

RECUPERAÇÃO DE ZINCO E CÁDMIO DE RESÍDUO INDUSTRIAL POR LIXIVIAÇÃO/CEMENTAÇÃO

Carlos A. Morais¹, Ligiane R. Gouvea¹, T. Takayama Filho², Viviane A. Castro²

(1) Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear - CDTN

Campus da UFMG - Pampulha - 30123-970 - Belo Horizonte - MG - Brasil

E-mail: cmorais@cdtn.br

(2) Companhia Paraibuna de Metais - CPM

Rodovia BR 267 Km 119 Igrejinha - 36091-970 Juiz de Fora - MG - Brasil

E-mail: ttakayama@vmetais.com.br

RESUMO

A produção de zinco metálico a partir do minério sulfetado de zinco é compreendida das etapas de ustulação do concentrado do minério, lixiviação do ustulado, purificação do licor obtido na etapa de lixiviação, eletrolise e fundição. Durante a etapa de lixiviação do ustulado com ácido sulfúrico, além do zinco, outros metais presentes no minério são também lixiviados. Para a obtenção do zinco metálico por eletrolise, o licor sulfúrico contendo este metal deve passar por uma etapa de purificação. Esta purificação é feita por cementação, mediante adição de pó de zinco. Nesta etapa é gerado um resíduo com elevados teores de zinco, cádmio e cobre, contendo ainda chumbo, cobalto e níquel. Neste trabalho, é apresentado o estudo de solubilização seletiva do zinco e cádmio, presentes no resíduo, seguida da separação destes metais por cementação. Utilizou-se como agente lixivante a própria solução sulfúrica, exaurida da etapa de eletrolise do processo de produção do zinco metálico. Depois de otimizadas as variáveis do processo de lixiviação foi obtido um licor contendo 141 g/L Zn, 53 g/L Cd, 0,002 g/L Cu, 0,01 g/L Co e 0,003 g/L Ni, a partir de um resíduo contendo 30% Zn, 26% Cd, 7% Cu, 0,35% Co e 0,32% Ni. A redução de massa do resíduo foi superior a 80%. Nos estudos de cementação investigou-se a influência da temperatura, do tempo de reação, da concentração de zinco na solução de alimentação, do pH da solução de alimentação e do excesso de zinco metálico. Após a otimização destas variáveis, 99,99% do cádmio presente do licor foi recuperado na forma de cádmio metálico. Foi obtido também um filtrado (solução de ZnSO₄) contendo 150 g/L Zn e 0,005 g/L Cd, passível de alimentar a etapa de eletrolise para a obtenção do zinco metálico. O cádmio metálico obtido apresentou uma pureza de 97%.

PALAVRAS-CHAVE: Zinco, Cádmio, Cementação, Resíduos de zinco

1. INTRODUÇÃO

A produção de zinco metálico a partir de concentrados sulfetados de zinco, principalmente da esfalerita, é geralmente conduzido mediante as etapas de ustulação-lixiviação-eletrolise. Na etapa de lixiviação, além do zinco, outros metais presentes no ustulado, como cádmio, cobre, níquel e cobalto, são também lixiviados. A produção de zinco metálico, via eletrolítica exige um eletrólito livre destes contaminantes. Desta forma, antes de alimentar a etapa de eletrolise, o licor sulfúrico, proveniente da etapa de lixiviação passa por uma etapa de purificação para a remoção dos principais contaminantes. Na etapa de purificação do licor, geralmente realizada pela adição de zinco metálico em pó e tartarato de sódio e antimônio, é gerado um resíduo, contendo grande quantidade de Zn, Cd, Cu, além de outros metais, como Pb, Ni, Co, etc. (Pina, *et al.*, 2002).

Os resíduos sólidos oriundos do processamento hidrometalúrgico da indústria do zinco apresentam teores próximos de 30 % de zinco, 20% de cádmio e 5% de cobre. Tais resíduos permanecem estocados a espera de técnicas de extração que sejam tecnologicamente e economicamente viáveis. Teores tão elevados fazem destes sítios de disposição valiosas fontes de metais sendo denominadas fontes secundárias. Segundo Habashi (1997), podem ser citados como fontes secundárias de zinco: poeiras da produção de aço (20 a 30% Zn), licor residual proveniente da eletrolise (25 a 30% Zn), escórias de fornos de chumbo (10 a 15% Zn), resíduos da produção térmica de zinco (8 a 12% Zn), resíduos de planta de galvanização (50 a 80% Zn), catalisadores exauridos (50 a 60% Zn), poeiras de produção de latão (60 a 75% Zn). A principal fonte primária significativa de zinco é o mineral esfalerita, que contém aproximadamente 67% de ZnS (Habashi, 1997).

