

RECICLAGEM DE METAIS DE BASE A PARTIR DE APARAS DA INDÚSTRIA METAL-MECÂNICA

ISABEL GOMES MOURA

Aluna de Graduação de Engenharia Química,

6º período, UFRJ

Período PIBIC/CETEM: Janeiro de 2013 a Julho de 2013,

isabelmoura@hotmail.com

LUIS GONZAGA SANTOS SOBRAL

Orientador, Eng. Químico, PhD.

Lsobral@cetem.gov.br

1. INTRODUÇÃO

Cobre e zinco são recuperados na forma de produtos puros comercializáveis a partir de materiais com teores relativamente elevados, como aparas de latão e cobre metálico (*i.e.*, radiadores danificados de automóveis, aparas de latão etc.) e resíduos oxidados (*i.e.*, pó-de-aciaria) (Ján János VERES, Stefan Jakabsky e Michal Lovás), que contêm teores relativamente elevados em cobre e zinco e teores relativamente baixos em outros elementos não-ferrosos, através de processo de lixiviação amoniacal otimizado (Graham, Savage & Associates). O material de baixo teor é lixiviado com solução aquosa amoniacal (sulfato de amônio ou solução de carbonato de amônio), dissolvendo o cobre e zinco, deixando um resíduo insolúvel. A solução contendo espécies solúveis de cobre e zinco é tratada com um líquido trocador de íons produzindo um refinado contendo um complexo de zinco-amônio em solução, que é relativamente livre de cobre. O líquido trocador de íons é, em seguida, tratado com uma solução aquosa de ácido para formar uma solução eluente contendo cobre e completamente livre de zinco e outros metais. Cobre relativamente puro é recuperado a partir dessa solução eluente; e o refinado é tratado para produzir um sal de zinco bastante puro. A solução amoniacal residual pobre em cobre e o zinco é reciclada para reutilização no processo de lixiviação. Outra abordagem para a recuperação zinco e cobre, a partir de materiais contendo cobre, é a lixiviação desses materiais com uma mistura de ácidos nítrico e sulfúrico, após o qual o cobre dissolvido é reduzido à sua forma metálica por ação de ferro metálico (*i.e.*, é cementado). A solução, contendo sais de ferro e zinco é tratada com ZnO para precipitar ferro, como óxido férrico, que é separado, deixando sulfato de zinco em solução (Robert N. Moore) (M. K. Jai., V. Kumar, R. J. Singh).

Na presente contribuição técnica os parâmetros operacionais que permitiram acelerar a dissolução da apara de latão, gerada no setor industrial metal-mecânico, foram definidos, em escala de bancada, por meio de processos de lixiviações oxidativas que liberam gás cloro no seio da solução. A lixívia contendo espécies iônicas de cobre e zinco é tratada para produzir produtos químicos muito importantes que fornecem micronutrientes utilizados na agricultura, como oxicloreto de cobre $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ e o sulfato de zinco (ZnSO_4).

2. METODOLOGIA

1- Caracterização Tecnológica

A amostra de aparas de latão, como visto na Figura 1, foi homogeneizada e uma fração representativa dessa amostra foi separada para análise química dos elementos de interesse. Na sequência da análise química, a amostra original foi submetida a uma separação magnética para remoção de limalha de ferro. A letra A significa que amostra original, a B a fase magnética e C a fase não magnética.

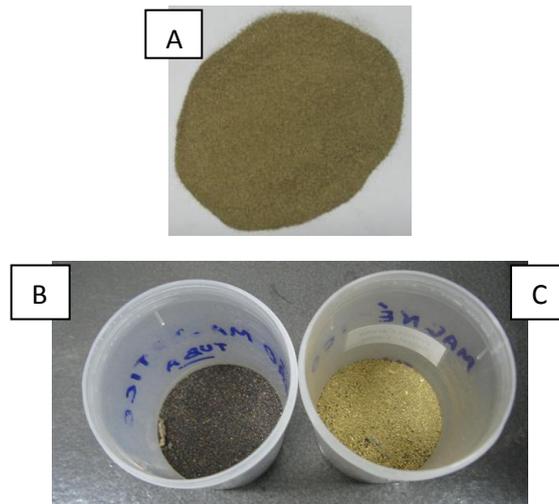


Figura 1 - Aspectos físicos de uma amostra granular de aparas de latão.

