

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA**

**Trabalho a ser apresentado no VI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios
e Hidrometalurgia, Rio de Janeiro, setembro de 1979.**

**RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS A PARTIR
DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS**

Edwin Auza Villegas*

*** M.Sc., Ph.D., Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.**

RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS A PARTIR DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

PORTE I : REMOÇÃO DE METAIS A PARTIR DE SOLUÇÕES RESIDUAIS

1. INTRODUÇÃO

Pode-se notar que nos últimos anos, a tecnologia de produção de metais tem voltado sua atenção e esforço ao estudo e implantação de processos de recuperação de materiais a partir de rejeitos e resíduos industriais. O autor deste trabalho acredita que estas transformações quanto à filosofia de produção estão ocorrendo de forma tão rápida e notória devido ao estímulo e influência de dois fatores principais:

1. Os fatos cada dia mais críticos e alarmantes relacionados com a degradação e, até, em alguns casos com o esgotamento dos recursos naturais de nosso planeta.
2. A imperativa necessidade de descontaminação e purificação dos materiais rejeitados e correntes aquosas residuais que poluem e contaminam o ambiente, os lagos, os rios e os solos, ameaçando assim a existência, tanto de vida vegetal, quanto animal na terra.

Tradicionalmente, os processos empregados no processamento de resíduos industriais para a recuperação de metais têm sido quase-sempre de natureza pirometalúrgica. No entanto, recentemente se tem considerado as possibilidades da aplicação de novas e modernas técnicas hidrometalúrgicas para a extração econômica de metais a partir destas fontes secundárias. (1)

2. OBJETIVOS DESTE TRABALHO

Embora a maior parte dos metais pesados existentes em resíduos industriais se encontrem em forma inorgânica, existem evidências de que rejeitos prove

nientes de certas indústrias, principalmente na fabricação de têxteis e tintas, possuem quantidades razoáveis de metais pesados em forma orgânica. Os tratamentos destas duas formas são de natureza diferente, e neste trabalho pretende-se fazer uma revisão da tecnologia existente quanto aos métodos e equipamentos usados para o tratamento de materiais residuais que contêm metais na forma inorgânica.

Este trabalho constitui uma parte de um trabalho integral que envolve um enfoque global do problema de tratamento de resíduos industriais que será dividido da seguinte maneira:

PARTE I : Remoção de metais a partir de soluções residuais

PARTE II : Tratamento de resíduos sólidos por vias hidrometalúrgicas

PARTE III : Processamento de resíduos sólidos por vias pirometalúrgicas

PARTE IV : Regeneração industrial de ácidos inorgânicos.

Nesta primeira parte será abordada a aplicação de processos e metodologia hidrometalúrgica tal como é utilizada na prática industrial atual dentro do contexto das inovações mais recentes.

Além disto, este trabalho visa orientar o leitor na direção de possíveis perspectivas com respeito a projetos de pesquisa e determinação de variáveis e parâmetros de laboratório. de importância nesta área da tecnologia de produção.

3. RELEVÂNCIA

A geração em escala mundial, de resíduos e rejeitos industriais que contêm metais e outros materiais aproveitáveis, vem ocorrendo e aumentando gradativamente desde o começo da existência da tecnologia de produção. Paralelamente, a disponibilidade de minerais que contêm metais com teores economicamente recuperáveis está decrescendo em forma alarmante.

Durante muitos anos a falta de tecnologia apropriada para a recuperação econômica de valores metálicos a partir destas fontes, vem resultando em perdas significativas para companhias e indústrias e na poluição excessiva dos solos e terras nas usinas de produção, ou perto delas, devido exclusivamente à eliminação e disposição de soluções, lamas e outros materiais residuais.

Nos países que não gozam de auto-abastecimento de metais não-ferrosos, como no caso de Brasil por exemplo, a acumulação de resíduos industriais com potencial metálico pode afetar drasticamente a economia de produção. Pensa-se que em alguns casos os teores de metal contidos nos rejeitos industriais possam inclusive ser maiores que no próprio minério de baixa lei a partir do qual o metal é inicialmente extraído. Casos típicos são as soluções residuais das usinas de decapagem na indústria siderúrgica, nas indústrias de galvanização e regalanização de peças metálicas e na indústria de pigmentos e tinturas. Como ilustração pode-se indicar que nos E.U. por exp., se estima que 200.000ton. de Zn são perdidos anualmente nos rejeitos de fornos elétricos na indústria siderúrgica (2).

4. RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS

Dentro da classificação geralmente aplicada aos metais de interesse particular no tratamento de soluções residuais industriais, são considerados como metais pesados os seguintes: Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb, Cr, Fe e Ni. Um segundo grupo considerado parte desta categoria é: Sn, Se, Mo, Co, Mn e Al (3).

