

# **VALORIZAÇÃO DE LAMAS GALVÂNICAS POR VIA HIDROMETALÚRGICA**

João Eudes da Silva

Dissertação apresentada à Universidade do Minho para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Mecânica, na área do conhecimento da Metalurgia.

Orientadores: Prof. Doutor Fernando Castro (Universidade do Minho)  
Prof. Doutor Delfim Soares (Universidade do Minho)  
Prof. Doutor João Labrincha (Universidade de Aveiro)

Universidade do Minho, 02 de Junho de 2006.

*A Deus, pela presença constante!  
À Jô, minha esposa e ao André, meu filho,  
pelo amor e paciência sem limites!*



## AGRADECIMENTOS

Ao sentar-me para escrever algumas palavras de agradecimento, dei-me conta de como é difícil enumerar todos aqueles a quem devo agradecer. São muitas as pessoas que fazem parte da nossa vida ou que, por ela atravessam, e que acabam por nos ajudar, seja no âmbito profissional, seja no crescimento enquanto pessoas. Procurei não me esquecer de ninguém, muito embora saiba que fatalmente deixarei de citar aqui algumas pessoas que, certamente, passaram pela minha vida, deixaram sua marca e tornaram-se muito importantes prá mim.

Aos orientadores, Prof. Fernando Castro, Prof. Delfim Soares e Prof. Labrincha, uma palavra de profunda gratidão por todo o vosso empenho e dedicação, paciência, inteligência e apurado sentido de responsabilidade no apoio à condução dos trabalhos, na revisão e sugestões oportunas ao longo de toda esta jornada.

À Profa. Ana Paula Paiva (DQB-FCUL), pela generosidade, competência, mas, sobretudo, pela amizade e incansável estímulo.

Ao Prof. Fonseca Almeida (FEUP), pela simpatia e cordialidade, inteligência e experiência na sugestão de caminhos e ideias que muito contribuíram na concretização deste trabalho.

Aos queridos amigos do Laboratório de Metalurgia do DEM-EEUMinho e anexos (CVR, TecMinho, Secretaria do DEM, etc.) pela amizade simples, pura e pelos momentos inesquecíveis de boa disposição, além da valiosa contribuição de toda ordem, em inúmeras situações: Miguel, Leonor, Profa. Cândida, Rosa Silva, Elsa, Rute, Luísa Trigo, Luísa Sequeira, Jorge Araújo, Sr. Casulo, Pablo, José Miguel, José Jorge, Irene, Flora, José Amâncio.

À Dra. Rosilene Quirino, uma grande amiga, responsável pelo sector dos periódicos da Biblioteca da EE-UFMG/Brasil, por sua dedicação, carinho e

permanente auxílio no acesso à bibliografia que não conseguia obter a partir de Portugal.

À Eng.<sup>a</sup> Conceição (DRX do DECV-UAveiro), pela valiosa colaboração na determinação e ajuda na interpretação dos dados relativos à DRX das amostras e pela enorme simpatia com que sempre nos recebeu em seu ambiente de trabalho.

Ao apoio incondicional dos amigos que fiz ao longo desta jornada: Jorge Magalhães, Lúcia Guise, Elsa Teixeira (empresa Vaz Pereira), D. Adelaide (empresa Euromex), D. Assunção (Secretaria EEUMinho) e o marido, Sr. Batista.

À amiga Teresa Rodrigues, pelo encorajamento constante através da sua força espiritual, que traduziu-se numa bênção para a busca diária da serenidade, da auto-confiança e da atitude.

Ao colega da licenciatura e amigo de longa data, Luciano (Prof. do CEFET OP/Brasil), ao casal amigo, Prof. Sérgio (UNESP/Brasil) e esposa, Neusa, à Profa. Ângela do Valle (UFSC/Brasil), à Profa. Silgia (USP/Brasil), compatriotas que muito ajudaram nos momentos menos agradáveis, mas também decisivos e necessários ao crescimento pessoal, com palavras de estímulo e fé.

Às empresas portuguesas do sub-sector dos tratamentos de superfície visitadas, pela paciência e colaboração do seu pessoal nas informações pertinentes prestadas, além da disponibilidade para o fornecimento das amostras.

A todos, dirijo uma palavra de enorme gratidão por terem deixado, vezes sem conta, os vossos afazeres, para me auxiliar e apoiar nesta caminhada. O meu Muito Obrigado! Desejo que sejam felizes ao longo da vossa vida e saibam que podem contar com este amigo hoje e sempre!

# VALORIZAÇÃO DE LAMAS GALVÂNICAS POR VIA HIDROMETALÚRGICA

## RESUMO

As empresas portuguesas do sector metalúrgico e metalomecânico abrangem uma vasta gama de actividades industriais e processos produtivos, sendo normalmente de pequena e média dimensão. Entre os processos, inclui-se o sub-sector dos tratamentos de superfície, que tem sido identificado como um daqueles com maior potencial de impacto em termos de poluição. Isto, devido não tanto ao montante de resíduos produzido, mas principalmente ao carácter de perigosidade da lama, resíduo industrial semi-sólido gerado pelo tratamento físico-químico dos efluentes nas ETAR's, contendo, muitas vezes, concentrações elevadas em metais pesados, cloretos e sulfatos.

Como ainda não há qualquer sistema de tratamento disponível em Portugal, nem tampouco aterros controlados que admitam resíduos industriais desta natureza, neste momento o detentor desse tipo de resíduo paga aos operadores, licenciados na gestão de resíduos industriais, para o seu transporte e deposição em aterros fora do País, o que representa um custo muito significativo, além da perda de materiais potencialmente reutilizáveis.

O presente trabalho apresenta o estudo de uma alternativa, a via hidrometalúrgica, através de processos simples, baratos e ambientalmente aceitáveis, para a valorização deste tipo de resíduo. Deste modo, alguns componentes da lama são transformados em produtos com valor de mercado, de forma a poderem ser oportunamente comercializados como matérias-primas de outros processos. Relativamente à fracção de lama tratada, não valorizada, resultaria num resíduo industrial com mais baixo grau de perigosidade, relativamente ao seu conteúdo em metais pesados. O processo de valorização poderá baixar significativamente o custo de deposição da lama remanescente, ao poder ser admitida em aterros sanitários controlados para resíduo industrial não perigoso, dentro do País.

A primeira fase do trabalho consistiu na recolha de um conjunto de amostras de lama em várias empresas do sector, espalhadas pelo País. As amostras recolhidas foram caracterizadas física e quimicamente, e organizadas em grupos. Dentre os grupos, escolheu-se aquele que continha amostras com maior teor em metais de maior valor económico, e deste grupo, uma amostra foi seleccionada para a realização dos ensaios de valorização.

A lama galvânica seleccionada para o trabalho foi dissolvida satisfatoriamente, através da lixiviação sulfúrica, o que deu origem a um eluato constituído, maioritariamente, por cobre, níquel, zinco, considerados os metais com maior valor económico, mas também por crómio, considerado indesejável no sistema. O eluato foi neutralizado aplicando a própria lama (fresca) como condicionador do seu valor de pH. Com um pH adequado e empregando o pó de zinco como agente precipitante, a etapa de cementação de cobre decorreu com sucesso, obtendo um cimento com pureza apreciável em cobre. Seguiu-se a precipitação de crómio, através da adição de uma suspensão de carbonato de cálcio previamente aquecida a 40°C. O eluato remanescente, já livre de cobre e de crómio, foi submetido à técnica de extracção por solventes, recorrendo-se ao extractante D2EHPA [ácido bis(2-etil-hexil) – fosfórico], que separou, com êxito, o níquel do zinco. Em seguida, ambas as soluções, ricas em sulfato de níquel e sulfato de zinco deram origem, por evaporação, aos referidos sais.

No final, propõe-se um processo hidrometalúrgico integrado de valorização da lama galvânica, constituído por todas as etapas supracitadas, no sentido de se obterem potenciais matérias-primas com valor económico como o cimento de cobre, o precipitado de crómio e sulfatos de níquel e de zinco.

# PLATING SLUDGE VALUE-ADDING BY APPLICATION OF HYDROMETALLURGICAL PROCESSES

## ABSTRACT

Portuguese industries of the metallurgical and mechanical line represent a large range of industrial activities and productive processes in Portugal. In general, they are Small-Medium Enterprises, SMEs. In particular, the plating and surface finishing processes create serious environmental problems, due to the potential hazardous character of the industrial sludge generated in the wastewater treatment by common physicochemical means, mostly consisted of high heavy metals, chlorides and sulphates contents.

Since a collective treatment system for hazardous industrial waste has not been implemented in Portugal, and there is no available landfilling means the only solution is the disposal in special landfills located outside the country. This solution involves enormous costs to the waste producers, and furthermore, as it is obvious, economical value metals are unnecessarily lost. If metals are recovered from this industrial sludge, that problem would be minimized and it would provide for conservation of energy and metal resources.

Taking into account the above considerations, a plating sludge treatment using the hydrometallurgical route is proposed herein. Using simple, cheap and ecofriendly processes, the sludge could be valued if some economical value metals were extracted from it and transformed in commercially pure grade raw materials. At the end, the remaining sludge would be a non hazardous waste, suitable for landfilling in available sites at a much lower cost.

At first, sludge samples were collected in different industries spread out in the country. Their characterisation involved the determination of relevant physical and chemical properties, and then they were grouped according to their typology. Next, one kind was selected to study the hydrometallurgical value-adding process. Different processes were carefully detailed, including leaching, precipitation, separation and concentration, to process the industrial sludge.



The selected industrial sludge was successfully dissolved by applying sulphuric acid leaching, which give rise to a solution consisted mainly of economical value metal such as copper, nickel and zinc, but furthermore, of chromium considered as contaminant in the system. The leaching solution had its pH neutralised by employing the same kind of sludge (fresh one) as conditioner agent. When an adequate pH value was reached, a copper cementation step using zinc dust as a precipitating agent followed, from which a copper cement with an appreciable purity grade was obtained. The resulting solution was subsequently treated with a calcium carbonate suspension, and a selective chromium precipitate was achieved. The remaining solution, free from copper and chromium, was sequentially subject to solvent extraction using D2EHPA in querosene as organic solvent. The chosen extractant successfully promoted the separation of nickel from zinc. In the last step nickel and zinc sulphate salts were produced through the drying of both final solutions, by simulation of an evaporative crystallization process.

In the end, an integrated hydrometallurgical process for the plating sludge valuing is proposed. It would basically be constituted by all the steps previously cited in order to obtain potential raw materials for others processes.

## ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Estrutura de apresentação do trabalho .....	1
1.2. Contribuições do trabalho.....	2
1.3. Enquadramento e relevância do estudo .....	3
1.4. Enquadramento legal .....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	14
2.1. O sector dos tratamentos de superfície em Portugal .....	14
2.2. A lama – uma fonte secundária de metais .....	16
2.3. Processos piro e hidrometalúrgicos – a opção pela via hidrometalúrgica .	17
2.3.1. Etapas de um processo hidrometalúrgico .....	18
2.3.2. Fontes primárias.....	20
2.3.2.1. Processo Caron.....	22
2.3.2.2. Lixiviação Ácida sob Pressão.....	23
2.3.2.3. Operações de lixiviação sob pressão na Austrália .....	23
2.3.2.3.1. Projecto Murrin Murrin .....	24
2.3.2.3.2. Projecto Cawse .....	25
2.3.2.3.3. Projecto Bulong .....	26
2.4. Lixiviação.....	29
2.5. Precipitação.....	30
2.5.1. Precipitação química e hidrólise .....	30
2.5.2. Cristalização .....	36
2.5.2.1. Saturação, supersaturação, solubilidade, supersolubilidade.....	37
2.5.2.2. Nucleação .....	40
2.5.2.3. Crescimento de cristais .....	43
2.5.3. Cementação .....	44
2.5.3.1. Cinética e variáveis cinéticas da cementação .....	45
2.5.3.2. Processos de Cementação utilizando zinco .....	48
2.5.3.3. Aplicação da cementação .....	49
2.6. Extração por solventes .....	51
2.6.1. Conceito .....	51
2.6.2. Equipamentos e método de análise do número de estágios .....	53
2.6.2.1. Método McCabe-Thiele .....	54

2.6.3. Aplicação da técnica em trabalhos recentes .....	58
3. CARACTERIZAÇÃO DAS LAMAS .....	63
3.1. LEVANTAMENTO, RECOLHA, CARACTERIZAÇÃO E AGRUPAMENTO DAS LAMAS .....	63
3.1.1. Procedimento experimental .....	63
3.1.1.1. Levantamento e recolha de amostras .....	63
3.1.1.2. Caracterização das lammas .....	64
3.1.1.2.1. Caracterização química e mineralógica .....	64
3.1.1.2.2. Caracterização física .....	65
3.1.2. Resultados e discussão .....	65
3.1.2.1. Levantamento e recolha de amostras .....	65
3.1.2.2. Caracterização química .....	68
3.1.2.2.1 Caracterização química e agrupamento das lammas .....	68
3.1.2.2.2. Composição mineralógica .....	72
3.1.2.3. Caracterização física .....	76
3.1.2.3.1. Aspecto (coloração) .....	76
3.1.2.3.2. Humidade (H), densidade ( $\rho$ ), granulometria e área superficial específica (AS) .....	76
3.1.2.3.3. Principais características químicas/físicas por grupo(s) de amostras .....	78
3.1.2.3.3.1. Teor total em metais .....	78
3.1.2.3.3.2. Humidade (H) .....	79
3.1.2.3.3.3. Granulometria .....	79
3.1.2.3.3.4. Densidade ( $\rho$ ) .....	79
3.1.2.3.3.5. Área superficial (AS) .....	80
3.1.2.4. Dispersão entre os valores que traduzem as características químicas e físicas .....	81
3.1.3. Resumo dos resultados .....	81
3.2. LAMA GALVÂNICA SELECCIONADA PARA O ESTUDO .....	82
3.2.1. Procedimento experimental .....	83
3.2.1.1. Recolha e caracterização da amostra de lama seleccionada .....	83
3.2.2. Resultados e discussão .....	85
3.2.3. Resumo dos resultados .....	86
4. LIXIVIAÇÃO .....	87

4.2. Procedimento experimental.....	87
4.2.1. Dissolução da lama utilizando água – ensaio preliminar.....	87
4.2.2. Ensaio de lixiviação sulfúrica e amoniacal da lama.....	90
4.3. Resultados e Discussão.....	92
4.3.1. Ensaio de lixiviação sulfúrica e amoniacal da lama.....	92
4.3.2. Lixiviação sulfúrica.....	93
4.3.2.1. Efeito da concentração do ácido sulfúrico.....	93
4.3.2.2. Efeito da razão sólido/líquido (S/L).....	94
4.3.2.3. Selectividade.....	94
4.3.2.4. Tempo de lixiviação.....	95
4.3.3. Lixiviação amoniacal.....	98
4.3.3.1 Efeito do pH.....	98
4.3.3.2 Efeito da concentração dos reagentes.....	99
4.3.3.3 Selectividade.....	99
4.3.3.4 Tempo de lixiviação.....	100
4.4. Avaliação do resíduo resultante da lixiviação sulfúrica da lama.....	103
4.5. Resumo dos resultados.....	107
5. TRATAMENTO DO ELUATO.....	109
5.1. TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO.....	110
5.1.1. NEUTRALIZAÇÃO.....	110
5.1.1.1. Procedimento Experimental.....	110
5.1.1.1.1. Neutralização do eluato com NaOH 2M.....	110
5.1.1.1.2. Neutralização do eluato com lama.....	111
5.1.1.2. Resultados e Discussão.....	112
5.1.1.3. Resumo dos resultados.....	116
5.1.2. CEMENTAÇÃO DE COBRE.....	117
5.1.2.1. Ensaio com soluções sintéticas.....	118
5.1.2.1.1. Efeito dos agentes precipitantes, zinco e ferro, na cementação do cobre.....	118
5.1.2.1.2. Efeito da presença de outros iões metálicos na solução de cementação de cobre.....	122
5.1.2.2. Ensaio com soluções reais.....	124
5.1.2.2.1. Cementação com pó de zinco.....	124
5.1.2.2.1.1. Efeito do pH da solução de cementação.....	124