Caracterização química e instrumentais foram realizadas por: microscopia eletrônica de varredura com analisador pontual por dispersão de energia (MEV/EDS). O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o LEO S440, equipado com sistema de espectroscopia por dispersão de energia Link ISIS L300 com detector de Sili Pentafet, janela fina ATW II, para uma resolução de 133 eV à 5,9 keV. Todas as análises foram realizadas com 20 kV de tensão de aceleração de elétrons. O equipamento de difração de raios-X foi o Siemens/Brucker - EIXOS D5005, equipado com espelho de Goebel de feixe paralelo de raios X, monocromador de grafite, quando necessário, e detector de estado sólido de NaI. A radiação utilizada foi Cu K α (40 kV/40 mA); velocidade do goniômetro foi 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo. A interpretação foi realizada por comparação com padrões contidos em PDF 02 (ICDD, 1996) em software Brucker Diffrac Plus.

A Figura 2 mostra uma micrografia de MEV/EDS da amostra de aparas de latão.

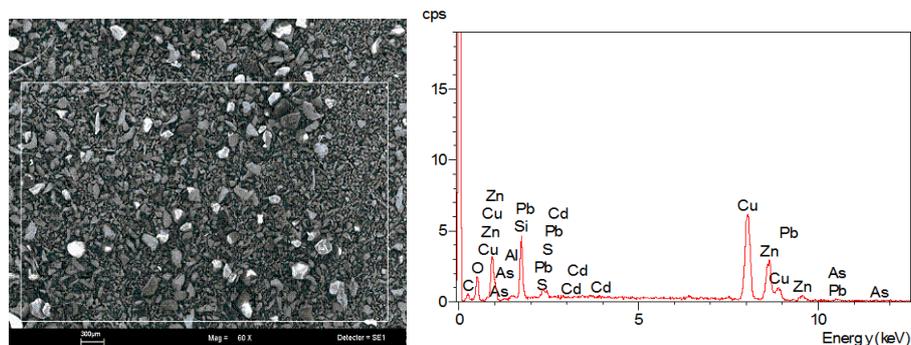


Figura 2- MEV da amostra das aparas de latão e o EDS correspondente.

O teor de cobre e zinco na amostra de aparas de latão foi determinado por espectrometria de absorção atômica após digestão ácida da referida amostra como sendo de 34,1% e 15,1%, respectivamente.

2- Rotas Tecnológicas

As rotas desenvolvidos para o processamento de aparas de latão, fonte de cobre e de zinco, foram as lixiviações ácidas em reator agitado com a adição periódica de agentes oxidantes. A Tabela 1 mostra, brevemente, o meio ácido e o agente oxidante usado em duas rotas propostas, bem como os principais produtos obtidos.

Tabela 1 – Rotas tecnológicas e os respectivos produtos gerados.

Rota	Acid Medium	Agente Oxidante	Produtos
Sulfúrica	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂	Cu(OH) ₂ , Zn(OH) ₂ , ZnO
Clorídrica	HCl	NaClO	3Cu(OH) ₂ .CuCl ₂ , Zn(OH) ₂ , ZnO

2.1- Rota Clorídrica

2.1.1- Lixiviação clorídrica

A rota clorídrica consiste na dissolução das partículas metálicas em solução de ácido clorídrico com adição periódica de hipoclorito de sódio (NaClO), um agente oxidante, que libera gás cloro quando em contato com solução ácida.

Os ensaios foram realizados segundo um delineamento experimental com duas variáveis com três níveis, onde as soluções ácidas utilizadas nos ensaios de dissolução das aparas de bronze em concentrações de 40, 50 e 60% a partir de ácido clorídrico (HCl) 37% v/v (densidade 1,18 g cm⁻³), mantendo uma relação sólido/líquido de 1:4, com adição de hipoclorito de sódio (HClO), a 15% w/v, como agente oxidante (75, 100 e 125ml) diretamente na solução ácida, sob agitação mecânica a 500 rpm com retiradas de alíquotas para análise em 2, 3 e 4 horas de teste. As reações, a seguir, mostram como ocorre a dissolução dessas aparas:



De acordo com as análises químicas as condições experimentais mais favoráveis na dissolução do cobre e do zinco foram 50% v/v HCl e 125 ml e NaClO em quatro horas de ensaio, o que significou uma extração de 99,97% de cobre e de 99,99% de zinco. A Figura 3 mostra as rotas para a recuperação do cobre e zinco.