O reaproveitamento de fontes secundárias, contendo altos teores de zinco, cobre, cádmio, cobalto, entre outros, tem sido conduzido através de técnicas de lixiviação com ácidos, oxidantes, cianeto e amônia. (Ahmed et al. 2000, Jia e Xiao, 1999) e posterior recuperação através das técnicas de extração por solventes, cementação e/ou precipitação (Jha *et al.*, 2001).

O processo eletroquímico de cementação é largamente usado na purificação de soluções de sulfato de zinco. Consiste na redução espontânea de um íon metálico em solução, na presença de um metal mais eletropositivo (Karavasteva, 1998; Jha *et al.*, 2001; Aurousseau *et al.*, 2004).

A reação global de cementação do cádmio pelo zinco metálico em pó é representada pela equação (1).



Os estudos de lixiviação do resíduo foram realizados com a solução sulfúrica, exaurida da etapa de eletrolise do processo de produção do zinco metálico. Nesta etapa, estudou-se a influência da concentração da solução exaurida, o tempo de lixiviação e a porcentagem de sólidos. Nos estudos de cementação, investigou-se a influência das seguintes variáveis de processo: temperatura, tempo de cementação, concentração de zinco na solução de alimentação, pH da solução de alimentação e excesso de zinco metálico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Os estudos de lixiviação foram realizados em batelada, sem controle de temperatura, com a amostra de resíduo úmida (tal qual). Devido a reação exotérmica, a temperatura inicial de lixiviação chegou a valores próximos a 60°C. A otimização desta etapa foi conduzida em béquer de 250 mL, com agitação mecânica. Após definidas as melhores condições de lixiviação do resíduo, utilizou-se um reator de aço inox com capacidade de 10 litros para a produção do licor a ser utilizado nos ensaios de cementação. Os estudos de cementação foram realizados em béquer de 150 mL, utilizando 100 mL do licor sulfúrico obtido na etapa de lixiviação do resíduo, com agitação mecânica e temperatura controlada em banho maria, conforme especificado no experimento.

O resíduo da primeira purificação do licor sulfúrico proveniente da lixiviação do ustulado, a solução exaurida da etapa de eletrolise do processo eletrolítico de produção de zinco metálico e o zinco metálico em pó utilizado nos experimentos de cementação do cádmio, foram fornecidos pela Companhia Paraibuna de Metais – CPM, pertencente ao Grupo Votorantim Metais. A caracterização química do resíduo e da solução exaurida está apresentada na

Tabela 1. A caracterização das amostras foi realizada mediante análise qualitativa por fluorescência de raios-X e análise quantitativa por espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria. O acompanhamento do desenvolvimento do processo foi realizado por espectrofotometria de absorção atômica.

Tabela 1. Caracterização química dos principais constituintes do resíduo da primeira purificação e da solução exaurida.

Espécie/ Amostra	Zn	Cd	Cu	Co	Ni	Fe	Mn	Ca	Mg	Pb	H ₂ O
Resíduo da 1ª Purificação (%)	29,7	25,8	6,9	0,35	0,32	0,09	0,68	0,04	0,30	1,20	28,2
Solução Exaurida da eletrolise (g/L)	47,5	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,010	15,5	0,38	6,36	-	-

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Preparo da amostra

Antecedeu-se a etapa de lixiviação o preparo da amostra. A amostra foi desaglutinada, homogeneizada e quarteada em base úmida para evitar a oxidação dos metais cádmio, cobre, níquel e cobalto. Foram preparadas alíquotas de 50 g para a caracterização e realização dos testes de laboratório para a otimização das variáveis de processo. O restante da amostra foi dividido em alíquotas de dois quilos, que foram armazenadas para a realização dos ensaios de lixiviação em escala maior.

3.2. Lixiviação

Nesta etapa do trabalho, foram investigadas as seguintes variáveis de processo: Teor de sólidos, concentração da solução exaurida e tempo de reação. O estudo da influência do teor de sólidos na solubilização dos metais foi realizado com a solução exaurida tal qual. Nesta etapa, variou-se a porcentagem de sólidos no intervalo entre 10 a 30 % de sólidos, considerando a amostra na base seca. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Fig. 1.