5.1.2.2.1.2. Efeito do tempo sobre a cementação de cobre .....	128
5.1.2.3. Resumo dos resultados.....	130
5.1.3. PRECIPITAÇÃO DE CRÓMIO .....	130
5.1.3.1. Procedimento experimental.....	131
5.1.3.2. Resultados e discussão.....	132
5.1.3.3. Resumo dos resultados.....	141
5.2. ENSAIO SEQUENCIAL.....	142
5.2.1. Procedimento Experimental .....	143
5.2.1.1. Neutralização inicial.....	143
5.2.1.2. Etapa de neutralização do eluato .....	143
5.2.1.3. Etapa de cementação de cobre.....	144
5.2.1.4. Etapa de precipitação de crómio .....	144
5.2.2. Resultados e discussão.....	146
5.2.3. Resumo dos resultados.....	151
6. EXTRACÇÃO POR SOLVENTES.....	153
6.1. Procedimento Experimental .....	154
6.1.1. Origem das amostras utilizadas .....	154
6.1.2. Origem dos extractantes .....	155
6.1.3. Condições de ensaio .....	155
6.2. Resultados e Discussão.....	156
6.2.1. Primeira experiência.....	156
6.2.2. Segunda experiência.....	157
6.2.3. Terceira experiência.....	158
6.2.4. Modificação do sistema presente na solução de alimentação do processo .....	161
6.2.5. Quarta experiência .....	162
6.2.6. Quinta experiência .....	163
6.3. Resumo dos resultados.....	164
7. CRISTALIZAÇÃO.....	165
7.1. Cristalização de sais de NiSO <sub>4</sub> a partir de uma solução lixiviada e neutralizada.....	166
7.2. Cristalização de sais a partir das soluções resultantes da etapa de extracção por solventes .....	167
7.3. Resumo dos resultados.....	169

8. ESTUDOS DE PRÉ-TRATAMENTO DO CEMENTO DE COBRE E PRECIPITADO DE CRÓMIO VISANDO SUA APLICAÇÃO.....	171
8.1. Cimento de cobre.....	171
8.1.1.Obtenção e caracterização.....	171
8.1.2. Eventual aplicação do cimento de cobre.....	173
8.2. Precipitado de crómio.....	173
8.2.1. Obtenção e caracterização.....	173
8.2.2. Eventual aplicação do precipitado de crómio .....	175
9. FLUXOGRAMA DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO INTEGRADO COM A ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO.....	179
10. CONCLUSÃO.....	189
11. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO .....	194
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	199

## LISTA DE TABELAS

### *Capítulo 1*

Tabela 1.1 – Valores-limite de lixiviação para a admissão de resíduos em aterros, transcritos do Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Janeiro de 2003 [28] .....	12
Tabela 1.2 – Valores-limite, relativos ao teor de parâmetros orgânicos, a que devem satisfazer os resíduos, para a sua admissão nas classes de aterros. Valores transcritos do Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Janeiro de 2003 [28] .....	13

### *Capítulo 2*

Tabela 2.1 – Solubilidades de determinados hidróxidos, sulfuretos e carbonatos metálicos, (pH = 7,0), adaptada de US EPA, 1987, citado por [57] .....	33
Tabela 2.2 – Constante do produto de solubilidade (PS) e valor de solubilidade relativa para determinados precipitados, valores a 25 °C, adaptada de US EPA, 1987, citado por [57] .....	35
Tabela 2.3 – Extractantes orgânicos comerciais e em desenvolvimento para a hidrometalurgia. Adaptado de [45] .....	59

### *Capítulo 3*

Tabela 3.1 – Condições operatórias utilizadas no doseamento dos elementos alumínio, cálcio, cobre, crómio, ferro, níquel e zinco na espectrometria de absorção atómica .....	64
Tabela 3.2 – Tipo de tratamento de superfície, número de empresas visitadas e total de resíduos gerados .....	66
Tabela 3.3 – Grupo 1, composição química das lamas galvânicas ricas em ferro .....	68
Tabela 3.4 – Grupo 2, composição química das lamas resultantes do	

processo típico de zincagem .....	69
Tabela 3.5 – Grupo 3, composição química das lamas resultantes do processo de anodização de alumínio .....	69
Tabela 3.6 – Grupo 4, composição química das lamas resultantes de tratamentos de superfície mistos .....	70
Tabela 3.7 – Grupo 5, composição química das lamas resultantes de processos de cromagem .....	71
Tabela 3.8 – Grupo 6, composição química das lamas resultantes de processos de niquelagem .....	71
Tabela 3.9 – Principais fases cristalinas, detectadas por DRX nas amostras de lama calcinada .....	73
Tabela 3.10 – Características físicas das lamas, agrupadas de acordo com a sua composição química .....	77
Tabela 3.11 – Principais características físicas e químicas por grupo(s) .....	78
Tabela 3.12 – Composição química das dez amostras (% em peso, base seca).....	84
Tabela 3.13 – Principais características físicas, mineralógicas e químicas da lama seleccionada .....	85

#### *Capítulo 4*

Tabela 4.1 – Lixiviação da lama, utilizando água destilada como solvente, realizada em 10 etapas .....	88
Tabela 4.2 – Condições experimentais adoptadas nos diferentes ensaios de lixiviação sulfúrica .....	92
Tabela 4.3 – Condições experimentais adoptadas nos ensaios de lixiviação ammoniacal e valores de pH .....	92
Tabela 4.4 – Efeito das diferentes condições de lixiviação na solubilização dos metais Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn com ácido sulfúrico como solvente .....	93
Tabela 4.5 – Efeito das diferentes condições de lixiviação na solubilização dos metais Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn em meio amoniacal .....	93
Tabela 4.6 – Taxas relativas de dissolução dos elementos metálicos de interesse, calculadas pela razão entre as percentagens de dissolução	



após 1 h e ao fim de 24h de lixiviação .....	97
Tabela 4.7 – Concentração dos elementos metálicos no eluato ao fim de 1h, nos ensaios de lixiviação sulfúrica .....	98
Tabela 4.8 – Composição química do bolo 1 (% em peso) .....	103
Tabela 4.9 – Comparação entre os eluatos 1 e 2, produzidos após a lixiviação da lama original e após a lixiviação do bolo 1, respectivamente....	104
Tabela 4.10 – Composição química do bolo 2 (% em peso) .....	104
Tabela 4.11 – Comparação entre as concentrações obtidas para determinadas espécies contidas nos eluatos dos bolos 1 e 2 e que constam na Decisão 2003/33/CE [28], para as três classes de aterros.....	106

## *Capítulo 5*

Tabela 5.1 – Resumo dos ensaios da etapa de neutralização efectuada com NaOH 2M .....	111
Tabela 5.2 – Resumo dos ensaios da etapa de neutralização efectuada com lama .....	112
Tabela 5.3 – Resultados da análise química para os elementos metálicos de interesse, antes e após neutralização do eluato, efectuada com NaOH 2M .....	113
Tabela 5.4 – Resultados da análise química para os elementos metálicos de interesse, antes e após neutralização do eluato, efectuada com lama	
Tabela 5.5 – Valores da constante do produto de solubilidade dos hidróxidos metálicos de interesse, adaptados de Jackson [112], que, por sua vez, os adaptou de Smith e Martell .....	114
Tabela 5.6 – Valores de pH de equilíbrio, calculados com base na concentração final dos elementos metálicos, para os ensaios de neutralização com NaOH e com lama, e ordem de precipitação mais provável dos metais na forma de hidróxidos .....	115
Tabela 5.7 – Variação de massa dos elementos metálicos de interesse nos ensaios de neutralização com NaOH e com lama, e ordem provável de precipitação dos metais no sistema .....	115
Tabela 5.8 – Identificação da amostra, tempo decorrido, valores de pH	

registados, concentração dos íons metálicos em solução na presença da chapa de zinco e teor dos metais presentes no cimento .....	119
Tabela 5.9 – Identificação da amostra, tempo decorrido, valores de pH registados, concentração dos íons metálicos em solução na presença da chapa de aço e teor dos metais presentes no cimento .....	120
Tabela 5.10 – Resumo das condições experimentais adoptadas, concentração dos elementos metálicos nas soluções após a cementação, e teor dos metais no cimento .....	123
Tabela 5.11 – Valores de pH (inicial e final) da solução, valores de concentração (inicial e final) e teor (no cimento) dos elementos metálicos de interesse para o estudo do efeito do pH de cementação .....	125
Tabela 5.12 – Análise química da amostra do cimento em duas zonas específicas, Z1 e Z2 .....	126
Tabela 5.13 – Condições experimentais testadas para a verificação do efeito do tempo na cementação do cobre .....	128
Tabela 5.14 – Evolução da concentração dos elementos de interesse no eluato e no cimento com o tempo de cementação .....	129
Tabela 5.15 – Concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos metálicos presentes em solução, em cada gama de pH, para as condições experimentais testadas	132
Tabela 5.16 – Massa do precipitado, percentagem e massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtido para cada gama de pH e ambos os agentes precipitantes testados .....	133
Tabela 5.17 – Concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos metálicos presentes no eluato, em cada gama de pH, para as condições experimentais testadas ...	136
Tabela 5.18 – Massa do precipitado, percentagem e massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtido para cada condição experimental testada .....	138
Tabela 5.19 – Consumo de $\text{CaCO}_3$ , para cada gama de pH e consumo total em cada ensaio .....	139
Tabela 5.20 – Condições experimentais testadas para os ensaios sequenciais ES1 e ES2 .....	145
Tabela 5.21 – Resultados obtidos nos ensaios sequenciais .....	147
Tabela 5.22 – Concentração (obtida via espectrometria de absorção	

atômica) e massa correspondente dos elementos de interesse presentes nos eluatos, antes e após cada etapa das sequências ES1 e ES2 .....	148
Tabela 5.23 – Variação da massa (calculada a partir da concentração dos elementos metálicos de interesse presentes no eluato), antes e após as etapas de cementação e precipitação de crómio .....	149
Tabela 5.24 – Composição química aproximada dos precipitados (% em peso), após neutralização do eluato, cementação de cobre e precipitação de crómio, para os ensaios sequenciais, ES1 e ES2 .....	149

## Capítulo 6

Tabela 6.1 – pH inicial da solução e concentração dos iões metálicos de interesse das amostras utilizadas na alimentação dos ensaios de extracção por solventes .....	155
Tabela 6.2 – Condições da 2ª experiência e correspondente percentagem de extracção dos diferentes iões metálicos .....	157
Tabela 6.3 – Percentagens de extracção dos iões metálicos de interesse com Cyanex 272 e D2EHPA, antes e após ajuste do pH, durante a 3ª experiência .....	160
Tabela 6.4 – Percentagens de extracção total e reextracção para os iões zinco e níquel, durante a 4ª experiência .....	162
Tabela 6.5 – Percentagem de recuperação dos iões níquel e zinco, por extracção e reextracção a partir das soluções 5a e 5b, durante a 5ª experiência .....	164

## Capítulo 7

Tabela 7.1 – Concentração dos elementos de interesse na solução 1 .....	166
Tabela 7.2 – Composição química (% em peso) dos cristais obtidos a partir da solução 1 após secagem .....	167
Tabela 7.3 – Composição química (% em peso) dos cristais obtidos a partir das soluções 2 e 3, e dos sais comerciais NiSO <sub>4</sub> e ZnSO <sub>4</sub> .....	168

## Capítulo 8

Tabela 8.1 – Condições testadas e percentagem dos metais no cimento, antes e após lavagem ácida .....	172
Tabela 8.2 – Composição química do cimento de cobre (% em peso) .....	172
Tabela 8.3 – Composição química do precipitado de crómio (% em peso) ..	174

## Capítulo 9

Tabela 9.1 – Composição química tipo (% em peso) da lama galvânica e dos bolos gerados após operações de lixiviação sulfúrica .....	181
Tabela 9.2 – Rendimentos obtidos em cada uma das técnicas hidrometalúrgicas .....	182
Tabela 9.3 – Estimativa de concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos de interesse contidos na solução, após a realização de cada etapa do fluxo de processo .....	182
Tabela 9.4 – Estimativa da redução média de volume da solução após a aplicação sucessiva das técnicas hidrometalúrgicas ao longo do fluxo de processo .....	183
Tabela 9.5 – Estimativa de produção, considerando a opção pelo tratamento da lama galvânica .....	186
Tabela 9.6 – Comparação entre a situação actual e a alternativa de tratamento, proposto para a lama galvânica (base = 1,0 t de lama galvânica, seca) .....	187

## LISTA DE FIGURAS

### Capítulo 2

Figura 2.1 – Evolução dos preços de mercado, com valores médios anuais de alguns metais registados nos últimos 16 anos [34,35] .....	17
Figura 2.2 – Etapas básicas de um processo hidrometalúrgico .....	19
Figura 2.3 – Fluxograma do projecto Bulong. Figura adaptada de Lanagan [39] .....	28
Figura 2.4 – Solubilidade para determinados hidróxidos metálicos em função do pH da solução. A zona compreendida entre as rectas corresponde à região de solubilidade. Fonte: Wentz, 1995, citado por [5] .	32
Figura 2.5 – Diagrama de solubilidade-supersolubilidade, adaptado de [59] .....	38
Figura 2.6 – Métodos de criação da supersaturação na cristalização das soluções, adaptada de [59] .....	39
Figura 2.7 – Esquema genérico do processo de extracção por solventes ..	52
Figura 2.8 – Representação esquemática de um circuito em contracorrente .....	55
Figura 2.9 – Representação esquemática de um circuito em contracorrente para dois estágios e representação da isotérmica de equilíbrio e da recta de operação; $x$ é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 1 e $y$ é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 2. Figura adaptada de Ciminelli [37] .....	56
Figura 2.10 – Representação esquemática de um circuito em contracorrente para $n$ estágios e representação da isotérmica de equilíbrio e da recta de operação; $x$ é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 1 e $y$ é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 2. Estágios não ideais. Figura adaptada de Ciminelli [37] .....	57
Figura 2.11 – Isotérmicas de extracção para determinados metais, usando D2EHPA, em função do pH das soluções de sulfatos. Figura adaptada de [93] .....	61

Figura 2.12 – Isotérmicas de extracção para determinados metais usando Cyanex 272. Os resultados referentes ao Cr <sup>3+</sup> foram obtidos por Lanagan e Ibana [95], enquanto os outros são reportados por Rickelton et al. [96]. A Figura foi adaptada de [95] .....	62
--	----

### Capítulo 3

Figura 3.1 – DRX da lama F1, pertencente ao grupo 1 .....	74
Figura 3.2 – DRX da lama Z4, pertencente ao grupo 2 .....	74
Figura 3.3 – DRX da lama A3, pertencente ao grupo 3 .....	74
Figura 3.4 – DRX da lama M13, pertencente ao grupo 4 .....	74
Figura 3.5 – DRX da lama C3, pertencente ao grupo 5 .....	75
Figura 3.6 – DRX da lama N2, pertencente ao grupo 6 .....	75
Figura 3.7 – Exemplos de lamas galvânicas, sendo: (a) lama do processo de anodização de alumínio; (b) lama galvânica rica em níquel e cromo e (c) lama galvânica rica em ferro .....	76
Figura 3.8 – Homogeneização de todo o lote de lama, intercalada por sucessivas subdivisões e retiradas de amostras representativas de todo o lote .....	84
Figura 3.9 – Distribuição granulométrica da lama galvânica, seca, através da curva cumulativa superior, apresentando a percentagem das fracções de lama retidas nas aberturas das malhas dos peneiros .....	85