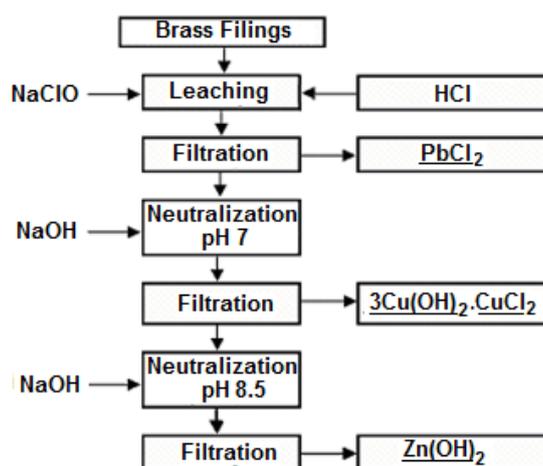


Figura 3- Operações e processos unitários na extração de cobre e zinco de aparas de latão.

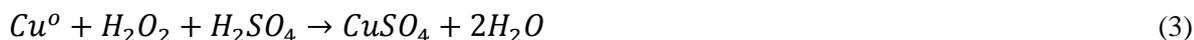
2.2- Rota Sulfúrica

2.2.1 – Lixiviação sulfúrica

Esta rota consiste na dissolução das aparas de latão em ácido sulfúrico com adição periódica de peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Após término da digestão das aparas, a lixívia foi tratada seguindo os mesmos processos

e operações unitárias mostradas na Figura 3 para a produção de produtos químicos de cobre e zinco utilizados como fungicida e micro-nutriente, respectivamente.

As reações, a seguir, mostram como ocorrem as reações de dissolução dos metais de interesse, a partir das aparas de latão, quando em contato com solução de peróxido de hidrogênio em ácido sulfúrico.



A partir a amostra da lixívia, quer da rota clorídrica ou da sulfúrica, oxicloreto de cobre ($3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2$) e hidróxido de cobre ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) foram obtidos, respectivamente, por precipitação na devida faixa de pH (5,5 a 6,5). Nesta faixa de pH o zinco permanece solúvel. No entanto, o pH da solução deve ser elevado para a faixa de 10,5 a 11, adicionando solução de NaOH, como mostrado na reação 5, a fim de precipitar outras impurezas metálicas, permanecendo o zinco solúvel na forma de zincato (ZnO_2^{2-}) de onde pode ser re-precipitado, como $\text{Zn}(\text{OH})_2$, baixando-se o pH até próximo de 7.



A produção de sais inorgânicos de cobre e zinco, a partir de aparas de latão mostrou-se muito atraente.

A lixiviação de aparas de latão com ácido clorídrico, adicionando-se hipoclorito de sódio, mostrou resultados promissores de eficiência de extração dos metais de interesse onde foi possível dissolver 99,9% de cobre e zinco presentes nas aparas de latão durante 4 horas de teste.

No entanto, a lixiviação sulfúrica das aparas de latão, com a adição de peróxido hidrogênio, apresentou uma cinética mais lenta em comparação com a lixiviação com ácido clorídrico utilizando hipoclorito como agente oxidante, fato que serviu como base para a decisão de considerar essa rota no dimensionamento desse processo.

Os sais oxicloreto de cobre e hidróxido de zinco, depois de terem sido analisadas quimicamente, mostraram contaminação metálica que estão de acordo com as especificações da instituição ambiental competente para ser utilizado como fungicida e fonte de micronutrientes, respectivamente.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ján Veres, Stefan Jakabsky and Michal Lovás, Zinc recovery from iron and steel making waste by conventional and microwave assisted leaching, *Acta Montanistica Slovaca*, vol. 16 (2011), issue 3, 185-191.

Maxson L. Stewart, Bremen, Ga., US Patent no. 4,355,009, Oct. 19, 1982.

M. K. Jha., V. Kumar, R. J. Singh, Review of Hydrometallurgical Recovery of Zinc from industrial Wastes, *Resources Conservation and Recycling*, 33(2001), 1-22.

Robert N. Moore, US Patent no. 3933478 A.