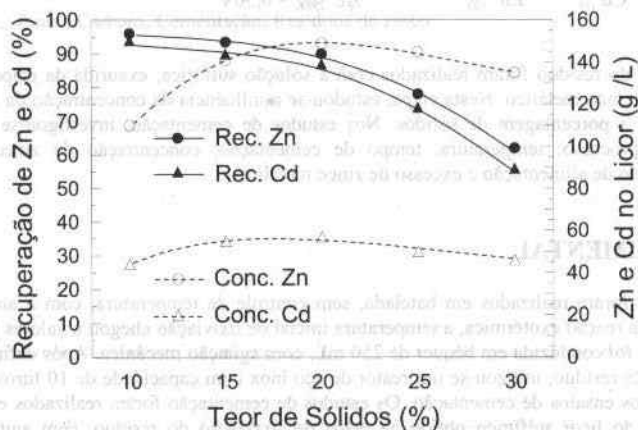


Figura 1: Influência do teor de sólidos na solubilização de Zn e Cd.

A conjugação das variáveis resposta recuperação e concentração dos metais Zn e Cd no licor apontaram um teor de sólidos entre 15% e 20% de sólidos como sendo o mais indicado (Fig. 1). Para 15% de sólidos, foi obtido um rendimento de dissolução de zinco e cádmio de 93% e 90% respectivamente e um licor contendo 141 g/L Zn e 55 g/L Cd, com uma redução de massa da amostra superior a 80%. Para 20% de sólidos, a recuperação de zinco e cádmio foi de 90% e 87% respectivamente. O teor dos metais Cu, Co e Ni no licor ficou abaixo de 0,01 g/L. O aumento no rendimento de solubilização dos metais Zn e Cd mediante aquecimento durante a etapa de lixiviação, acarretou no aumento da dissolução de Cu, Co e Ni, o que, pela rota escolhida, não é de interesse nesta etapa do processo.

Com o intuito de reduzir a dissolução do cádmio, foram realizados experimentos com a solução exaurida diluída. Gouvea e Morais (2005) em estudo de lixiviação de uma amostra de resíduo semelhante, obtiveram uma solubilização seletiva para o zinco, onde o teor de cádmio no licor foi inferior a 0,005 g/L. Os experimentos de lixiviação deste resíduo, realizados com a solução exaurida diluída, indicaram a impossibilidade da dissolução seletiva do zinco. Para a solução exaurida diluída 50% com H₂O, observou-se a solubilização de aproximadamente 10% do cádmio presente na amostra. Nesta condição, a solubilização do zinco reduziu de 93% para 85%, indicando não ser viável investigar soluções mais diluídas. A dissolução do cádmio pode ser atribuída a oxidação deste metal, ocorrida nas etapas que antecederam os experimentos de lixiviação, como coleta da amostra, estocagem, preparo, etc.

Estudos variando o tempo de lixiviação no intervalo de 0,5 a 3 horas indicaram que 1 hora de reação é suficiente para atingir a estabilidade de dissolução dos metais Zn e Cd, sem a dissolução dos demais metais. O aumento do tempo de lixiviação proporcionou um aumento na solubilização de Co e Ni.

Após estabelecidas as melhores condições de lixiviação do resíduo, ou seja: solução exaurida tal qual, 15% de sólidos, temperatura inicial de aproximadamente 60 °C (temperatura de reação) e 1 hora de lixiviação; foi obtido um licor sulfúrico contendo 141 g/L Zn, 53,4 g/L Cd, 0,002 g/L Cu, 0,011 g/L Co, e 0,003 g/L Ni. Nestas condições, a redução de massa do resíduo foi de aproximadamente 80%.

3.3. Cementação

Os experimentos de cementação do cádmio foram realizados com o licor sulfúrico obtido na etapa de lixiviação, cuja caracterização encontra-se apresentada na Tabela II. As variáveis de processo investigadas foram: Temperatura, pH inicial do licor, tempo de reação e excesso de pó de zinco metálico. Quando não especificado, os experimentos foram realizados com o tempo de reação de 2 horas, temperatura de 50°C e 20% de excesso de pó de zinco metálico. Nos ensaios de cementação realizados a partir do licor tal qual ocorreu cristalização do ZnSO₄ após filtração do cádmio metálico. Para evitar este fato, os experimentos de cementação foram realizados com o licor diluído em água, para a concentração de 120 g/L Zn, o que correspondeu a uma diluição de 1,175 vezes.

Tabela II. Caracterização química do licor sulfúrico obtido na etapa de lixiviação do resíduo.