### Capítulo 4

Figura 4.1 – Evolução da dissolução dos metais durante a lixiviação da lama, realizada em 10 etapas, utilizando água destilada como solvente ...	89
Figura 4.2 – Solubilização dos elementos metálicos em função do tempo de contacto, verificada para os seis ensaios efectuados de lixiviação sulfúrica: (a) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:5 e concentração ácida de 100 g.L <sup>-1</sup> ; (b) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:10 e concentração ácida de 100 g.L <sup>-1</sup> ; (c) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:20 e concentração ácida de 100 g.L <sup>-1</sup> ; (d) Lixiviação sulfúrica com	

razão S/L de 1:5 e concentração ácida de 200 g.L <sup>-1</sup> ; (e) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:10 e concentração ácida de 200 g.L <sup>-1</sup> ; (f) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:20 e concentração ácida de 200 g.L <sup>-1</sup> .....	96
Figura 4.3 – Solubilização dos elementos metálicos, considerando apenas as primeiras 2 h de tempo de contacto, verificada para o ensaio 1 de lixiviação sulfúrica .....	97
Figura 4.4 – Solubilização dos elementos metálicos em função do tempo de contacto, verificada para os seis ensaios efectuados de lixiviação amoniacal: (a) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 0 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (b) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 50 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (c) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 100 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 0 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (d) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 100 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (e) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 150 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 150 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (f) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 200 g.L <sup>-1</sup> de amoníaco e 200 g.L <sup>-1</sup> de carbonato de amónio .....	101

## Capítulo 5

Figura 5.1 – Comportamento dos iões metálicos de interesse com a neutralização do eluato usando lama galvânica .....	115
Figura 5.2 – Evolução do comportamento dos iões metálicos, ao longo do tempo, para os ensaios de cementação de cobre utilizando chapas de zinco .....	120
Figura 5.3 – Evolução do comportamento dos iões metálicos, ao longo do tempo, para os ensaios de cementação do cobre utilizando chapas de aço .....	121
Figura 5.4 – Presença de contaminação do crómio numa amostra de cimento, em duas zonas distintas: a zona Z1 ilustra a presença do cobre	

no cimento, com um elevado grau de pureza em cobre metálico e com uma pequena contaminação de crómio; a zona Z2 apresenta uma zona com elevada contaminação em crómio, o que baixou significativamente o grau de pureza do cobre metálico .....	126
Figura 5.5 – Percentagem acumulada de remoção de metais em função do pH final da solução, para os ensaios com: (a) adição de CaCO <sub>3</sub> 2M a 25°C; (b) adição de CaCO <sub>3</sub> 2M, a 40°C e; (c) adição de CaCO <sub>3</sub> , na forma de pó, a 25°C .....	137
Figura 5.6 – Esquema do Ensaio Sequencial (os itens bolo 1, cimento de cobre, precipitado de crómio, que estão dentro das caixas constituem produtos) .....	142
Figura 5.7 – Comportamento dos elementos metálicos de interesse durante a cementação do cobre com pó de zinco, para os ensaios ES1 e ES2, cujos valores de pH inicial foram 1,2 e 1,8, respectivamente .....	147

## Capítulo 6

Figura 6.1 – Percentagens de extracção dos iões metálicos em função do tempo de contacto entre as fases A/O, na 2ª experiência .....	158
--	-----

## Capítulo 7

Figura 7.1 – Influência da temperatura na solubilidade dos sais sulfatos de níquel e zinco. Figura adaptada de Habashi [38] .....	165
Figura 7.2 – Imagens do sal produzido após cristalização evaporativa da solução 1 (à esquerda) e do sal NiSO <sub>4</sub> comercial (à direita) .....	167
Figura 7.3 – Imagens dos sais obtidos a partir das soluções 2 e 3 (imagens “a” e “b”), e dos sais comerciais, NiSO <sub>4</sub> e ZnSO <sub>4</sub> (imagens “c” e “d”) .....	168

## Capítulo 8

Figura 8.1 – Imagem de uma amostra do cimento de cobre produzida	171
--	-----



por cementação com pó de zinco .....	
Figura 8.2 – Imagem de uma amostra de precipitado de crómio, obtida por precipitação com $\text{CaCO}_3$ .....	174
Figura 8.3 – Imagem, obtida por SEM, de uma amostra de precipitado de crómio .....	174
Figura 8.4 – Difractogramas do precipitado de crómio, seco a 105 °C e calcinado a 1600 °C .....	176

### *Capítulo 9*

Figura 9.1 – Esquema do processo hidrometalúrgico integrado, proposto para o tratamento da lama galvânica .....	180
---	-----

### *Capítulo 11*

Figura 11.1 – Fluxo do processo hidrometalúrgico integrado, à escala piloto, sugerido para o tratamento da lama galvânica. As etapas se apresentam na legenda, em cada etapa, as operações estão numeradas e os códigos, para cada produto obtido (P), estão circulados no esquema	193
--	-----

# 1. INTRODUÇÃO

## *1.1. Estrutura de apresentação do trabalho*

A presente dissertação encontra-se organizada em onze capítulos.

A introdução, que é o presente capítulo, começa por apresentar a estrutura do trabalho e aborda as contribuições, o enquadramento e a relevância do estudo, além do enquadramento legal do tema associado.

No capítulo 2 é feita uma revisão bibliográfica que engloba todos os processos e técnicas utilizadas ao longo do trabalho, com suas características mais importantes.

O capítulo 3 descreve toda a primeira fase do trabalho, desde a visita às empresas de tratamentos de superfície e recolha de amostras, passando por sua caracterização, até à escolha e preparação da lama galvânica a ser tratada.

O capítulo 4 ocupa-se da primeira etapa do processo hidrometalúrgico integrado para o tratamento da lama galvânica, a lixiviação.

O capítulo 5, dividido em duas partes, descreve três dos quatro métodos de precipitação empregues no estudo: neutralização do eluato, cementação do cobre e precipitação do crómio. Na primeira parte, as técnicas foram utilizadas de forma independente, mas, já na segunda parte, elas foram aplicadas de forma sequencial, na busca do melhor tratamento para a solução lixiviada.

O capítulo 6 resume as experiências da etapa de extracção por solventes.

No capítulo 7 é feita a descrição dos ensaios e resultados da cristalização evaporativa, realizada com o objectivo de produzir sulfatos de níquel e de zinco.

No capítulo 8 apontam-se sugestões para possíveis aplicações dos produtos de cimento de cobre e precipitado de crómio, resultantes das etapas de precipitação.

No capítulo 9 é apresentado um fluxograma do processo hidrometalúrgico integrado e um estudo preliminar da viabilidade económica do tratamento de valorização proposto para a lama galvânica.

O capítulo 10 sintetiza as conclusões depreendidas do estudo.

E o capítulo 11 encerra o trabalho apresentando sugestões para trabalho futuro.

### *1.2. Contribuições do trabalho*

Apesar da primeira preocupação preconizada pela gestão de resíduos ser a minimização da produção dos mesmos, através da optimização dos processos produtivos [1], numa altura em que conceitos como sustentabilidade, reengenharia, produção limpa, ecoeficiência, fazem parte do vocabulário corrente da indústria moderna, a verdade é que há muitos casos de processos produtivos em que, mesmo que o produtor venha a investir na concepção e construção de uma nova unidade fabril, determinados resíduos nunca serão extintos. Portanto, a investigação e o desenvolvimento de processos tecnológicos capazes de transformar os resíduos no sentido de reutilizá-los ou reciclá-los, seja em que seguimento for, justifica-se plenamente, é hoje uma realidade e deve crescer ainda mais nos anos vindouros.

De acordo com a Estratégia Nacional de Desenvolvimento Sustentável – ENDS 2005-2015, há uma meta definida em que Portugal se compromete a gerar, até ao ano 2010, menos 20,7% da quantidade de resíduos industriais perigosos que produzia em 2001 [2]. Isso dependerá, evidentemente, de um esforço muito grande por parte do tecido industrial nacional. Por sua parte, pelo que consta no Programa do XVII Governo Constitucional, este também demonstra grande interesse em encontrar uma solução para o problema [3].

Actualmente já há até quem esteja a propor uma redefinição de resíduo e de gestão de resíduos, com conceitos mais próximos da gestão sustentável dos recursos secundários, com uma situação mais transparente da transferência de propriedade (que neste caso são os resíduos produzidos) entre o produtor e quem adquire a propriedade [4].

Acredita-se que este estudo possa contribuir com a abertura de um caminho para a sensibilização dos empresários do sector de tratamento de superfícies, no sentido de dar-lhes a conhecer alternativas credíveis à simples deposição do seu resíduo em aterros sanitários controlados.

A criação de unidades operacionais para a recuperação de metais com valor económico a partir das lamas, ou a incorporação de determinados subprodutos, transformados em matérias-primas, com a sua inserção num circuito produtivo, pode vir a reduzir custos e abrir novas oportunidades de negócio, além de contribuir para a redução do volume de exploração das matérias-primas originais, preservando os recursos naturais, que são limitados. Esta atitude representaria mais um contributo e um passo importante no sentido da estratégia mundial, que é a promoção do desenvolvimento sustentável e que está na ordem do dia: satisfazer as necessidades das gerações presentes sem comprometer a satisfação das gerações futuras.

### *1.3. Enquadramento e relevância do estudo*

Nos vários tratamentos de superfície dos metais (anodização de alumínio, cromagem, niquelagem, zincagem, etc.), são produzidos efluentes contendo elevadas concentrações em elementos metálicos. Do tratamento físico-químico destes efluentes, com o objectivo de purificar e reciclar a água de processo (banhos saturados e águas de lavagem), é gerada a lama galvânica, que é composta, basicamente, por um gel de hidróxidos metálicos [5]. É exactamente a presença de alguns destes metais, por vezes em concentração excessiva, que pode conferir às lamas o carácter de perigosidade, assunto que será detalhado na secção seguinte, sobre o enquadramento legal deste problema.

As características das lamas galvânicas geradas no sub-sector dos tratamentos de superfície dependem da natureza do material a ser tratado (metais ferrosos e não ferrosos, como as ligas de alumínio, etc.) e do processo produtivo. Com efeito, Magalhães [5] verificou a existência de grande variabilidade na composição química das lamas provenientes de diferentes empresas e mesmo dentro de uma mesma empresa.

No âmbito de diferentes trabalhos de investigação anteriormente realizados [5-8] foram efectuados alguns estudos das várias tipologias de resíduos provenientes do sub-sector dos tratamentos de superfície. O objectivo do trabalho era estabelecer um quadro representativo do sub-sector. A partir deste quadro, foram efectuados diversos trabalhos de investigação com objectivo de definir tratamentos específicos de valorização das lamas geradas nos vários processos, respeitando a natureza e a quantidade das mesmas, evitando assim a sua simples deposição em aterros sanitários controlados. No âmbito dos projectos ECOCERAM I, ECOINERT, ECOCERAM II [6-14], foi estudada, com sucesso, a alternativa de inertização de determinados tipos de lama, através da sua incorporação em corpos cerâmicos (tijolos e telhas). Contudo, há certos tipos de lama, que, ao apresentarem determinadas combinações entre elementos metálicos na sua constituição, podem oferecer resistência à imobilização, isto é, os elementos metálicos mais abundantes, presentes nos flocos de resíduo e inseridos na matriz cerâmica, tornam-se solúveis após a cozedura [5,14].

O tipo de resíduos excluído da aplicação supracitada é composto por lamas que, ao conterem elevadas concentrações de metais com valor económico, podem constituir uma fonte secundária desses elementos. Desta forma, a sua recuperação, seja na forma metálica, seja na forma de compostos, é uma via alternativa de tratamento e valorização dessas lamas. As razões apontadas, considerando os factores económicos e ambientais, justificam o estudo de outra alternativa, relativamente à incorporação em cerâmicos, para o tratamento deste tipo lamas.

No presente trabalho é proposta a via hidrometalúrgica, com a adopção de processos simples, “amigos do ambiente” e relativamente baratos, para a recuperação dos elementos metálicos de interesse contidos nas lamas.

Foram objectivos específicos do trabalho:

- 1º. promover a caracterização química e física das lamas galvânicas recolhidas nas empresas do sector de tratamento de superfícies;
- 2º. seleccionar o processo de lixiviação mais adequado à solubilização de determinados elementos existentes na lama galvânica escolhida para o presente estudo;
- 3º. avaliar e aplicar os métodos mais convenientes à separação e recuperação dos elementos metálicos de interesse presentes no eluato produzido na etapa de lixiviação;
- 4º. identificar eventuais aplicações para os produtos obtidos com o tratamento da lama;
- 5º. propor um fluxograma de tratamento da lama.

#### *1.4. Enquadramento legal*

Em Portugal, o Decreto-Lei N.º 488/85, de 25 de Novembro [15], ao delinear uma linha de actuação em matéria de gestão de resíduos, enquadrado na estratégia global da Comunidade Europeia, tomou, como ponto de partida o conhecimento real dos quantitativos de resíduos gerados, sua caracterização, destino final e seus responsáveis, nomeadamente impondo, aos produtores de resíduos, os deveres de organizarem e manterem actualizados, inventários referentes aos resíduos produzidos ou recolhidos, e, de facultarem às entidades competentes, as informações convenientes.

O Decreto-Lei nº 488/85, de 25 de Novembro, definia resíduo tóxico ou perigoso como sendo: “*os resíduos contendo alguma ou algumas substâncias ou produtos que figuram na lista anexa ao presente diploma ou por elas contaminados, em concentrações que representem um risco para a saúde humana ou para o ambiente.*” Mas, na lista de resíduos, tal como figurava no anexo do diploma, eram mencionadas substâncias, como por exemplo, compostos solúveis de cobre, não havendo, no entanto, qualquer referência aos sais de crómio, níquel ou zinco, que representam, geralmente, os principais constituintes das lamas galvânicas [5].

Passados 10 anos, o Decreto-Lei supracitado foi revogado pelo Decreto-Lei nº 310/95, de 20 de Novembro [16], o qual transpôs as Directivas nº 91/156/CEE, de 18 de Março [17], e nº 91/689/CEE, de 12 de Dezembro [18] para a legislação portuguesa. Nesta última Directiva do Conselho, relativa aos resíduos perigosos, e, mais tarde, alterada pela Directiva 94/31/CE do Conselho de 27 de Junho de 1994 [19] que, por sua vez, foi transposta para a legislação portuguesa pela Portaria nº 818/97 de 5 de Setembro [20], já se encontravam estabelecidas normas mais detalhadas e mais completas sobre a gestão dos resíduos perigosos.

Imediatamente após surgir a Portaria nº 818/97 de 5 de Setembro [20], foi publicado o Decreto-Lei nº 239/97, de 9 de Setembro [1], onde foram estabelecidas as regras a que ficava sujeita a gestão de resíduos no território nacional. Este DL passou a ser conhecido por Lei Quadro dos Resíduos, por incluir regras sobre a gestão dos resíduos, concernentes à sua recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação. Houve ainda a preocupação de se criar uma política de resíduos, dentro de uma política do ambiente mais vasta, onde a então nova legislação pudesse imputar ao seu produtor o princípio da responsabilidade pelo destino final dos resíduos.

A Portaria nº 818/97, de 5 de Setembro [20], conforme consta nos termos das alíneas a) e b) do artigo 3º da Lei Quadro dos Resíduos, prevê as substâncias ou objectos que correspondem às definições de resíduos quaisquer e resíduos perigosos, em conformidade com o Catálogo Europeu de Resíduos, aprovado

pela Decisão n.º 94/3/CE, da Comissão, de 20 de Dezembro de 1993, e com a Lista de Resíduos Perigosos, aprovada pela Decisão n.º 94/904/CE, do Conselho, de 22 de Dezembro.