Os métodos de extração e recuperação de qualquer destes metais a partir de rejeitos industriais variam dependendo da forma e constituição dos resíduos. Quando estes elementos se encontram em forma dissolvida em soluções residuais e águas de lavagem as concentrações muito poucas vezes são maiores que 10 g/l de solução, sendo em muitos casos menores que 1 g/l. As concentrações em resíduos de tipo sólidos e lamas podem ser consideravelmente maiores (até de 20 a 25% do elemento) (2). Embora as técnicas hidrometalúrgicas modernas sejam perfeitamente aplicáveis ao processamento de resíduos industriais sólidos, o principal interesse deste tra

balho é o estudo dos métodos utilizados para recuperação de valores metálicos a partir de soluções residuais, ficando o tratamento de resíduos sólidos para consideração num estudo futuro.

4.1. Métodos de Extração a partir de Soluções Residuais

O método mais comumente usado na remoção de metais pesados em estado inorgânico é a precipitação química. Geralmente os níveis de concentração final atingíveis nas correntes tratadas estão em torno de 0,5 a 1 mg do metal por litro de solução.

Os metais dissolvidos em soluções aquosas precipitam em vários níveis de pH. Isto depende basicamente de fatores tais como o próprio metal, o sal insolúvel formado (por ex. hidróxido, carbonato, sulfeto etc.), e a presença de agentes que formam sais complexos tais como amoníaco, ácido cítrico, ácido tetraacético e alguns outros agentes orgânicos.

A figura 1 mostra as curvas de precipitação teórica para vários metais em forma de hidróxidos.

Aparentemente, pode-se ver que, quando dois ou mais metais pesados se encontram dissolvidos numa mesma solução residual, o pH ótimo de precipitação é diferente para cada íon metálico. Obviamente nestes casos a recuperação de cada íon está relacionada com as possibilidades de precipitação seletiva de um ou mais íons numa faixa relativamente estreita de pH, e o tratamento da solução restante a outros níveis de pH. Na figura 1 por ex. pode-se ver que os íons Fe^{+3} podem ser precipitados seletivamente como hidróxidos a valores de pH entre 3 e 5, os íons Cr^{+3} e Cu^{+2} a $\text{pH} = 5-8$ e os íons Zn^{+2} , Ni^{+2} e Cd^{+2} a $\text{pH} = 8-11$. Dentro do contexto da separação de diferentes íons metálicos contidos em soluções residuais, esta versatilidade nos pHs de precipitação é um fator afortunado em virtude de que a maior parte das soluções residuais na indústria siderúrgica por ex. estão contaminadas com Fe.

A remoção de Fe em soluções aquosas é favorecida cineticamente mediante o borbulhamento de oxigênio no sistema e mediante mecanismo que promovem a oxidação sob pressão. A companhia Sherrit Gordon Mines por ex., utiliza

o processo de oxidação a uma pressão de 20psi de O₂ e 260°F para a purificação de soluções que contêm Cu, Ni e Co, por precipitação inicial de Fe. (4)

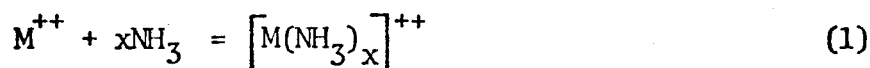
É obvio que durante os estudos da viabilidade dos processos em escala industrial devem ser realizados testes para determinar se existe um pH que pode produzir insolubilidade satisfatória (não necessariamente ótima) para cada um dos íons metálicos presentes nas soluções residuais a serem tratadas.

4.1.1. O uso de agentes formadores de sais complexos

Em determinados casos a recuperação seletiva de alguns íons metálicos pode ser promovida mediante o uso de agentes que causam a formação de sais complexos do metal de interesse.

Alternativamente, para produzir a precipitação dos sais, devem ser usados agentes que modifiquem o pH das soluções a valores nos quais é possível a precipitação desejada.

Para metais tais como Co, Ni, Cu e Zn, o método mais simples utilizado para elevar o pH da solução e causar a simultânea formação de sais complexos, é a adição de amoníaco, o qual promove a formação de aminas do metal em questão. Assim para metais no estado bi-valente a formação de sais complexos se processa segundo a seguinte equação geral:



onde M = metal em consideração

Os sistemas Ni/NH₃, Co/NH₃ e Cu/NH₃ têm sido extensivamente estudados na literatura (5).

4.1.2. A redução gasosa de metais em soluções aquosas

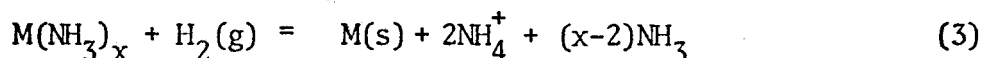
Durante a última década os avanços na tecnologia hidrometalúrgica tem permitido realizar estudos e aplicações em escala industrial, sobre o uso de gases como redutores de sais metálicos contidos em soluções aquosas.

