZEL, R; CARLUB, V. **The new smelting plant of Nickelhütte Aue GmbH,** ERZMETALL 53 (2000).

SULKA, L.B.; PANDA, S.C.; JENA, P.K. **Recovery of cobalt, nickel and copper for converter slags through roasting with ammonium sulphate and sulphuric acid.** Hydrometallurgy 16, 153-165.1986.

TELOEKEN, A. C.; VILLANOVA, D. L.; BASEGIO, T. M.; BERGMANN, C. P. **Utilização de lodo galvânico como matéria-prima em cerâmica vermelha e**

**caracterização dos corpos cerâmicos obtidos quanto a propriedades tecnológicas e a imobilização de metais.** Revista Cerâmica Industrial, 16 (2) Março/Abril, 2011.

TENÓRIO, J.A.S; ESPINOZA, D.C.R; RACT, G.P. **Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker.** Wastes management, n.23, p. 281-285, 2003.

TERMOGLOBAL TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES LTDA. **Artigo técnico: Implantação de sistema de recuperação com reuso de matéria - prima e água em circuito fechado da galvanoplastia com descarte zero de efluentes industriais.** (2006).

TRINDADE, R.B.E.; MONHEMIUS, J.M. **The use of anthraquinone as a catalyst in the cyanide leaching of gold.** Minerals Engineering, 6, June (1993)

TUMEN, F. e BAILEY, N.T. **Recovery of metals from copper smelter slags by roasting with pyrite.** Hydrometallurgy 25, 317-328. 1990.

TUNCUK , A.; STAZI, V.; AKCIL, A.; YAZICI ,E.; DEVECI, H. **Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling.** Minerals Engineering 25 (2012) 28–37.

UNIDO, **How to start manufacturing industries: Recovery of metals from metal sludges.** 1993. Disponível em: [www.unido.org](http://www.unido.org).

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas.** São Paulo: Páginas e Letras. 1999.

VAN ANDERSALE, D.G., **Hydrometallurgy of base metals.** Mcgraw-Hill, 1953.

WANG, M.; WANG, X. **Extraction of molybdenum and nickel from carbonaceous shale by oxidation roasting, sulphation roasting and water leaching.** Hydrometallurgy 102 (2010) 50–54.

WEAST, R. C. **Handbook of chemistry and physics.** CRC Press, p. 1980.

WHITE, H.A. **The solubility of gold on thiosulfates and thiocyanates.** Journal of Chemical, Metallurgical and Mining Society of South Africa, 109 -111, 1905.

WENSVEEN, C.V; NICOL, M.J. **The Kinetics of Copper – catalyzed oxydation of thiosulphate in ammoniacal solution.** Treatment of gold ores, First International Symposium, 44 th Annual Confernce of Metallurgists of CIM, 193 – 207. 2005.

WORLD RESOURCES COMPANY–WRC. <wrc-europe.eu> Acessado em 12/10/2014.

XIA, C; YEN, W.T. **Iron sulfide minerals in thiosulfate-gold leaching: some problems and solutions.** First International Symposium, 44 th Annual Confernce of Metallurgists of CIM, 259 – 278. 2005.

YALI, Z.; XIANJIN, Yu.; XIAOBIN, L. **Zinc recovery from franklinite by sulphation roasting.** Hydrometallurgy 109 (2011) 211–214.

ZHANG, X. **The dissolution of gold colloids in aqueous thiosulphat.** East China University of technology. 320 p. 2008.

ZIVKOVIC, Z. D; MITEVSKA, N.; SAVOVIC, V. **Kinetics and mechanism of the chalcopyrite-pyrite concentrate oxidation process.** Thermochemica Acta 282/283 (1996) 121-130.