As referidas decisões foram posteriormente revogadas pela Decisão n.º 2000/532/CE, da Comissão, de 3 de Maio [21], alterada pelas Decisões n.ºs 2001/118/CE, da Comissão, de 16 de Janeiro [22], 2001/119/CE, de 22 de Janeiro [23], e 2001/573/CE, do Conselho, de 23 de Julho [24], que adoptou uma nova Lista Europeia de Resíduos e as características de perigo atribuíveis aos resíduos.

O último diploma do Conselho (2001/573/CE) foi transposto para a legislação portuguesa através da Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março [25], incluindo, nos seus anexos, a Lista Europeia de Resíduos (que consta do anexo I) e as catorze características de perigo atribuíveis aos resíduos (que constam do anexo II). Até à presente data, esta é a referência que vigora.

Na Lista Europeia de Resíduos (LER) os resíduos perigosos estão assinalados com um “\*”. As catorze características de perigo atribuíveis aos resíduos, denominadas “frases H”, são as seguintes:

**H1** Explosivos – substâncias e preparações que possam explodir sob o efeito de uma chama ou que sejam mais sensíveis aos choques e aos atritos que o dinitrobenzeno.

**H2** Combustíveis – substâncias e preparações que, em contacto com outras substâncias, nomeadamente inflamáveis, apresentam uma reacção fortemente exotérmica.

**H3.A** Facilmente inflamáveis – substâncias e preparações em estado líquido, cujo ponto de inflamação seja inferior a 21 graus Celsius (incluindo os líquidos extremamente inflamáveis) ou que possam aquecer e inflamar-se ao ar, a uma temperatura normal, sem contributo de energia externa; ou sólidos que possam inflamar-se facilmente por uma breve acção de uma fonte de inflamação e que continuem a arder ou a consumir-se depois de afastada essa fonte; ou gasosos que sejam inflamáveis ao ar, a uma pressão normal, ou que, em contacto com



a água ou o ar húmido, desenvolvam gases facilmente inflamáveis em quantidades perigosas.

**H3.B** Inflamáveis – substâncias e preparações líquidas cujo ponto de inflamação seja igual ou superior a 21 graus Celsius e inferior ou igual a 55 graus Celsius.

**H4** Irritantes – substâncias e preparações não corrosivas que, por contacto imediato, prolongado ou repetido com a pele ou as mucosas, possam provocar uma reacção inflamatória.

**H5** Nocivos – substâncias e preparações cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam ocasionar efeitos de gravidade limitada.

**H6** Tóxicos – substâncias e preparações cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam acarretar riscos graves, agudos ou crónicos e inclusivamente a morte (incluindo as substâncias e preparações muito tóxicas).

**H7** Cancerígenos – substâncias e preparações cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam provocar o cancro ou aumentar a sua frequência.

**H8** Corrosivos – substâncias e preparações que, em contacto com os tecidos vivos, possam exercer uma acção destrutiva sobre estes últimos.

**H9** Infecciosos – matérias que contenham microrganismos viáveis ou suas toxinas, em relação aos quais se saiba ou haja boas razões para crer que causam doenças no homem ou noutros organismos vivos.

**H10** Teratogénicos – substâncias e preparações cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam induzir deformações congénitas não hereditárias ou aumentar a respectiva frequência.

**H11** Mutagénicos – substâncias e preparações cuja inalação, ingestão ou penetração cutânea possam provocar defeitos genéticos hereditários ou aumentar a respectiva frequência.

**H12** Substâncias e preparados que, em contacto com a água, o ar ou um ácido, libertem gases tóxicos ou muito tóxicos.

**H13** Substâncias susceptíveis de, após eliminação, darem origem, por qualquer meio, a uma outra substância, por exemplo, um produto de lixiviação que possua uma das características atrás enumeradas.

**H14** Ecotóxicos – substâncias e preparações que apresentem ou possam apresentar riscos imediatos ou diferidos para um ou vários sectores do ambiente.

De acordo com o nº 5 do capítulo 3º da Portaria nº 209/2004, de 3 de Março [25], se um resíduo for identificado como perigoso, mediante uma referência específica ou geral a substâncias perigosas, o resíduo só será considerado efectivamente perigoso se essas substâncias estiverem presentes em concentrações (percentagem ponderal) suficientes para que o resíduo apresente uma ou mais das características indicadas nas “frases H”, e, no que respeita aos pontos H3 a H8, H10 e H11, uma ou mais das seguintes propriedades (nº 2 do capítulo 3º da referida Portaria):

- ponto de inflamação  $\leq 55$  °C,
- uma ou mais substâncias classificadas como muito tóxicas numa concentração total  $\geq 0,1\%$ ,
- uma ou mais substâncias classificadas como tóxicas numa concentração total  $\geq 3\%$ ,
- uma ou mais substâncias classificadas como nocivas numa concentração total  $\geq 25\%$ ,
- uma ou mais substâncias corrosivas (que possam causar queimaduras graves) numa concentração total  $\geq 1\%$ ,
- uma ou mais substâncias corrosivas (que possam causar queimaduras) numa concentração total  $\geq 5\%$ ,
- uma ou mais substâncias irritantes (que possam causar lesões oculares graves) numa concentração total  $\geq 10\%$ ,
- uma ou mais substâncias irritantes para os olhos, vias respiratórias e pele numa concentração total  $\geq 20\%$ ,
- uma ou mais substâncias reconhecidas como cancerígenas das categorias 1 e 2 numa concentração total  $\geq 0,1\%$ ,
- uma ou mais substâncias reconhecidas como cancerígenas da categoria 3 numa concentração total  $\geq 1\%$ ,
- uma substância tóxica para a reprodução das categorias 1 ou 2, que podem causar infertilidade e danos em embriões, numa concentração  $\geq 0,5\%$ ,

- uma substância tóxica para a reprodução da categoria 3, com possíveis riscos de causar infertilidade e danos em embriões, numa concentração  $\geq 5\%$ ,
- uma substância mutagénica das categorias 1 ou 2, que pode causar danos genéticos hereditários, numa concentração  $\geq 0,1\%$ ,
- uma substância mutagénica da categoria 3, efeito cancerígeno de evidência limitada numa concentração  $\geq 1\%$ ,

Para as características H1, H2, H9 e, H12 a H14, o n.º 2 do capítulo 3º nada prevê actualmente.

No entanto, para efeitos de deposição em aterro, são considerados perigosos os resíduos que constam da Lista Europeia de Resíduos (LER), referida anteriormente, mas, também, aqueles que apresentam essa característica (para efeitos de deposição em aterro), nos termos definidos pelo Decreto-Lei nº 152/2002, de 23 de Maio [26], que é a transposição da Directiva 1999/31/CE, de 26 de Abril [27], conhecida também pela Directiva “aterros”.

Entretanto, conforme consta no artigo 7º da Decisão 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002 [28], desde o dia 16 de Julho de 2005, por força do disposto no Tratado da União Europeia, os Estados-Membros passaram a ter que aplicar os critérios estabelecidos no ponto 2 do anexo daquela Decisão, que estabelece os critérios e processos de admissão de resíduos em cada classe de aterros, incluindo os critérios para armazenagem subterrânea. Portanto a Decisão 2003/33/CE sobrepôs-se, desde aquela data, às disposições constantes do Decreto-Lei 152/2002, de 23 de Maio, no que concerne à matéria que a Decisão versa, designadamente no Anexo III do Decreto-Lei n.º 152/2002. Com isso, o Decreto-Lei n.º 152/2002, ainda em vigor, passou a ser um diploma com maior interesse somente para gestores de aterros.

Quanto aos valores-limite de lixiviação a serem adoptados, o Instituto de Resíduos [29] comunicou oportunamente às entidades gestoras de aterros, aos laboratórios acreditados para a análise de resíduos, às entidades públicas que intervêm no licenciamento de aterros e aos outros operadores económicos

da área dos resíduos, que, desde o dia 16 de Julho de 2005, a admissibilidade dos resíduos em aterro passou a ser determinada pelos processos e critérios constantes da Decisão 2003/33/CE, tendo-se optado pelos valores-limite de lixiviação calculados com base no método que estabelece a relação de líquido para sólido de  $10 \text{ L.kg}^{-1}$ , para as três classes de aterros.

Um resumo dos valores-limite de lixiviação, para admissão dos resíduos em aterros para resíduos inertes, não perigosos e perigosos é apresentado na Tabela 1.1. Os valores-limite de lixiviação foram transcritos do Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Janeiro de 2003 [28], e são apresentados somente os calculados para a relação L/S de  $10 \text{ L.kg}^{-1}$ , que foi a opção adoptada em Portugal, como referido anteriormente [29].

Tabela 1.1 – Valores-limite de lixiviação para a admissão de resíduos em aterros, transcritos do Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Janeiro de 2003 [28].

Componente	Classes de aterros (L/S = 10 L.kg <sup>-1</sup> ; mg.kg <sup>-1</sup> de matéria seca)		
	Inertes	Não Perigosos	Perigosos
As	0,5	2	25
Ba	20	100	300
Cd	0,04	1	5
Cr total	0,5	10	70
Cu	2	50	100
Hg	0,01	0,2	2
Mo	0,5	10	30
Ni	0,4	10	40
Pb	0,5	10	50
Sb	0,06	0,7	5
Se	0,1	0,5	7
Zn	4	50	200
Cloreto	800	15000	25000
Fluoreto	10	150	500
Sulfato	1000 (*)	20000	50000
Índice de fenol	1	-	-
COD (**)	500	800	1000
SDT (***)	4000	60000	100000

(\*) Se os resíduos não satisfizerem esses valores relativamente ao sulfato, poderão continuar a ser considerados conformes aos critérios de admissão desde que a lixiviação não exceda ao valor 6 000 mg.kg<sup>-1</sup> a L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup>. O valor com L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup> pode ser determinado quer por um ensaio de lixiviação por lote, quer por um ensaio de percolação em condições próximas do equilíbrio local.

(\*\*) Se os resíduos não satisfizerem estes valores relativamente ao carbono orgânico dissolvido (COD) ao seu próprio valor de pH, estes poderão ser alternativamente verificados com L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup> e a um pH entre 7,5 e 8,0. Os resíduos podem ser considerados conformes aos critérios de admissão para COD se o resultado desta determinação não exceder 500 mg.kg<sup>-1</sup> (está disponível um projecto de método baseado no protocolo EN 14429).

(\*\*\*) Os valores para os sólidos dissolvidos totais (SDT) podem ser utilizados em alternativa aos valores para o sulfato e o cloreto.

A Tabela 1.2 resume os valores-limite, quanto ao teor dos parâmetros orgânicos, a que devem satisfazer os resíduos, para a sua admissão nas classes de aterros.

Tabela 1.2 – Valores-limite, relativos ao teor de parâmetros orgânicos, a que devem satisfazer os resíduos, para a sua admissão nas classes de aterros. Valores transcritos do Jornal Oficial das Comunidades Europeias, de 16 de Janeiro de 2003 [28].

Parâmetro	Valor (mg.kg <sup>-1</sup> )		
	Inertes	Não perigosos	Perigosos
PI <sup>(1)</sup> (perda por ignição)	-	-	10%
COT <sup>(1)</sup> (carbono orgânico total)	30000 <sup>(2)</sup>	5% <sup>(3)</sup>	6% <sup>(4)</sup>
pH	-	Mínimo 6,0	-
BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno)	6	-	-
CNA (capacidade de neutralização ácida)	-	Tem de ser avaliado	Tem de ser avaliado
PCB (policlorobifenilos 7 congéneres)	1	-	-
Óleo mineral (C10 a C40)	500	-	-
HAP (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos)	Valor limite a estabelecer pelos Estados-membros	-	-

<sup>(1)</sup> Deve ser utilizado o parâmetro PI ou COT.

<sup>(2)</sup> No caso dos solos, a autoridade competente pode admitir um valor-limite superior, desde que seja respeitado o valor de COD de 500 mg.kg<sup>-1</sup> com L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup>, ao pH do próprio solo ou a um pH entre 7,5 e 8,0.

<sup>(3)</sup> Se este valor não for atingido, a autoridade competente pode admitir um valor-limite superior, desde que seja respeitado o valor de COD de 800 mg.kg<sup>-1</sup> com L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup>, ao pH do próprio material ou a um pH entre 7,5 e 8,0.

<sup>(4)</sup> Se este valor não for atingido, a autoridade competente pode admitir um valor-limite superior, desde que seja respeitado o valor de COD de 1000 mg.kg<sup>-1</sup> com L/S = 10 L.kg<sup>-1</sup>, ao pH do próprio material ou a um pH entre 7,5 e 8,0.

Quanto aos métodos normalizados, contemplados na verificação da conformidade, a Decisão 2003/33/CE, no ponto 3 do seu anexo, recomenda a norma europeia EN 12457/1-4 [30] para os ensaios de lixiviabilidade dos resíduos.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### *2.1. O sector dos tratamentos de superfície em Portugal*

De acordo com o “Guia Técnico do Sector dos Tratamentos de Superfície”, elaborado pelo INETI, no âmbito do Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI), datado de Novembro de 2000 [31], esta actividade industrial englobava, naquela ocasião, cerca de 210 empresas, citando dados recolhidos pelo Ministério do Trabalho e Solidariedade, referentes a 1997. A região Norte era aquela que apresentava maior número de empresas do sector, com cerca de 50% do total de empresas existentes, seguida da região de Lisboa e Vale do Tejo, com quase 35% das empresas. As regiões Centro e do Algarve representavam, conjuntamente, menos de 20% do total de empresas existentes. O volume de negócios, realizado pelo sector dos tratamentos de superfície, citando dados do INE, referentes a 1997 e baseados num total de 260 empresas, atingia cerca de 145 milhões de euros (~29 milhões de contos).

Dentro do processo produtivo, de entre os vários métodos de revestimento, os revestimentos electrolíticos são os mais utilizados em Portugal. Os revestimentos metálicos mais comuns são a niquelagem, a cromagem, a cobreagem, a zincagem, a douragem, a estanhagem, a latonagem, a argentagem e a cadmiagem; isto além dos processos de pintura cataforética para revestimentos orgânicos e em processos de esmaltagem electroforética para revestimentos cerâmicos.

Quanto aos resíduos industriais produzidos pelo sector dos tratamentos de superfície, verificou-se que, anualmente eram gerados no País, em operações relacionadas com tratamentos de superfície, cerca de 155000 t de resíduos sólidos, sendo deste total, 8645 t de lamas provenientes das ETAR's, quase sempre classificadas como resíduos perigosos.

Para caracterizar estes resíduos industriais, chegando ao montante citado para as lamas das ETAR's e outros que constam no Guia Técnico, foi considerada

como amostra-base o conjunto de respostas às seguintes acções levadas a cabo pelo INETI:

(i) consulta dos Mapas de Registo dos Resíduos Industriais entregues no Instituto de Resíduos, referentes a 1998, o que representou apenas 19% do total possível para o sector;

(ii) envio de questionários às empresas filiadas e não filiadas nas seguintes entidades: ANEMM (Associação Nacional das Empresas Metalúrgicas e Metalomecânicas), AIMMAP (Associação dos Industriais Metalúrgicos, Metalomecânicos e Afins de Portugal) e APAL (Associação Portuguesa de Anodização e Lacagem), com respostas de apenas 24% do total de questionários enviados e;

(iii) visitas a diversas empresas. A extrapolação da amostra-base foi feita pressupondo uma equivalência na produção de resíduos em processos de fabrico semelhantes, além de considerarem a existência de uma relação directa entre o número de trabalhadores e a quantidade de resíduos produzida por processos de fabrico semelhantes em unidades industriais pertencentes ao mesmo escalão de trabalhadores.

Após uma descrição detalhada dos vários processos que compreendem os tratamentos de superfície, o Guia Técnico propõe medidas e tecnologias de prevenção na geração dos resíduos, além de apresentar um estudo que estima, após adoptar as medidas e tecnologias de prevenção, os benefícios ambientais e económicos.