Meddings e Mackiw (8) realizaram extensos estudos sobre os parâmetros físico-químicos que controlam a redução gasosa de espécies metálicas dissolvidas. Neste contexto é de interesse particular o uso de gás hidrogênio como o agente redutor, cuja influência produz a precipitação do elemento seja em estado metálico, ou num estado de oxidação menor.

Ions metálicos tais como Ni^{++} , Cu^{++} e Co^{++} podem ser reduzidos pelo H_2 a 25°C e 1 atm. de pressão segundo a reação geral:



Quando a redução gasosa é feita a partir de soluções amoniacais o processo geralmente requer a presença de núcleos metálicos para catalizar a reação representada pela seguinte equação geral:



Estas reações são de caráter heterogêneo, e, o metal reduzido é depositado sobre a superfície das sementes metálicas pré-existentes.

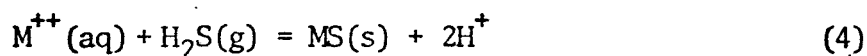
4.1.3. O uso de H_2S como agente precipitante

Os novos desenvolvimentos tecnológicos quanto à produção econômica de gases puros, permitem considerar o potencial envolvido no uso de H_2S como agente na precipitação, separação e concentração de metais contidos em soluções. Os aspectos técnicos do uso hidrometalúrgico de H_2S em grande escala foram discutidos por Simons(6).

A viabilidade industrial do uso de H_2S como precipitador de metais pesados é grandemente favorecida pelo fato de que H_2S de elevada pureza pode ser produzido economicamente em equipamentos modernos a partir de uma reação simples entre vapor de enxofre e hidrogênio.

A eficiência de precipitação de um metal qualquer, M , mediante o uso de H_2S é determinada pela solubilidade de equilíbrio que caracteriza a formação do sulfeto metálico considerando a taxa de aproximação do estado de equilíbrio.

A estequiometria total que representa a precipitação de um íon metálico, M^{++} , em solução, é dada pela reação geral:



A quantidade de íon metálico que permanece em solução no estado de equilíbrio é descrita pelo produto de solubilidade do sulfeto em questão. Esta quantidade é definida como:

$$K_{p.s.} = a_{M^{++}} a_{S^{2-}} \quad (5)$$

onde: a = atividade termodinâmica na solução.

Os valores de $K_{p.s.}$ para alguns sulfetos metálicos importantes dentro do contexto de recuperação de soluções residuais são dados na figura 2. É bastante claro que o conhecimento de $K_{p.s.}$ em função da temperatura é importante e básico para o projeto de sistemas e reatores de precipitação.

Em virtude dos valores extremamente baixos de $K_{p.s.}$ para alguns sulfetos metálicos o tratamento de soluções residuais com H_2S oferece possibilidades grandemente atrativas para a remoção quantitativa de valores metálicos destas soluções. Além disto, observações da figura 2 e outros gráficos similares indicam que, devido à ampla faixa de distribuição dos valo

res de $K_p.s.$ para diferentes sulfetos metálicos, as perspectivas de separação e purificação de soluções aquosas através de sequências de precipitação por sulfetação seletiva são tecnicamente viáveis e cuja praticabilidade deve ser estudada.

4.2. Métodos de Tratamento e Equipamentos

A precipitação química de metais pesados pode ser efetuada utilizando sistemas descontínuos ou intermitentes, e sistemas contínuos.

Os sistemas descontínuos são usados preferentemente quando os volumes de solução a serem processados são pequenos, ou quando as correntes residuais variam constantemente em composição e conteúdo. Isto, naturalmente exige modificações no tratamento as quais são impostas a medida que as características do sistema mudam.

Um sistema descontínuo é usualmente projetado com dois tanques de tratamento (3), cada um dos quais deve ter suficiente capacidade para processar as soluções residuais geradas num determinado período de tempo. (por ex. períodos de 8 ou 16 horas) Quando um tanque está cheio, é ativado um sistema de agitação com o objetivo de homogeneizar a solução- e logo é tomada uma alíquota e analisada para determinar a quantidade de metais contaminantes presentes. As quantidades de agentes químicos a serem adicionadas para causar a precipitação total ou seletiva de metais, são calculadas com base às composições e pH das soluções a serem processadas. Uma vez adicionados os agentes de precipitação, as soluções são novamente agitadas por períodos de tempo que são previamente determinados de acordo com o programa específico de tratamento, e logo a solução é submetida a períodos de sedimentação que variam entre 2 e 4 horas. Novas análises são feitas e se os níveis de precipitação não são satisfatórios, o tratamento é repetido ou então é aplicado um tratamento alternativo. Este sistema de projeto e operação simples é ilustrado na figura 3.