Espécie	Zn	Cd	Cu	Co	Ni	Fe	Mn	Ca	Mg	Pb	pH
Licor da lixiviação (g/L)	141	53,4	0,002	0,011	0,003	0,060	8,30	0,62	6,36	<0,01	2,0

O efeito da temperatura foi investigado desde a temperatura ambiente (22°C) até 50°C. Os resultados obtidos estão apresentados na Fig. 2. Conforme observado, esta variável é de grande importância na cementação do cádmio.

Para temperaturas abaixo de 40°C, embora o rendimento da reação seja superior a 90%, o teor de cádmio em solução é relativamente alto (4,0 g/L para a temperatura de 22°C). Na temperatura de 40°C, o teor de Cd remanescente em solução foi de 0,014 g/L, enquanto para a temperatura de 50°C, este teor foi de 0,005g/L Cd. Os demais experimentos foram realizados na temperatura de 50°C.

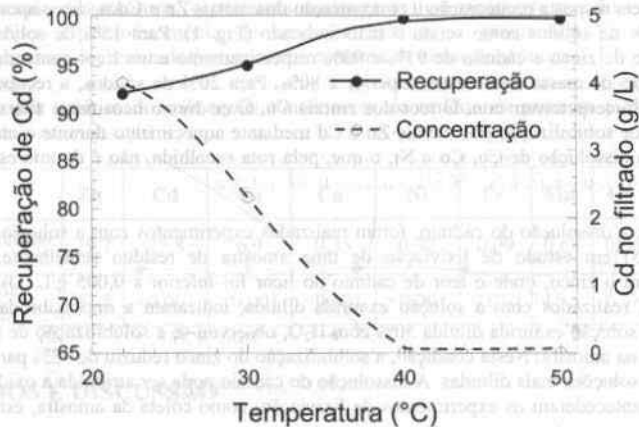


Figura 2: Influência da temperatura na cementação do cádmio.

Ensaios variando o pH inicial do licor no intervalo de 0,5 a 2,5 indicaram que a partir de pH 1,5, praticamente todo o cádmio divalente presente no licor foi convertido para cádmio metálico (Fig. 3). A partir do pH inicial do licor igual a 2,0, (pH de equilíbrio > 4,5) houve formação de um precipitado marrom, amorfo, contendo os metais Zn e Fe, após algum tempo de estocagem do licor (de um dia para outro). Desta forma, o pH ideal do licor que alimenta a etapa de cementação do cádmio é 1,5. Para o pH do licor igual a 1,5, o pH de equilíbrio foi de 1,95. O pH do licor pode ser controlado durante a etapa de lixiviação, através da relação das massas resíduo/ácido,

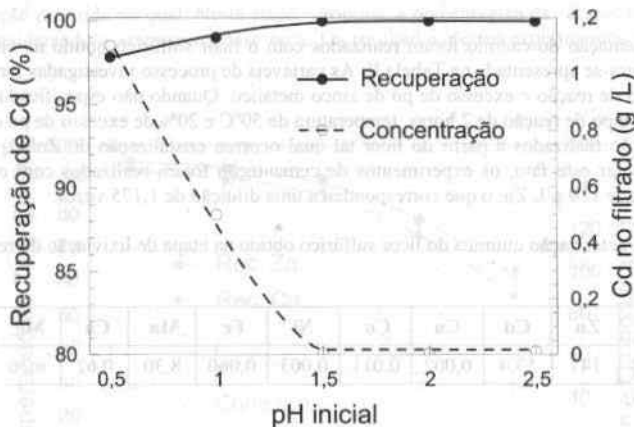


Figura 3: Influência do pH inicial do licor na cementação do cádmio.

Nos ensaios variando o tempo de reação, verificou-se que 2 horas são suficientes para atingir o equilíbrio entre as espécies Cd^{2+} e Cd^0 no licor. Para 1 hora de reação a recuperação de Cd foi de 92%, passando para 97% para 1,5 horas e chegando a 99,99% para 2 horas de reação.

O estudo da influência do excesso de pó de zinco metálico foi realizado no intervalo compreendido entre 0% (estequiométrico) até 20%. Os resultados destes experimentos estão apresentados na Fig. 4. Conforme observado, é necessário um certo excesso de zinco metálico para a completa redução do Cd^{2+} a Cd^0 . Para 5% de excesso de Zn

metálico, o teor de Cd^{2+} em solução foi de 0,06 g/L Cd, enquanto para 10% de excesso este teor de 0,005 g/L Cd e 150 g/L de Zn.