Com a necessidade da promoção de acções continuadas de incentivo à minimização da produção de resíduos industriais, é de referir que foi lançado, no dia 07 de Julho de 2005, o projecto PRERESI – Prevenção dos Resíduos Industriais [29], desenvolvido no âmbito do Programa PRIME, tendo como missão, a concretização de medidas previstas no PNAPRI, contribuindo, a nível sectorial, para o lançamento das condições que permitam a redução da



quantidade e da perigosidade dos resíduos gerados pela actividade industrial no País.

## *2.2. A lama – uma fonte secundária de metais*

O processo de geração da lama pode ser resumido por uma operação de tratamento do efluente oriundo das instalações de tratamentos de superfície, que é submetido à precipitação com cal ou soda cáustica. Tal agente alcalino condiciona o pH do efluente que se quer tratar a um valor tal que o metal, que se pretende precipitar, apresenta solubilidade mínima. Este tratamento industrial é o mais largamente utilizado para os efluentes da indústria galvânica em Portugal, e, no momento, não passa desta etapa. As lamas geradas nas ETAR's (Estações de Tratamento de Águas Residuais Industriais) contêm geralmente uma mistura de géis, hidróxidos de metais pesados, cloretos, algum gesso e, eventualmente, outros sulfatos [5]. Não há, até à presente data, qualquer sistema implementado para o tratamento dos resíduos industriais perigosos, nem tão pouco aterros controlados que possam admitir resíduos dessa natureza [2,32]. Assim, as lamas são transportadas e depositadas em aterros controlados para resíduos perigosos, geralmente localizados fora do País, através da prestação de serviços efectuada por operadores licenciados para a gestão de resíduos industriais. Contudo, muitas vezes são lamas que representam potenciais matérias-primas, por conterem metais como cobre, níquel, zinco, que podem estar presentes em concentrações que variam entre 3 e 20% em peso de material seco [5], podendo vir a ser recuperados economicamente.

De acordo com Crowson [33], caso as taxas de crescimento global e procura por metais não ferrosos permaneçam similares às da década passada, e não haja significativas descobertas e desenvolvimento de novas reservas, estima-se que depósitos minerais que são hoje fonte de zinco, cobre e níquel possam esgotar-se dentro de 30, 36 e 50 anos, respectivamente. O sinal mais evidente destas previsões é a evolução dos preços de determinados metais não ferrosos no mercado mundial. A Figura 2.1 apresenta a evolução dos preços de

mercado de alguns metais, considerando valores médios anuais que se reportam até 16 anos atrás (1990 - 2005) [34,35].

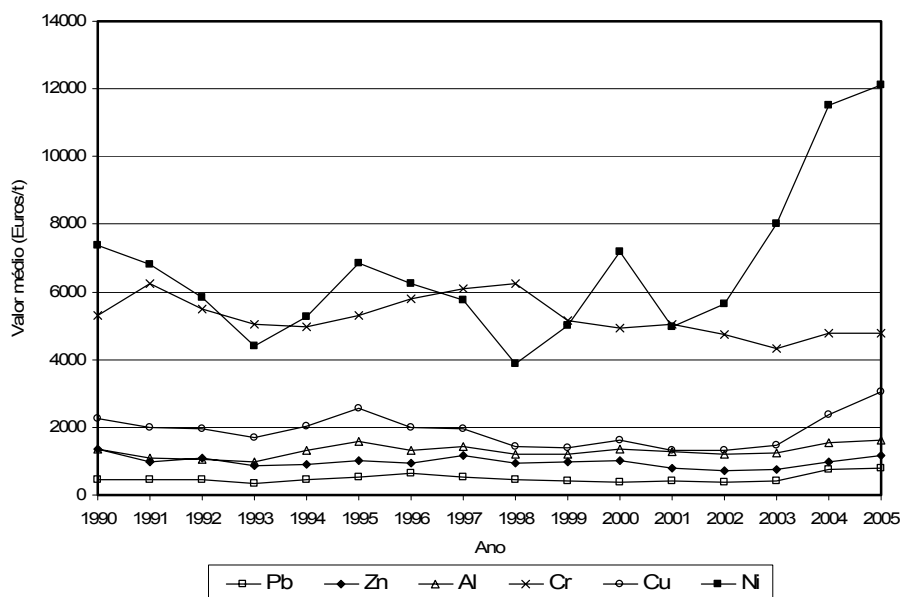


Figura 2.1 – Evolução dos preços de mercado, com valores médios anuais para alguns metais, registados nos últimos 16 anos [34,35].

Depreende-se da Figura 2.1 que o níquel é o mais valioso, seguido pelo cromo, cobre, alumínio, zinco e chumbo.

Face aos motivos expostos, resolveu-se considerar e denominar, ao longo de todo o texto, os metais níquel, cobre e zinco, metais de maior valor económico.

### 2.3. Processos piro e hidrometalúrgicos – a opção pela via hidrometalúrgica

A reparação e redução dos danos ambientais causados pela acção de deposição dos resíduos, além da recuperação, de forma económica, dos metais presentes, para que sejam reutilizados na indústria, pode ser uma aposta perfeitamente viável. Basta, para isso, lançar mão das várias técnicas hidrometalúrgicas, tanto das tradicionais, quanto das mais modernas. Elas são, geralmente, desenvolvidas para o tratamento das fontes primárias dos metais, representadas pelos minérios, mas servem também para as fontes secundárias, representadas, aqui, pelos resíduos de origem metalúrgica, onde

estão incluídas as lamas que foram objecto deste estudo. Tradicionalmente os processos pirometalúrgicos também vêm sendo utilizados no tratamento de ambas as fontes, mas actualmente os métodos pirometalúrgicos, por demandarem elevado consumo de energia, além de necessitarem de sistemas de recolha de pós do despoeiramento e de limpeza dos gases produzidos, estão a ser vistos, muitas vezes, como processos pouco atraentes e pouco “amigos do ambiente” [36].

### *2.3.1. Etapas de um processo hidrometalúrgico*

A hidrometalurgia pode ser definida como um conjunto de operações e processos realizados em soluções aquosas, visando a extracção de metais a partir dos recursos primários e secundários. A Figura 2.2 ilustra, de forma sintética, e em linhas gerais, as etapas que geralmente compõem um processo hidrometalúrgico.

A fase de preparação pode envolver operações de tratamento físico dos materiais (britagem, moagem, classificação, separação gravítica, flutuação e outros) e incluir processos pirometalúrgicos, tais como a ustulação e a pré-redução (laterites de níquel). Há processos recentes como oxidação sob pressão e biooxidação que também podem estar inseridas nesta fase [37,38].

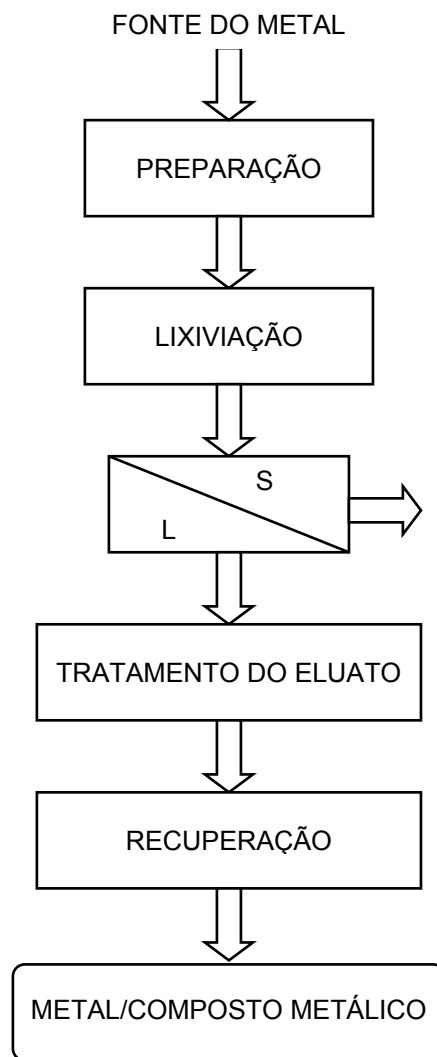


Figura 2.2 – Etapas básicas de um processo hidrometalúrgico.

A lixiviação (dissolução selectiva) do sólido é efectuada em meio aquoso contendo ácidos, bases ou agentes complexantes, e em condições variadas de pressão e temperatura (usualmente entre 25 e 250 °C). Seguem-se, em geral, operações de separação da fase aquosa (eluato), contendo a espécie de interesse, relativamente ao resíduo sólido (“cake” numa operação de filtração) [37].

O tratamento do eluato através de técnicas tais como precipitação, permuta iónica, adsorção e extracção por solventes, etc., visa: (i) eliminar as impurezas que foram dissolvidas durante a lixiviação, que poderão prejudicar a etapa subsequente de recuperação do metal e (ii) concentrar a solução [37].

Finalmente os iões metálicos em solução são reduzidos e recuperados sob a forma de metal puro ou transformados num composto metálico, tal como um sal ou óxido. Os processos típicos mais importantes desta fase são a electrólise (ou electrorrecuperação), a redução por hidrogénio, a cementação e a cristalização de sais [37,38].

### *2.3.2. Fontes primárias*

Um meio viável de tratamento e reciclagem dos resíduos pode ser o uso da tecnologia hidrometalúrgica. Os processos hidrometalúrgicos são aplicados no tratamento dos minérios (fontes primárias) desde a Idade Média. Mas, actualmente, o seu uso tem sido voltado também para a minimização do impacto ambiental, baixando o acúmulo de resíduos perigosos na crosta terrestre e recuperando metais pesados para sua reutilização. Com efeito, este ramo tem provado ser um sector frutífero para inovação.

Geralmente o fluxo de processos para o tratamento dos resíduos é baseado em fluxogramas industriais desenvolvidos para o tratamento das fontes primárias, visto que, muitas vezes, a composição e distribuição dos constituintes dos resíduos se aproximam muito de determinados depósitos minerais.

Como foi mencionado no capítulo de Introdução, as lamas galvânicas são resíduos compostos por géis de hidróxidos metálicos (hidróxidos de Ni, Cu, Cr, Zn, Pb, Fe, Al, etc.), podendo conter ainda sílica, sulfatos, fosfatos e cloretos. E como o principal objectivo do trabalho é a recuperação de elementos metálicos com maior valor económico, será feita aqui uma breve revisão dos processos disponíveis para o tratamento das laterites, que são os minérios com a maior reserva comercialmente explorável em níquel, além de conterem muita sílica, ferro, alumínio, magnésio, manganês, cobalto, crómio, dentre outros metais, todos encontrados na sua forma mais estável [39].

Aproximadamente 80% das reservas mundiais de níquel são laterites com origem em depósitos níquel-ferrosos de baixo teor metálico, ocorrendo

juntamente com cobalto [40] e são encontradas principalmente em regiões tropicais como a Indonésia, Cuba, Brasil e Nova Caledónia. As restantes 28% são sulfuretos localizados no Canadá e Rússia. Na Austrália podem ser encontrados tanto depósitos minerais de sulfuretos quanto de laterites. Em 1968 as laterites contribuíram com 28% da procura mundial de níquel, elevando para 42% em 2003 e espera-se atingir 51% em 2012 [41]. Para minérios lateríticos com baixo teor metálico, o tratamento hidrometalúrgico, com a recuperação de níquel e cobalto, parece ser vantajoso [40]. Nos minérios onde predomina os sulfuretos, o níquel é vulgarmente extraído por processos pirometalúrgicos, a partir de rochas ígneas. Existem ainda os nódulos marinhos, que são recursos naturais contendo metais como cobre, níquel e cobalto, que ocorrem ligados a óxidos e hidróxidos de ferro e manganês. Apesar da sua descoberta em mares profundos reportar-se a 1800, até a presente data, apesar de muita investigação com farta literatura publicada, não foram desenvolvidos ainda métodos práticos para uma extracção economicamente viável dos metais citados [41].

De acordo com Sist e Demopoulos [42], os processos hidrometalúrgicos das laterites constituem a maior actividade industrial e de investigação e desenvolvimento (I&D) da metalurgia extractiva actual.

As laterites têm origem nas rochas ígneas ricas em olivina [olivina –  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  e olivina de níquel –  $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$ ]. Estes minérios são mineralogicamente e quimicamente complexos, dependendo da localização, clima e profundidade de ocorrência. Depósitos minerais típicos ocorrem próximo à superfície e entre as profundidades de 20 e 150 m [43]. Portanto, para minérios com a tipologia das laterites, geralmente a escolha entre os processos de extracção piro e hidrometalúrgicos baseia-se nos teores em magnésio e na razão níquel/ferro. O grau de homogeneidade intrínseca de um depósito terá um impacto importante na escolha entre ambas as vias, sendo algumas etapas da hidrometalurgia mais exigentes, onde se requer uma alimentação mais homogénea. A maioria dos processos pirometalúrgicos (ferro-níquel e mate de níquel) utiliza fluxos convencionais de produção, que envolvem secagem, calcinação/redução e fusão em forno eléctrico, e, para

obtenção de um maior rendimento, o tratamento pirometalúrgico não pode ser utilizado em laterites com teores inferiores a 2% em níquel e superiores a 25% em ferro, o que exclui este tipo de processamento para uma porção muito significativa de reservas de laterite conhecidas (Roorda e Hermans, citados por Lanagan [39]). Deste modo, existem actualmente vários projectos, baseados nos dois principais processos hidrometalúrgicos, o processo Caron e a Lixiviação Ácida Sob Pressão (tecnologia PAL – Pressure Acid Leaching), como opção ao processo pirometalúrgico.

#### *2.3.2.1. Processo Caron*

Nesse processo, o minério, seco, é moído e calcinado em atmosfera redutora (700 °C) para converter o níquel e o cobalto à sua forma metálica. O produto resultante é lixiviado de forma selectiva com uma solução de amoníaco/carbonato de amónio, a baixa temperatura e à pressão atmosférica. A remoção do amoníaco causa a precipitação do carbonato de níquel, que pode ser calcinado para produzir o óxido de níquel. Para a produção de níquel puro, é necessário remover o cobalto, o que terá de ser feito antes da precipitação do carbonato de níquel. A separação do níquel e cobalto é feita via extracção por solventes (ES), o que acaba por, também, recuperar o cobalto. O processo de extracção utiliza o reagente LIX 84 modificado em solução amoniacal. Este reagente foi designado, mais tarde, por LIX87QN (Bhaskara Sarma e Nashsama, citados por Lanagan [39]). As recuperações no circuito da extracção por solventes (ES) são boas, apesar da recuperação total ser de aproximadamente 84% para o níquel e de somente 45% para o cobalto, estando estes valores dependentes do material alimentado no circuito (Reid, citado por Lanagan [39]). Entretanto, há já empresas que utilizam o extractante Cyanex 272 na recuperação selectiva do cobalto das soluções produzidas pela lixiviação dos sulfuretos de níquel/cobalto, produto do processo Caron (Moa Bay, Cuba) [44], enquanto outras aplicam este mesmo extractante na remoção prévia de zinco e de ferro, sendo o cobalto e o níquel extraídos por D2EHPA, na sequência do processo Caron (QNI, Queensland, Austrália) [45].