Os sistemas de processamento contínuo são utilizados quando as soluções têm características uniformes e/ou quando os volumes a serem tratados são relativamente grandes (geralmente > 100.000 litros de solução/dia). Um sis

tema típico de tratamento contínuo usa um tanque preliminar de condicionamento onde as soluções são retidas por varias horas com o objetivo de nivelar qualquer flutuação nas características das soluções e promover assim a alimentação de material uniforme no sistema de tratamento primário. O primeiro passo no processamento consiste na adição de soluções ácidas ou alcalinas para ajustar o pH ao nível próprio de precipitação ótima. A faixa de adição química é controlada através de um sensor de pH colocado no tanque de reação o qual ajusta automaticamente a velocidade da bomba de alimentação química. Geralmente são adicionados polímeros para promover maior coagulação. Os tempos de reação estão usualmente na faixa de 15 a 60 minutos. As correntes de solução residual são passadas do tanque de reação para um tanque de floculação onde são tratadas por 15-20 minutos e logo enviadas a um espessador ou clarificador tal como é mostrado na figura 4. As lamas do clarificador podem ser recicladas ao tanque de floculação, enviadas para tratamentos alternativos ou simplesmente são rejeitadas.

4.3. Otimização dos Processos de Precipitação

Para a determinação dos níveis ótimos dos processos de precipitação devem ser executados programas completos de testes em escala de laboratório usando amostras das diversas soluções a serem processadas. Estes testes devem ser utilizados para verificar as faixas de precipitação usando diferentes agentes precipitantes e para obter curvas de precipitação em função da temperatura, pH e pressões parciais dos gases usados para precipitar os diferentes metais presentes. O pH das soluções deve ser variado e ajustado numa faixa adequada de trabalho. É também aconselhável realizar uma pesquisa sobre a influência do uso de polímeros nas taxas de coagulação e precipitação. Outros fatores a serem investigados em laboratório são a influência das velocidades de agitação, tempos requeridos para mistura e sedimentação apropriada das soluções, e faixas de pH e concentração para promover a precipitação isotérmica seletiva de grupos de metais.

5. MÉTODOS ALTERNATIVOS DE TRATAMENTO

Existe ainda um extenso caminho a percorrer com respeito ao estudo da aplicação de métodos alternativos para o tratamento de soluções e rejeitos industriais. Aqui serão mencionados só os principais:

5.1. Remoção de Metais por Cementação

O processo de cementação envolve um fenômeno de substituição metálica que ocorre quando uma solução que contém um íon metálico entra em contato com um metal mais ativo. Este método tem sido amplamente aplicado na remoção de Cu por cementação com Fe (7) e na purificação de soluções que contém impurezas de Cd, Ni e Co por cementação com pó de Zn.

Sucatas de Fe são comumente usadas como agentes de cementação, e o metal menos ativo é precipitado na forma de pó sobre a superfície enquanto o íon Fe entra em solução. O metal mais fraco é usualmente recuperado em forma pura e o Fe em solução pode ser facilmente precipitado por oxidação na forma de hidróxido. Estes processos ocorrem em ambientes ácidos.

5.2. Precipitação Eletroquímica

A recuperação de valores metálicos a partir de soluções pode ser efetuada em alguns casos através da aplicação de eletrólise. Estes processos são baseados no fato de que, quando um potencial elétrico é aplicado a uma solução eletrolítica, ocorre a migração de íons em direção a eletrodos que são carregados com eletricidade oposta com a consequente redução de íons positivos metálicos no eletrodo negativo.

No conhecimento do autor, estes processos não são usados atualmente no tratamento de soluções residuais, presumivelmente devido a dois fatores importantes: (a) desde que as soluções residuais geralmente contêm vários íons metálicos em solução, a contaminação de valores metálicos depositados no cátodo é bem possível devido à precipitação simultânea de impurezas a não ser que seja utilizada uma fase prévia de purificação. Esta última alterna

tiva usualmente não é economicamente justificada devido às baixas concentrações das soluções; (b) em virtude de que a maior parte das soluções residuais são contaminadas com Fe, e devido ao fato de que quantidades excessivas destes íons em solução produzem uma considerável diminuição nas eficiências de corrente das células eletrolíticas, os custos de operação resultam economicamente proibitivos.