Após a investigação do efeito das variáveis de processo, as condições estabelecidas para a cementação do cádmio a partir do licor sulfúrico estudado foram: concentração de zinco no licor de aproximadamente 120 g/L Zn, pH inicial do licor igual a 1,5, temperatura entre 45 e 50 °C, tempo de reação de 2 horas e 10% de excesso de Zn metálico em pó. Nestas condições foi obtido uma recuperação de Cd de 99,99%, com uma pureza de 97%. O licor sulfúrico após a recuperação do Cd apresentou um teor de 150 g/L Zn, com 0,005 g/L Cd.

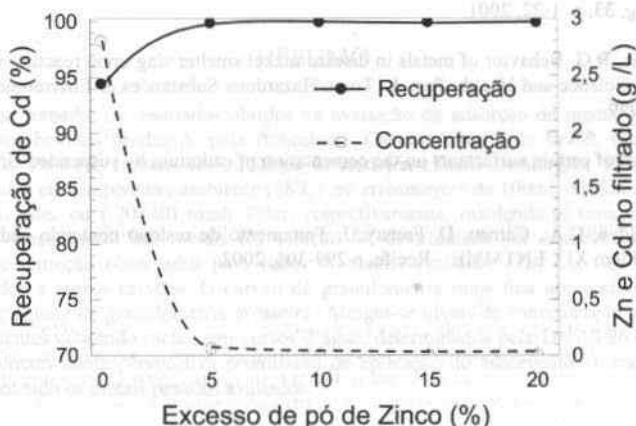


Figura 4: Influência do excesso de zinco em pó na cementação do cádmio.

4. CONCLUSÃO

Os estudos indicaram a viabilidade técnica de recuperação dos metais zinco e cádmio a partir do resíduo da 1ª purificação da solução eletrolítica do processo de obtenção de zinco metálico. Os reagentes utilizados nas etapas de lixiviação do resíduo e cementação do cádmio são gerados na própria unidade de produção do zinco metálico.

Na etapa de lixiviação, a redução da massa do resíduo foi superior a 80%. Foi obtido um licor sulfúrico contendo 141 g/L Zn, 53,4 g/L Cd, 0,002 g/L Cu, 0,011 g/L Co, e 0,003 g/L Ni. Os demais metais presentes no licor são oriundos da solução exaurida, utilizada como agente lixiviante.

Na etapa de cementação do cádmio, realizada mediante adição de pó de zinco metálico, a recuperação do cádmio presente em solução foi superior a 99,9%. Foi obtido uma solução de sulfato de zinco, com teor zinco de 150 g/L Zn e 0,005 g/L Cd, passível de alimentar a etapa de eletrólise para a obtenção do zinco metálico. O cádmio metálico obtido apresentou pureza superior a 97%.

5. AGRADECIMENTOS

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho; aos técnicos do CDTN, que participaram na execução do trabalho, em especial a Eugênio Miranda de Oliveira, Luiz Carlos da Silva, Liliane Pacheco Tavares e ao bolsista Frank Pereira de Andrade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Ahmed, I.B., Gbor, P.K. & Jia, C.Q. Aqueous sulfur dioxide leaching of Cu, Ni, Co, Zn, and Fe from smelter slag in absence of oxygen. Canadian Journal of Chemical Engineering, 78(4), p. 694-703, 2000.

Aurousseau, M. Pham, N.T., Ozil, P. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of cadmium by zinc powder. *Ultrasonics Sonochemistry* 11, p. 23-26, 2004.

Gouvea, L.R., Morais, C.A. Recuperação de zinco e metais associados de resíduos industriais – Estudos de lixiviação, XXI ENTMME – Natal, 2005.

Habashi, F., *Handbook of Extractive Metallurgy*. Wiley-VCH, New York, v. II, p. 641-681, 1997

Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial waste. *Resources Conservation & Recycling*, 33, p. 1-22, 2001.

Jia, C.Q., Xiao, J.Z. & Orr, R.G. Behavior of metals in discard nickel smelter slag upon reacting with sulfuric acid. *Journal of Environmental Science and Health, Part A- Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, v. 34(5), p. 1013-1034, 1999.

Karavasteva, M. The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles, 47, p. 91-98, 1997.

Pina, P.S., Leão, V.A., Silva, C.A., Caman, D. Frenay, J. Tratamento de resíduo contendo cádmio originado da produção de zinco eletrolítico. XIX ENTMME – Recife, p.299-305, 2002.