### 2.3.2.2. *Lixiviação Ácida sob Pressão*

O processo envolve a lixiviação do minério, sob a forma de uma lama, com ácido sulfúrico a temperaturas (200 – 300°C) e pressões ( $\leq 5400$  kPa) relativamente elevadas, o que causa uma dissolução quase total do material de alimentação. É de referir que o uso da tecnologia PAL consegue dissolver todo o níquel e cobalto com metade, ou mesmo apenas um terço da energia consumida no processo Caron (Reid, citado por Lanagan [39]). Entretanto o consumo de ácido é o principal senão, além de um fluxo de processos mais complexo e uma difícil deposição de efluentes. Uma vez que o níquel e o cobalto estão em solução, uma vasta possibilidade de processos encontra-se disponível, o que inclui uma gama de produtos intermediários de precipitação que podem ser redissolvidos, e ainda várias aplicações da tecnologia de extracção por solventes. Muitas alternativas de processo vêm sendo apresentadas para justificar a viabilidade técnica e económica da tecnologia PAL. Os projectos implementados em data relativamente recente na Austrália e, que, vale a pena serem citados como exemplos no âmbito das operações de lixiviação sob pressão são:

- Projecto Murrin Murrin
- Projecto Cawse
- Projecto Bulong

### 2.3.2.3. *Operações de lixiviação sob pressão na Austrália*

A relativamente recente implementação dos três projectos de tratamento níquel-cobalto na Austrália Ocidental resultou num crescente interesse pela utilização comercial da tecnologia PAL para as laterites. A aplicação da tecnologia PAL face aos fluxos de processos convencionais não é novidade. O que é interessante destacar são os distintos processos pós lixiviação, com escolhas que recaem sobre dois grandes grupos: separação directa e indirecta. A separação directa envolve a aplicação de extracção por solventes para separar níquel e cobalto directamente da solução lixiviada carregada (PLS – abreviatura em inglês). Já a separação indirecta usa uma precipitação



intermediária e promove uma espécie de etapa de relixiviação para remover impurezas antes da extracção por solventes, que irá separar o níquel do cobalto. A selecção do processo mais adequado encontra-se nas diferentes mineralogias e comportamento dos depósitos minerais, na filosofia de produção, no risco técnico avaliado e em considerações financeiras [39]. A seguir é feito um comentário breve desses processos alternativos.

#### 2.3.2.3.1. *Projecto Murrin Murrin*

O projecto Murrin Murrin representa a maior das novas operações implementadas com um recurso mineral estimado em 116 milhões de toneladas de minério, contendo 1,10% de níquel e 0,08% de cobalto. O minério é lixiviado com ácido sulfúrico produzido *in situ*, e a operação decorre a 255 °C e 4300 kPa, durante 90 min. A lama lixiviada alimenta um circuito de decantação em contracorrente para a lavagem e ajuste do pH para 2,4-2,6 com carbonato de cálcio. Tentou-se um ajuste do pH para um valor mais elevado (3,5-4,0) no sentido de remover impurezas como ferro, alumínio e crómio, mas isso causou uma perda inaceitável de níquel por coprecipitação e/ou adsorção (Motteram et al., citados por Lanagan [39]). A solução, a um pH 2,4-2,6, sofre então uma precipitação ao utilizar-se sulfureto de hidrogénio a 105 kPa, reagente também produzido *in situ*. Esta precipitação remove uma grande proporção de impurezas como alumínio, magnésio e manganês, dissolvidos na solução lixiviada. As condições relativamente suaves na precipitação de sulfuretos, quando comparada às de Moa Bay, Cuba, que são feitas a 121 °C e a 1034 kPa (Chalkley e Toirac, citados por Lanagan [39]), são possíveis recorrendo-se à utilização da reciclagem de sementes e soluções contendo elevados teores de magnésio. Os cloretos, que se apresentam misturados ao precipitado de sulfuretos, são removidos por lavagem com água limpa, e assim são submetidos a um tratamento independente, fora do circuito, numa refinaria também localizada *in situ*. O precipitado de sulfuretos é lixiviado sob pressão de oxigénio a 400 kPa (pressão total de 1100 kPa) e a 165 °C, o que leva a uma dissolução quase completa do precipitado. O ferro é removido por ajuste de pH com amoníaco. O cobre e, principalmente, o zinco são removidos por precipitação atmosférica de sulfuretos. O zinco remanescente é então removido

via extracção por solventes com Cyanex 272. Após o ajuste de pH, o extractante Cyanex 272 é usado numa segunda etapa do circuito para remover o cobalto. O cobalto é então re-extraído e refinado antes da sua redução via hidrogénio e briquetagem, com a produção de 99,8% de briquetes de cobalto. A solução resultante, agora carregada com níquel, após a extracção do cobalto, é tratada via redução convencional de hidrogénio, briquetagem e sinterização para produzir 99,95% de briquetes de níquel. A unidade produz anualmente cerca de 45 000 t de níquel e 3 000 t de cobalto [39].

#### 2.3.2.3.2. *Projecto Cawse*

O projecto Cawse está a explorar um recurso mineral estimado em 52,8 milhões de toneladas de minério contendo 1,0% de níquel e 0,07% de cobalto (Hellsten e Lewis [A49], citados por Lanagan [39]). Este recurso laterítico é, dentre os três grandes localizados na Austrália Ocidental e descritos aqui, o único em que é viável uma melhoria física do minério antes da utilização da tecnologia PAL. A remoção da fracção mais grossa de sílica (+212  $\mu\text{m}$ ) aumenta o teor da alimentação em níquel e cobalto em 30-50%, enquanto retém 70-80% do metal de valor (Hellsten e Lewis, Kyle e Furfaro, citados por Lanagan [39]). Após a remoção da fracção de sílica mais grosseira, alimenta-se uma autoclave com a lama espessada onde as condições são uma temperatura de 250 °C, pressão de 300 kPa e tempo de residência de 75-105 minutos. A solução lixiviada é ajustada para o pH 3,5 com lama de cal. Adiciona-se ar para a oxidação do ferro (II), que é subsequentemente precipitado. A lama resultante é lavada e separada através do circuito de decantação em contracorrente, antes da segunda etapa de remoção do ferro, por ajuste, para pH 6,0. Os sólidos da segunda etapa retornam à primeira etapa de ajuste de pH para recuperar o níquel e o cobalto coprecipitados. O níquel e o cobalto são removidos da solução neutralizada por precipitação com hidróxido. Esta precipitação recupera a maior parte do níquel e do cobalto, além de outros metais como cobre, zinco e manganês, que estão em solução. O precipitado de hidróxido misto é relixiviado selectivamente utilizando uma solução de amoníaco/carbonato de amónio, como descrito numa das fases do processo Caron, produzindo uma solução contendo níquel, cobalto, cobre e

zinco com algum manganês, magnésio e ferro. A oxidação do cobalto (II) para cobalto (III) ocorre prontamente sob as condições encontradas pela solução, cujo precipitado foi relixiviado. A mudança do seu estado de oxidação prevê a co-extracção do cobalto no circuito de extracção por solventes do níquel. A re-extracção parcial, via amoníaco, resulta na reprecipitação de impurezas sob a forma de complexos amínicos fracos como os formados por zinco e manganês. A extracção por solventes do níquel é feita com LIX 84I diluído em querosene, que é um processo selectivo para o níquel nessas condições. A fase orgânica é lavada para remover o amoníaco e então é regenerada utilizando ácido sulfúrico. O níquel é recuperado da solução de re-extracção por electrólise para a produção de cátodos de níquel. O cobalto é precipitado a partir da solução resultante, após re-extracção do níquel, na forma de um sulfureto. A planta produz anualmente cerca de 7 000 t de níquel e 450 t de cobalto (Hellsten e Lewis, citados por Lanagan [39]).

#### 2.3.2.3.3. *Projecto Bulong*

O projecto Bulong está a explorar um recurso mineral estimado em 41 milhões de toneladas de minério contendo 1,14% de níquel e 0,09% de cobalto (Burger, citado por Lanagan [39]). A Figura 2.3, adaptada de Lanagan [39], ao citar Kopejtka, apresenta o único exemplo de fluxo de processos para o tratamento das laterites a utilizar a extracção por solventes directamente, isto é, sem etapas de precipitação, nem relixiviações intermediárias. O minério espessado é lixiviado a 250 °C e a 4000 kPa, com um tempo de residência em autoclave de 75 minutos. Um circuito com decantação em contracorrente contendo sete etapas clarifica a solução carregada antes da neutralização parcial. Os sólidos suspensos são removidos e a solução é bombeada para uma lagoa, onde está pronta para o tratamento em secções separadas de extracção por solventes e electrólise. A solução, carregada e já clarificada, alimenta directamente o circuito de extracção por solventes do cobalto. O extractante é o Cyanex 272, diluído em Shellsol 2046. A pH 5,5, o circuito do cobalto remove o cobalto e elimina impurezas como cobre, zinco, manganês, além de qualquer ferro e alumínio remanescentes da solução. Após a re-extracção, o cobalto é precipitado como sulfureto e este sulfureto de cobalto sofre uma relixiviação

sob pressão de oxigénio. O cobre é removido por permuta iónica e o zinco, por sua vez, é removido por extracção por solventes, antes da electrólise da solução resultante, que irá produzir cobalto metálico. A outra solução resultante da extracção por solventes do cobalto, o refinado, contendo basicamente níquel, magnésio e cálcio, é enviada para novo circuito de extracção por solventes onde o ácido versático 10 é utilizado para extrair selectivamente o níquel. Após a lavagem e re-extracção, o níquel é recuperado por electrólise. A planta produz anualmente 9 600 t de níquel e 1 000 t de cobalto [39].

Somente a produção das três unidades operacionais citadas representa cerca de 10% do níquel produzido no mundo ocidental, baseado em valores de 1998 (Hellsten, citado por Lanagan [39]). Por estarem a operar há relativamente pouco tempo, isso pode representar uma tendência actual inquestionável pela opção por processos de natureza hidrometalúrgica, que consomem menos energia e são “mais amigos” do ambiente.

A revisão, citando exemplos de tratamentos hidrometalúrgicos, centrou-se na Austrália porque aquele País deve ocupar em breve, com os resultados de todo o desenvolvimento referido, a posição de maior produtor mundial de níquel.

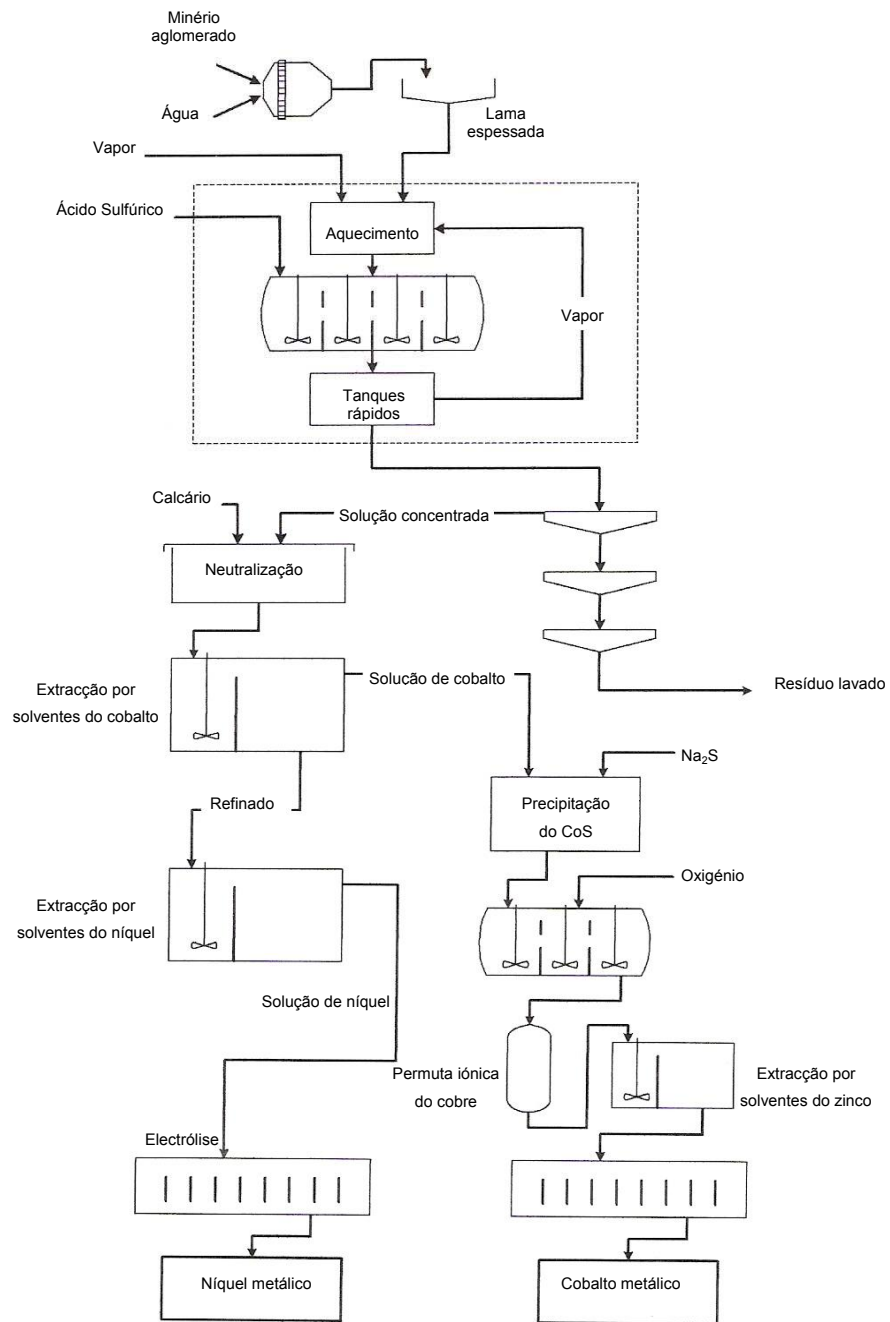


Figura 2.3 – Fluxograma do projecto Bulong. Figura adaptada de Lanagan [39].

#### 2.4. Lixiviação

A lixiviação é o primeiro pré-requisito de qualquer processo hidrometalúrgico. Aplica-se o termo lixiviação ao processo de dissolução e extração de um metal contido num recurso primário ou secundário por um agente solvente ou lixiviante. Os diferentes ácidos minerais, nomeadamente, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido clorídrico, estando sozinhos ou combinados com agentes oxidantes adequados, podem dissolver a maioria dos metais e materiais presentes na fonte desses recursos. Entretanto, a lixiviação com agentes alcalinos tem também uma posição muito especial na hidrometalurgia. Comparando esses últimos com os ácidos, a lixiviação em meio alcalino é especialmente adequada aos corpos minerais contendo uma grande proporção de constituintes consumidores de ácidos, como os cálcicos e magnesianos. Os três agentes alcalinos mais importantes, que têm vindo a ser amplamente utilizados na lixiviação, são o hidróxido de sódio, hidróxido de amónio e carbonato de sódio [46].

O ácido sulfúrico é um dos principais solventes utilizados na lixiviação das laterites, o mais importante minério de níquel, e de calcopirite, a principal fonte de cobre [47-50]. Jha e outros [36] fizeram uma abrangente revisão sobre diversos processos hidrometalúrgicos, incluindo obviamente a lixiviação, com o estudo concentrado na recuperação de zinco a partir de resíduos industriais. Concluíram que o ácido sulfúrico e o amoníaco são os reagentes mais eficazes no tratamento das fontes secundárias, produzidas nas indústrias galvanicas, de fundição, de reciclagem de escórias, etc.

Prasad e Pandey [51], numa revisão na busca de alternativas para o tratamento da calcopirite para a recuperação do cobre, estabeleceram comparações entre os processos que utilizam solventes como o ácido sulfúrico, agentes amoniacais, sistemas com sais cloretos, ácido nítrico e mesmo meios bio-hidrometalúrgicos, através do emprego de bactérias. Concluíram que os meios sulfato e amoniacal são mais “amigos do ambiente” e não exigem equipamentos sofisticados, o que reduz o custo de processo.

A lixiviação amoniacal tem sido utilizada há longos anos para a extracção de metais [51] e a aplicação desta tecnologia continua a expandir gradualmente nos dias de hoje, isto por ser um método relativamente fácil de empregar, operar em meio alcalino e oferecer a possibilidade da reciclagem do reagente [52].