5.3. Troca Iônica

Os processos de troca iônica parecem constituir meios efetivos de remoção de metais pesados contidos em correntes residuais. Existem na atualidade, uma variedade de resinas que podem ser aplicadas especificamente para vários metais. Uma vez que as resinas estão saturadas, estas devem ser regeneradas por meio de uma solução ácida ou alcalina com a consequente remoção dos íons metálicos do leito de resinas. A solução regenerante é geralmente menor em volume e de maior concentração que a solução residual em tratamento.

Os processos de troca iônica são particularmente aplicáveis nos casos em que a corrente aquosa, por qualquer razão, não responde a tratamentos mais convencionais, ou em casos em que os valores metálicos podem ser recuperados a partir das soluções regenerantes para a sua posterior re-utilização.

5.4. Extração Solvente

Existem na atualidade vários estudos sobre recuperação de Cu a partir de soluções diluídas por extração solvente. Desafortunadamente nenhum deles têm ainda encontrado aplicação econômica na indústria. Embora estes processos de inter-troca líquido/líquido sejam de relativa simplicidade (presumivelmente de mais fácil uso que resinas sólidas) o elevado custo e a seletividade limitada dos solventes são fatores que tem afetado negativamente o progresso e desenvolvimento destes processos.

5.5. Adsorção em Carbono Ativado

Carbono ativado adsorve facilmente Cr^{+6} , Hg^+ e certos compostos metálicos que se encontram em forma complexa em resíduos provenientes de indústrias de pigmentos e tinturas.

A capacidade adsorvente de um determinado carbono depende do tamanho dos poros, as dimensões moleculares, o pH da solução e as concentrações inicial e final. A capacidade de adsorção geralmente aumenta com o decréscimo de pH e normalmente a eficiência de adsorção aumenta com a concentração.

Para determinar a efetividade do uso de carbono ativado como adsorvente de um metal específico contido numa solução, é necessário o desenvolvimento de isotermas de adsorção, as quais fornecem informações sobre as quantidades de material adsorvido em concentrações específicas. Estes testes devem ser desenvolvidos utilizando diferentes carbonos e em várias concentrações para determinar qual deles fornece o tratamento mais efetivo. Carbono granular é usado de preferência; o seu custo é 2 a 3 vezes maior que carbono em pó, porém ele pode ser regenerado quimicamente e re-usado posteriormente. Carbono em pó é mais econômico, mas seu uso é limitado a um tratamento só. Este material é de difícil manipulação e deve ser removido da corrente aquosa por coagulação ou filtração.

5.6. Osmose Inversa

Osmose inversa compreende um sistema de tratamento que envolve o uso de membranas semi-permeáveis com o objetivo de produzir um material clarificado ou permeado e um concentrado o qual contém os valores metálicos. O sistema opera a pressões até de 600 psi e tem sido utilizado eficientemente na indústria de revestimentos metálicos para a recuperação e re-uso de Ni em soluções de recobrimento de peças metálicas. As aplicações deste processo na recuperação de outros metais estão em fase de estudo e desenvolvimento. O processo basicamente constitui uma técnica de concentração e é particularmente efetiva nos casos em que o concentrado pode ser economicamente re-utilizado.

6. ÁREAS DE TRABALHO FUTURO

Além de estudos de extensão e re-estabelecimento dos processos mencionados, o autor acredita que várias outras avenidas de investigação deveriam ser estudadas nesta interessante área da tecnologia moderna de recuperação de metais. Especial atenção deve ser dada a estudos tais como: (a) as possibilidades de uso de etapas de pré-concentração de soluções residuais; (b) a implantação de recuperação eletromagnética e eletrostática em solução; (c) o uso de ácidos orgânicos como agentes de precipitação e formação de sais complexos; (d) estudo dos parâmetros envolvidos nos processos de precipitação sob pressão, e (e) viabilidade do uso seletivo de outros oxidantes e redutores gasosos tais como CO_2 , Cl_2 , CO e CH_4 .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) D.H.PULLING. "The Recovery of Secondary Copper, its Technology and Economics"; Metals and Materials, Sept.1977.
- (2) A.COCHRAN,L.GEORGE; "Recovery of Metals from a Variety of Industrial Wastes", Rolla Metallurgy Research Center,U.S.Bureau of Mines, Feb.1976.
- (3) K.H.LANOUEITE; "Heavy Metals Removal"; Chemical Engineering Deskbook, Oct.1977.
- (4) V.N.MACKIW e Col. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin; 1964, 57, 1281.
- (5) J.BJERRUM, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solutions"; P.Haase and Son.; Compenhagen 1957.
- (6) C.S.SIMONS, "Hydrogen Sulfide as a Hydrometallurgical Reagent", Cuban-American Nickel Co.; Unit Processes in Hydrometallurgy., AIME 1964, p.592.
- (7) J.S.JACOBI, "The Recovery of Copper from Dilute Process Streams".; Mining Engineering Mag., Sept. 1963 p.56.
- (8) B.MEDDINGS,N.MACKIW. "The gaseous reduction of metals from aqueous solutions". Unit processes in hydrometallurgy,AIME Conference, 1964.

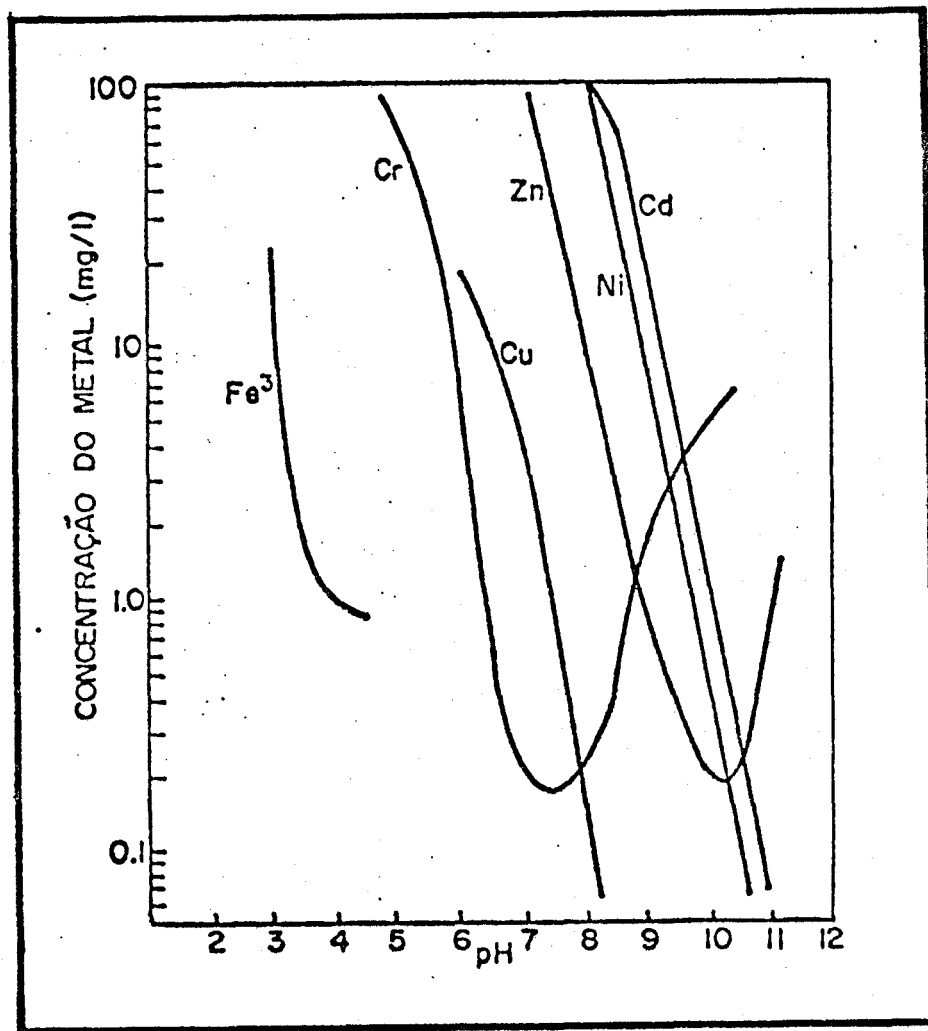


FIG. 1 – CURVAS DE PRECIPITAÇÃO DE HIDRÓXIDOS METÁLICOS

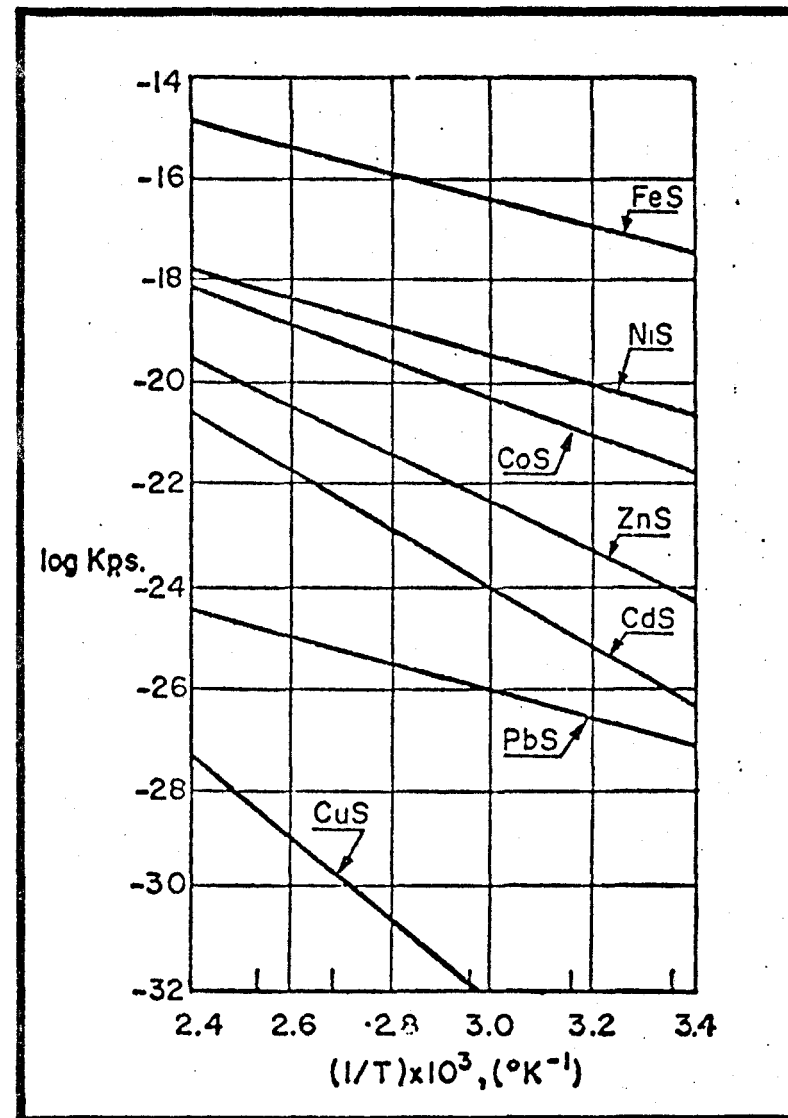