De entre os diferentes ácidos utilizados na lixiviação do níquel presente nos catalisadores saturados de alumina ( $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (empregues nas centrais térmicas), o ácido sulfúrico é o mais eficaz agente de lixiviação [53]. Ivascanu e Roman [54] estudaram a extracção do níquel desses catalisadores através da lixiviação com ácido sulfúrico e obtiveram eficiência de recuperação de quase 99% Ni na forma de sulfato de níquel. As condições de processo foram: solução sulfúrica numa concentração ácida de 0,8 M, tempo de reacção de 50 min., a 70°C. Noutro trabalho, Tsai e Tsai [52] propuseram um fluxograma em que as cinzas volantes foram primeiramente lixiviadas numa solução amoniacal, contendo sulfato de amónio para a recuperação do níquel, e a seguir o cobalto foi recuperado por lixiviação com ácido sulfúrico, a partir do resíduo da etapa anterior. Al-Mansi e Abdel Monem [53] investigaram a possibilidade de extrair níquel dos catalisadores saturados. Obtiveram eficiências de extracção da ordem dos 99% Ni, utilizando solução numa concentração ácida de 0,5 M, razão sólido-líquido de 1:12 e tempo de contacto acima de 5h. Abdel-Aal e Rashad [55] concentraram o seu trabalho num estudo cinético da lixiviação do níquel dos catalisadores saturados, utilizando ácido sulfúrico e obtiveram níveis de extracção da ordem dos 94% Ni, utilizando tamanho de partículas do catalisador saturado entre 0,053 e 0,074 mm, temperatura de 85°C, tempo de reacção de 150 min. e solução numa concentração ácida de 0,5 M.

## *2.5. Precipitação*

### *2.5.1. Precipitação química e hidrólise*

A precipitação química de complexos, envolvendo metais e diversos agentes precipitantes tem sido exaustivamente estudada, revista e aplicada nos últimos

anos (Chang [56], ao citar Stumm e Morgan, 1981; Martell, 1971; Weber, 1983; Smith e Martell, 1979; Clark e Srivastava, 1993; Chang, 1996; Chang, 1998).

Todos os processos de precipitação operam sob os mesmos princípios químicos. De uma forma simples, a precipitação pode ser considerada um processo físico-químico, no qual, metais e compostos inorgânicos solúveis são convertidos em metais e sais inorgânicos relativamente insolúveis (precipitados), através da adição de um agente precipitante. Muitas vezes, um reagente alcalino é utilizado para condicionar o pH da solução no sentido de baixar a solubilidade dos constituintes metálicos, e, assim, favorecer a precipitação [57].

Nos processos de precipitação podem ser utilizados agentes precipitantes (ligandos) de vários tipos, podendo-se destacar, hidróxidos, carbonatos, silicatos, sulfuretos e fosfatos.

Tomando, como exemplo, a utilização do hidróxido de sódio como agente precipitante do níquel solúvel, para formar o hidróxido de níquel, tem-se a seguinte reacção:



Para haver, efectivamente, a precipitação dos metais (principalmente para o caso da precipitação de hidróxidos, que representa a base da composição das lamas galvânicas), o controlo de pH é essencial, como ilustra o diagrama de solubilidade para determinados hidróxidos metálicos, apresentado na Figura 2.4, adaptado de [5].

A precipitação, no caso específico dos hidróxidos, só ocorre se as condições operatórias (pH e concentração do catião metálico) coincidirem com a área limitada pelas duas rectas, conforme mostra a Figura 2.4. O vértice definido pela intersecção das duas rectas corresponde à concentração mínima do catião necessária para que ocorra precipitação. Durante a precipitação,



formam-se géis de hidróxidos, com a participação dos diversos metais presentes na solução, no seu estado iónico [5].

No processo de precipitação com hidróxidos, os metais pesados são removidos das soluções aquosas através da adição de uma base, normalmente, hidróxido de sódio ou cal. A base é utilizada para ajustar o pH da solução, a um valor tal que, o metal, que se pretende precipitar, apresente solubilidade mínima. Na Figura 2.4 pode-se verificar que a solubilidade dos hidróxidos de metais diminui com o aumento do valor de pH até a um ponto, denominado ponto isoeléctrico. A partir deste ponto, a solubilidade aumenta devido à natureza anfotérica do catião metálico [5].

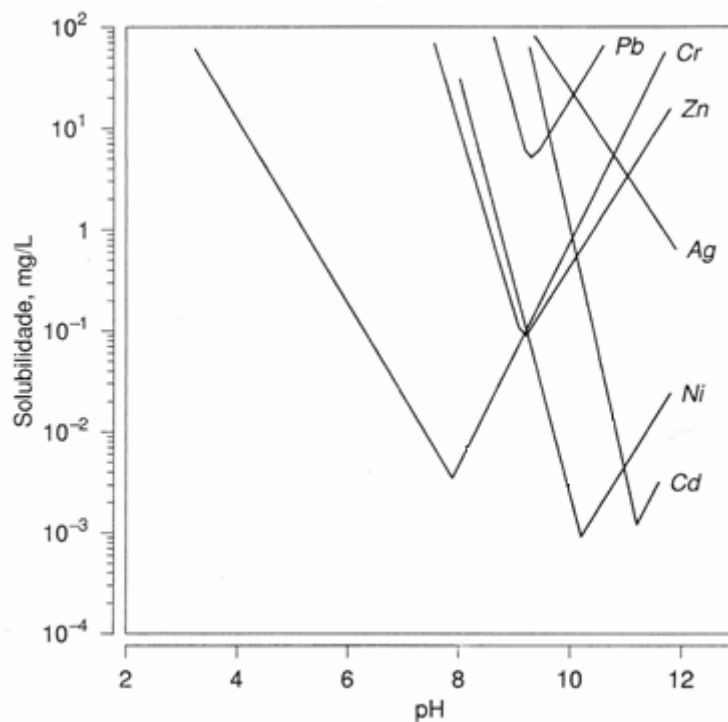


Figura 2.4 – Solubilidade para determinados hidróxidos metálicos em função do pH da solução. A zona compreendida entre as rectas corresponde à região de solubilidade. Fonte: Wentz, 1995, citado por [5].

A solubilidade de determinados hidróxidos, sulfuretos e carbonatos metálicos é apresentada na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Solubilidade de determinados hidróxidos, sulfuretos e carbonatos metálicos, (pH = 7,0), adaptada de US EPA, 1987, citado por [57]. Todas as unidades são mg.L<sup>-1</sup>.

Metal	Como hidróxido	Como sulfureto	Como carbonato
Cádmio	$2,3 \times 10^{-5}$	$6,7 \times 10^{-10}$	$1,1 \times 10^{-4}$
Crómio	$8,4 \times 10^{-4}$	Não precipita	-
Cobalto	$2,2 \times 10^{-1}$	$1,0 \times 10^{-8}$	-
Cobre	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,8 \times 10^{-18}$	-
Ferro (Fe <sup>2+</sup> )	$8,9 \times 10^{-1}$	$3,4 \times 10^{-5}$	-
Chumbo	2,1	$3,8 \times 10^{-9}$	$7,0 \times 10^{-3}$
Manganês	1,2	$2,1 \times 10^{-3}$	-
Mercúrio	$3,9 \times 10^{-4}$	$9,0 \times 10^{-20}$	$3,9 \times 10^{-2}$
Níquel	$6,9 \times 10^{-3}$	$6,9 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^{-1}$
Zinco	1,1	$2,3 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-4}$

De acordo com a Tabela 2.1, a precipitação de hidróxidos remove cádmio, crómio(+3), cobalto, cobre, ferro, chumbo, manganês, mercúrio, níquel e zinco. A precipitação de sulfuretos remove cádmio, cobalto, cobre, ferro, chumbo, mercúrio, manganês, níquel e zinco. A precipitação de carbonatos remove cádmio, níquel, chumbo e zinco.

Relativamente ao produto de solubilidade, numa abordagem mais teórica, a precipitação altera o equilíbrio iónico de um componente metálico para produzir um precipitado relativamente insolúvel, ou, dito de outra forma, ela induz a condição de supersaturação (i.e., a constante do produto de solubilidade,  $K_{ps}$ , é excedida). Para um precipitado do tipo  $C_aA_b$  (s), a expressão geral de solubilidade pode ser escrita como:



onde  $K_{ps} = [C]^a.[A]^b$ .

[A] e [C] representam-se em moles.L<sup>-1</sup>,  $K_{ps}$  representa o máximo valor do produto que as concentrações iónicas podem assumir, em condições de equilíbrio, e a uma dada temperatura. Portanto, para a precipitação ter lugar, as condições de supersaturação (não equilíbrio) devem ser asseguradas.

Tomando, como exemplo, o hidróxido de níquel,  $\text{Ni}(\text{OH})_2 (\text{s})$ , tem-se:



onde  $K_{\text{ps}} = [\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = 1,6 \times 10^{-16} \text{ M}$ , a  $25^\circ\text{C}$  (Benefield, 1982, citado por [57]).

Com base no exemplo anterior, podem ser estabelecidas as seguintes afirmações de ordem geral:

- (1) solução insaturada – numa solução insaturada, o produto das concentrações molares dos iões é mais baixo do que a constante do produto de solubilidade, ou,  $[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 < K_{\text{ps}}$ . Neste caso, se o precipitado,  $\text{Ni}(\text{OH})_2(\text{s})$ , estiver presente, ele dissolver-se-á até  $[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ps}}$ ;
- (2) solução supersaturada – numa solução supersaturada, o produto das concentrações molares dos iões é maior do que a constante do produto de solubilidade, ou,  $[\text{Ni}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 > K_{\text{ps}}$ . Neste caso, se as forças internas (como as forças de atracção electrostática entre os iões, forças polares do solvente, etc.) permitirem a formação de núcleos, então a precipitação irá ocorrer até as concentrações iónicas serem reduzidas ao mesmo nível daquelas encontradas numa solução saturada [57].

A Tabela 2.2, adaptada de US EPA, 1987, citada por [57], apresenta, a título de exemplo, a constante do produto de solubilidade (PS) e o valor de solubilidade relativa para determinados precipitados.

Tabela 2.2 – Constante do produto de solubilidade (PS) e valor de solubilidade relativa para determinados precipitados, valores a 25 °C, adaptada de US EPA, 1987, citado por [57]. As unidades para a solubilidade dos precipitados são mg.L<sup>-1</sup>.

Sal	Exemplos	Constante do PS (K <sub>ps</sub> )	Solubilidade
AB	CaCO <sub>3</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ] [CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ] = 4,7 x 10 <sup>-9</sup>	(K <sub>ps</sub> ) <sup>1/2</sup> = 6,8 x 10 <sup>-5</sup> M
AB <sub>2</sub>	Zn(OH) <sub>2</sub>	[Zn <sup>2+</sup> ] [OH <sup>-</sup> ] <sup>2</sup> = 4,5 x 10 <sup>-17</sup>	(K <sub>ps</sub> /4) <sup>1/3</sup> = 2,2 x 10 <sup>-6</sup> M
AB <sub>3</sub>	Cr(OH) <sub>3</sub>	[Cr <sup>3+</sup> ] [OH <sup>-</sup> ] <sup>3</sup> = 6,7 x 10 <sup>-31</sup>	(K <sub>ps</sub> /27) <sup>1/4</sup> = 1,2x 10 <sup>-8</sup> M
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	[Ca <sup>2+</sup> ] [PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ] <sup>2</sup> = 1,3 x 10 <sup>-32</sup>	(K <sub>ps</sub> /108) <sup>1/5</sup> = 1,6 x 10 <sup>-7</sup> M

A partir da Tabela 2.2 pode ser observado, por exemplo, que a constante do produto de solubilidade para o Cr(OH)<sub>3</sub> é maior do que a do sal Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, porém, Cr(OH)<sub>3</sub> é menos solúvel (cerca de 10 vezes) do que Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Isto para afirmar que é importante verificar as unidades utilizadas na literatura, visto que a solubilidade pode ser expressa em moles.L<sup>-1</sup> ou mg.L<sup>-1</sup>, o que vai depender da massa molecular da substância e, portanto, da massa atômica do metal que integra o precipitado.

Relativamente à precipitação com a utilização de carbonatos, os metais pesados solúveis podem ser removidos recorrendo a agentes precipitantes como Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>. A precipitação de metais pesados, com carbonatos, pode ser uma técnica alternativa à precipitação com hidróxidos. As solubilidades dos carbonatos metálicos dependem, obviamente, do catião metálico específico e do pH da solução. Geralmente, recorre-se a carbonatos por estes serem capazes de promover a precipitação a valores de pH inferiores aos necessários na precipitação com hidróxidos, além do custo do processo ser, em geral, menos elevado. As lamas obtidas são mais densas e desidratam mais facilmente do que as lamas formadas por hidróxidos metálicos. Entretanto, a eficiência de remoção dos metais é mais baixa do que a obtida com outras bases, e, alguns metais, como o zinco, nem são precipitados [5].

### 2.5.2. *Cristalização*

A cristalização é um processo físico de separação de sais, na forma de cristais, a partir de soluções aquosas. Os três estágios básicos envolvidos no processo de cristalização são:

- (i) supersaturação da solução;
- (ii) nucleação de cristais;
- (iii) crescimento dos cristais [58].

De acordo com Giuliette [59], a produção, via cristalização industrial, de um material com qualidade desejada requer um profundo conhecimento desses estágios elementares.

Em muitos casos, a cristalização é aplicada como uma alternativa, com vantagem energética, na separação de um composto individual a partir de uma mistura de substâncias, representadas pelas matérias-primas ou subprodutos de reacção. Pode ocorrer como a formação de partículas sólidas a partir de um vapor, como a solidificação de um líquido fundido ou, ainda, como a formação de sólidos dispersos a partir de uma solução [59].

A cristalização e precipitação a partir de soluções são responsáveis por 70% de todos os materiais sólidos produzidos pela indústria química, permitem operar a baixa temperatura e com baixo consumo de energia, e são capazes de produzir materiais altamente puros num único e simples estágio. As condições operacionais determinam sobretudo a qualidade do produto em termos de pureza, filtrabilidade, fluidibilidade e reactividade [59].

Será feita, a seguir, uma breve revisão dos aspectos básicos que envolvem a cristalização industrial a partir de soluções.

### 2.5.2.1. Saturação, supersaturação, solubilidade, supersolubilidade

A condição de solubilidade ou saturação pode ser experimentalmente determinada aquecendo uma suspensão e observando a temperatura (temperatura de saturação) em que os sólidos são completamente dissolvidos. Acima desta temperatura, a solução é subsaturada. Ao ocorrer o arrefecimento desta mesma solução, as temperaturas abaixo da de saturação podem ser alcançadas sem a formação de quaisquer cristais. Nesta região, a solução é denominada supersaturada. A diferença ( $\Delta c$ ) entre a concentração da solução supersaturada ( $c$ ) e a concentração da solução saturada ( $c^*$ ) é chamada supersaturação absoluta, que é a força motriz do processo de cristalização:

$$\Delta c = c - c^* \quad (2.4)$$

Outras definições importantes são a taxa de supersaturação ( $S$ ) e a supersaturação relativa ( $\sigma$ ) onde:

$$S = c/c^* \quad (2.5)$$

$$\sigma = S - 1 \quad (2.6)$$

Caso a solução mencionada anteriormente seja arrefecida ainda mais, uma nova fase sólida é formada pela nucleação, num ponto específico, que define a zona metaestável, como está indicado na Figura 2.5, adaptada de [59].