FIG. 2 – PRODUTO DE SOLUBILIDADE PARA SULFETOS DE METAIS PESADOS

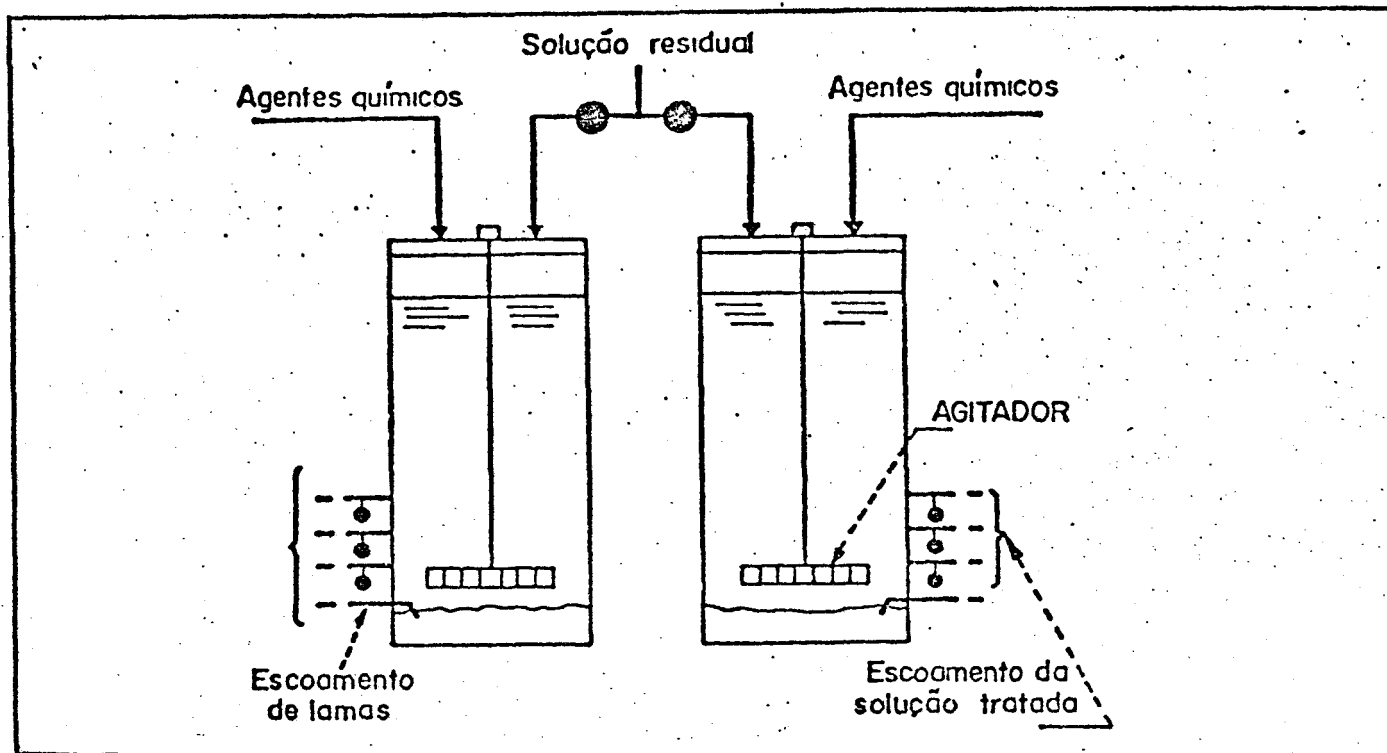


FIG. 3 – SISTEMA DESCONTÍNUO PARA TRATAMENTO DE SOLUÇÕES RESIDUAIS

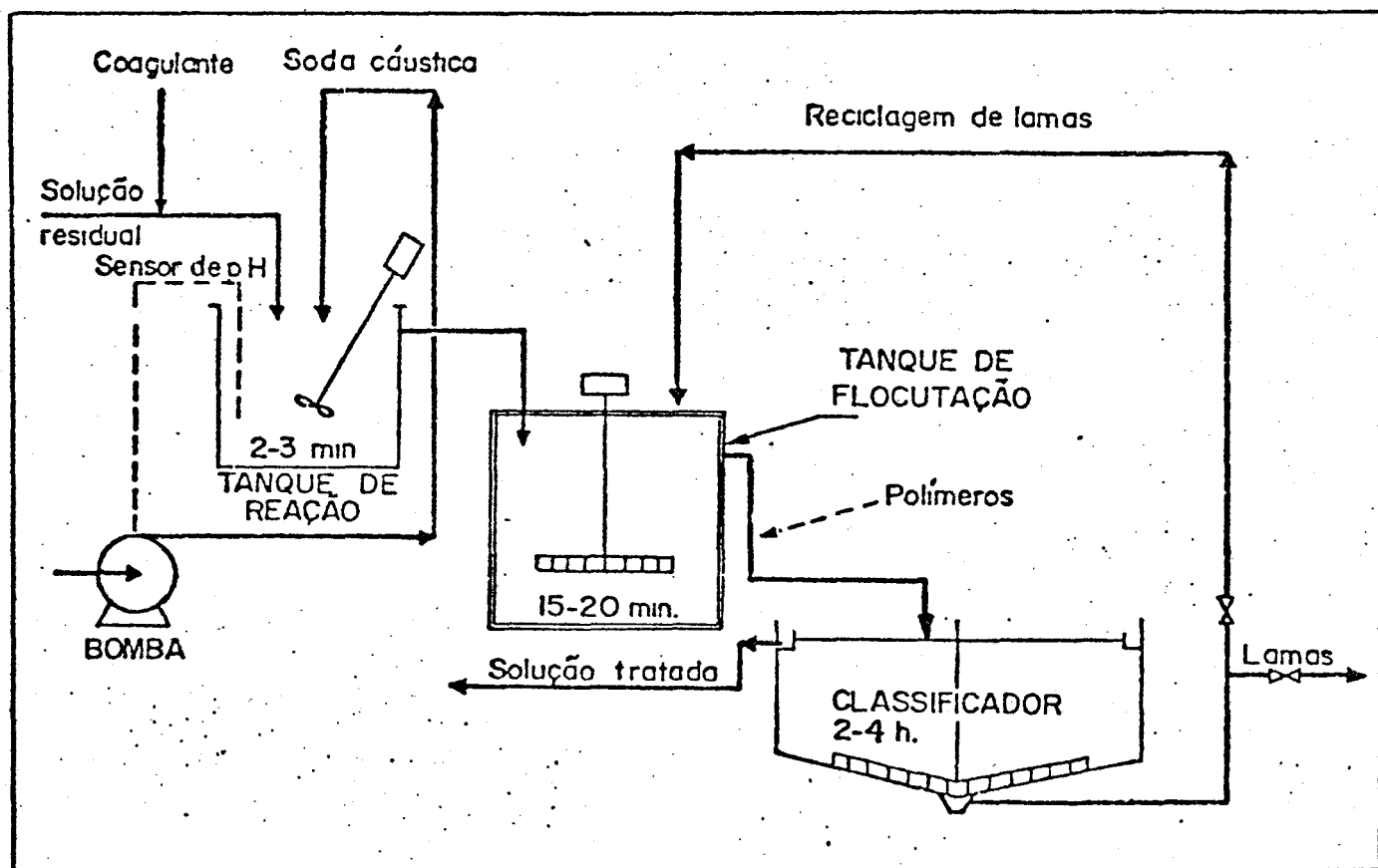


FIG. 4 – PROCESSAMENTO DE SOLUÇÕES RESIDUAIS EM SISTEMAS CONTÍNUOS