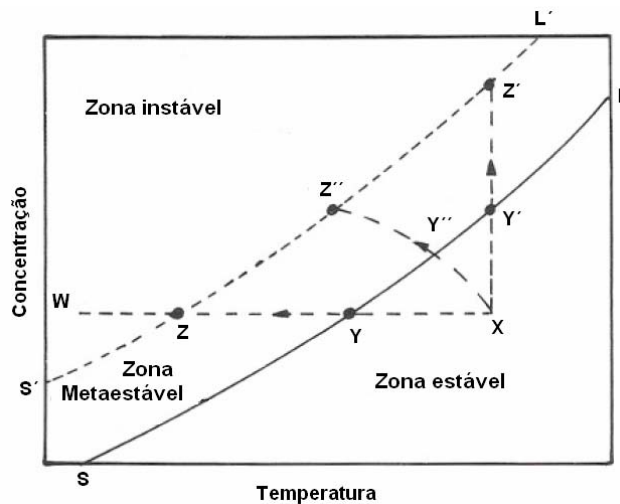


Figura 2.5 – Diagrama de solubilidade-supersolubilidade, adaptado de [59].

O diagrama solubilidade-supersolubilidade da Figura 2.5 oferece uma boa compreensão do processo de geração da supersaturação e cristalização. De acordo com a Figura 2.5, a curva de solubilidade normal para um sal é representada pela linha SL. As condições relativas de temperatura e concentração com que um sal se cristaliza são representadas pela linha S'L', denominada curva de supersolubilidade. Estas duas curvas dividem toda a área do diagrama em três zonas: estável, metaestável e instável. A curva S'L' não é tão bem definida quanto a curva SL. A zona metaestável varia de acordo com muitos factores tais como a taxa de arrefecimento, agitação, etc. Dentro da zona metaestável, nenhuma mudança de concentração ou temperatura pode resultar em cristalização. Também não há probabilidade de ocorrer cristalização espontânea nesta zona. Entretanto o crescimento de cristais pode ter lugar caso sementes de cristais sejam incorporados à solução. Acima da curva de supersolubilidade encontra-se a zona instável. Já nesta zona há toda a probabilidade de ocorrência de cristalização.

Considerando o ponto X como uma representação das condições relativas de temperatura e concentração de uma solução, se esta é arrefecida ao longo da linha XYZ sem qualquer perda de água, a cristalização espontânea pode começar somente quando a temperatura correspondente ao ponto Z, de supersaturação, é atingida. Um arrefecimento adicional até o ponto W pode ser necessário para sais altamente solúveis. A supersaturação pode ser atingida pela eliminação de algum teor de água da solução por evaporação à

temperatura constante, como mostra a linha  $XY'Z'$ . Neste caso, não é necessário avançar além do ponto  $Z'$  porque o grau de supersaturação da superfície de evaporação é muito maior do que o do seio da solução. Como resultado, uma fina camada de cristais começa a formar-se na superfície e, assim que cai dentro da solução, essa camada de cristais age como sementes dando início ao processo de cristalização no seio da solução. Na prática, utiliza-se uma combinação de evaporação e arrefecimento, como indica a curva  $XY''Z''$  [58].

Na prática industrial, partindo de uma solução binária saturada, a supersaturação pode ser gerada das seguintes formas, dependendo da solubilidade do soluto ou, mais precisamente, do declive da curva solubilidade-temperatura,  $dc^*/dT$  (Figura 2.6, adaptada de [59]):

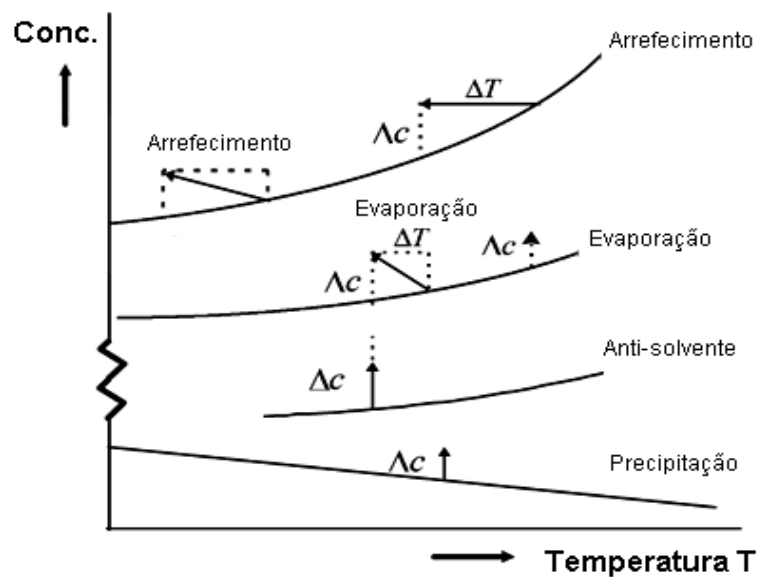


Figura 2.6 – Métodos de criação da supersaturação na cristalização a partir de soluções, adaptada de [59].

- (i) para substâncias muito solúveis ( $c^* > 0,2$  g de soluto/g de solvente), por arrefecimento da solução;
- (ii) para substâncias solúveis ( $c^* < 0,2$  g de soluto/g de solvente), por arrefecimento ou evaporação da solução, ou pela combinação destas, através de rápida evaporação;



- (iii) para substâncias com uma pequena taxa  $dc^*/dT$  ( $< 0,005$  g de soluto/g de solvente  $\cdot$  °C), por evaporação da solução;
- (iv) para substâncias ligeiramente solúveis ( $c^* < 0,01$  g de soluto/g de solvente), a supersaturação pode ser criada pela reacção química entre dois ou mais reagentes;
- (v) em todos os casos, a adição de um novo solvente, miscível ao solvente presente, onde o soluto é menos solúvel, pode ser aplicado.

A escolha do método de geração da supersaturação para cristalizar uma substância depende ainda das propriedades que se deseja ter no produto e de aspectos económicos [Hurle, citado por 59].

#### 2.5.2.2. Nucleação

Numa solução supersaturada, parte do soluto tende a reorganizar-se numa forma sólida. Entretanto, a formação da fase sólida (energeticamente favorável) implica na geração de uma interface (energeticamente desfavorável). Deste modo, para que ocorra a nucleação, uma barreira energética tem de ser vencida. Tal barreira é particularmente importante nos estágios anteriores ao processo de nucleação, quando somente algumas poucas moléculas ou iões em solução se reúnem para formar grupos com elevada razão superfície/volume [59].

Dependendo do sítio em que ocorre a nucleação, tem-se diferentes mecanismos [60], sendo os três mais importantes:

- (i) nucleação homogénea, ou seja, produção primária do núcleo na ausência de uma superfície;
- (ii) nucleação heterogénea, isto é, produção primária do núcleo numa superfície estranha;
- (iii) nucleação de superfície, ou seja, produção secundária do núcleo na superfície de um sólido da mesma espécie com a qual ele se precipita.

Nucleação homogénea – as moléculas ou pares iónicos da solução supersaturada juntam-se para formar grupos ou embriões que consistem de 100–1000 moléculas/grupo. Os embriões formam-se e desaparecem constantemente até assumirem um tamanho crítico ( $r_c$ ), acima do qual eles se tornam estáveis, isto é, já não retornam à solução. De acordo com a termodinâmica de cristalização [61], a mudança da energia livre ( $\Delta G$ ), associada à formação do embrião, é dada por:

$$\Delta G(r) = \Delta G_{vol} - \Delta G_{sup} \quad (2.7)$$

onde o primeiro termo é a mudança da energia associada à geração do volume e o segundo termo está relacionado com a geração da superfície. O primeiro termo,  $\Delta G_{vol}$ , é negativo, mas o segundo é positivo. Assim, somente depois de atingido certo tamanho " $r_c$ " que  $^*\Delta G_{vol} > ^*\Delta G_{sup}$  e  $^*\Delta G(r)$  torna-se negativo.

O tamanho crítico do núcleo,  $r_c$ , é função da taxa de saturação, ou seja, ele decresce à medida que esta aumenta, e pode variar entre 40 e 200 Å. Em termos práticos, portanto, com um elevado grau de supersaturação, é expectável produzir uma grande população de partículas ultra finas [59].

Outra característica crítica da dependência da taxa de nucleação, em relação à taxa de saturação, é o facto do núcleo se formar somente quando um valor crítico da taxa de supersaturação ( $S$ ), ou seja,  $S_{cr,homo}$ , é excedido. Para além do valor  $S_{cr,homo}$ , a taxa de nucleação aumenta acentuadamente, atingindo a taxa máxima rapidamente. A equação da taxa de nucleação assemelha-se à equação de Arrhenius [61]:

$$J = (2D/d^5) \exp(-\Delta G_{max}/k_B T) \quad (2.8)$$

onde  $J$  expressa o número de núcleos por unidade de volume e por unidade de tempo ( $m^3 \cdot s^{-1}$ );  $D$  é a difusividade do elemento soluto ( $m^2 \cdot s^{-1}$ );  $d$  é o diâmetro molecular do elemento soluto ( $m$ );  $K_B$  é a constante de Boltzman, que tem o valor de  $1,38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ .

Portanto parece que, uma vez iniciada a nucleação homogénea, ela se propaga rapidamente e, num curto espaço de tempo, ocorre a formação de um precipitado coloidal ultra fino.

De acordo com Giuliette [59], a nucleação homogénea é rara na prática industrial uma vez que as soluções geralmente contêm partículas estranhas que actuam como substratos para nucleação, denominada nucleação heterogénea primária.

Como foi dito anteriormente, a nucleação heterogénea ou superficial, ao contrário da nucleação homogénea, é induzida pela presença de partículas estranhas, contidas na solução, ou externas e tem uma ocorrência mais vulgar. Gupta [58] cita o exemplo das poeiras como fonte externa de nucleação. Em áreas laboratoriais ou industriais, a sua concentração pode atingir uma gama entre  $10^6$  e  $10^8$  partículas por litro de solução. Esta concentração é elevada o suficiente para induzir a cristalização, devendo ser mantida abaixo de  $10^3$  partículas por litro de solução para evitar a nucleação heterogénea. O tamanho óptimo de partículas estranhas capazes de induzir a nucleação heterogénea encontra-se na gama entre 0,1 e 1  $\mu\text{m}$ , não sendo necessário que elas sejam cristalinas, pois partículas amorfas podem também, segundo Gupta [58], gerar nucleação heterogénea em casos específicos.

A nucleação numa superfície já existente é favorecida, uma vez que a energia superficial é mais baixa do que aquela necessária para um novo núcleo e a energia livre,  $\Delta G_{\text{max}}$ , também é mais baixa. O resultado é um grande decréscimo da taxa de saturação crítica. Portanto, tem-se a seguinte condição:

$$1 < S_{\text{cr,sup}} < S_{\text{cr,hetero}} < S_{\text{cr,homo}}$$

A ordem das taxas de saturação crítica indica a ordem da energia de activação que controla a taxa de nucleação. A equação da taxa para a nucleação heterogénea tem a mesma forma da equação anteriormente apresentada para a nucleação homogénea [62].

Na nucleação secundária, que é do tipo heterogénea, a solução supersaturada é geralmente inoculada ou semeada com pequenas partículas do material a cristalizar. Este acto de semear é frequentemente praticado em processos de cristalização industrial para exercer um controlo sobre o tamanho e a distribuição do produto. Entretanto a solução pode também receber semente de cristais que não sejam constituídos pelo material a ser cristalizado. Um exemplo seria a utilização da semente amorfa  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  que pode nuclear eficientemente  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , a partir de sua solução aquosa [58].

Na prática, a nucleação secundária ocorre quando uma solução supersaturada entra em contacto com partículas do composto da cristalização (e não só) sob uma agitação moderada. As partículas colidem com as pás dos agitadores, com as paredes do cristizador e umas contra as outras, promovendo a sua abrasão. Assim, os cristais minúsculos, com tamanho inferior aos 100  $\mu\text{m}$ , que funcionam como núcleos, são gerados. O atrito ocorre preferencialmente em sítios específicos da superfície do cristal, tais como arestas e quinas. Para supersaturações elevadas surgem mais sítios preferenciais, uma vez que as superfícies do cristal se tornam, a nível atómico, grosseiras, podendo ocorrer crescimentos do tipo macro-estágios ou mesmo dendríticos [63].

A nucleação secundária é particularmente importante para a geração de produtos mais grosseiros, com tamanhos de grão acima dos 500  $\mu\text{m}$ , devido à destacada energia de colisão entre os cristais grandes. Por outro lado, se os cristais são menores do que 50  $\mu\text{m}$ , eles não geram núcleos secundários [59].

#### *2.5.2.3. Crescimento de cristais*

Após a nucleação, cada núcleo começa a crescer e a transformar-se num cristal visível. De acordo com Gupta [58], há várias teorias propondo mecanismos de crescimento dos cristais, baseadas nos conceitos de “energia de superfície”, “camada de adsorção” e “difusão”. Mas, para a aplicação prática da cristalização, seria importante concentrar-se nos seguintes factores: controlo da forma, distribuição do tamanho e fluxo dos cristais formados.

Para fins comerciais, os cristais prismáticos ou granulares são preferíveis por serem mais fáceis de fluir e menos propensos a agruparem-se em bolos. Entretanto há exemplos específicos de utilização, onde as formas planas, como agulhas, são mais recomendáveis. A forma do cristal vai depender do seu “habitus”, que resulta das diferentes taxas de crescimento das várias faces do cristal. Um rápido arrefecimento de uma solução pode, muitas vezes, resultar no crescimento preferencial de um cristal numa direcção particular, levando à formação de agulhas. O pH da solução também influencia o tipo de cristais. O sulfato de cobre, por exemplo, cristaliza-se geralmente em grãos, a partir de uma solução em água, mas, na presença de ácido sulfúrico, muda a forma para placas finas. A extensão da supersaturação também pode influenciar o “habitus” do cristal. O “habitus” só pode desenvolver-se a partir de uma elevada supersaturação, e, nestes casos, um inibidor da nucleação pode ser incorporado à solução para planear o crescimento do cristal. Além disso, a modificação do “habitus” pode ser feita recorrendo à adição de impurezas, como  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

Assim, a modificação do “habitus” de um cristal é necessária em toda e qualquer operação de cristalização industrial. E, para isso, há que controlar a taxa de arrefecimento ou evaporação, o grau de supersaturação, o pH da solução e o nível de impurezas que agem como modificadores do “habitus” [58].

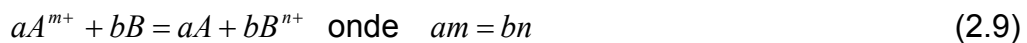
### 2.5.3. Cementação

O fenómeno de cementação é do conhecimento da cultura humana desde a antiguidade, mas o conhecimento do processo difundiu-se pela Europa no começo da Idade Média. Na época, o processo era utilizado principalmente pelos alquimistas, que promoviam o “milagre” da transmutação dos metais. A cementação é utilizada na indústria, há várias décadas, para a recuperação de metais, remoção de iões metálicos dos resíduos diluídos e na purificação de soluções [64].

Demopoulos [62] inclui a cementação, que é uma precipitação redutiva, no grupo dos vários métodos de precipitação explorados na hidrometalurgia, nomeadamente:

- (i) hidrólise/neutralização (hidróxidos, óxidos, sais básicos, etc.);
- (ii) precipitação química (sulfuretos, carbonatos, sais complexos);
- (iii) cristalização ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{PbCl}_2$ , sulfatos de níquel e cobre, sais cloretos, gesso, etc.);
- (iv) precipitação redutiva (cementação, hidrogénio e outros agentes redutores);
- (v) precipitação oxidativa ( $\text{Mn} \rightarrow \text{MnO}_2$ ).

O processo de cementação pode ser previsto em termos de potenciais de eléctrodo. O metal com potencial de oxidação mais positivo irá passar para a solução e deslocar um metal com potencial menos positivo [38], e a estequiometria da reacção pode ser descrita como [65]:



#### 2.5.3.1. Cinética e variáveis cinéticas da cementação

Os sucessivos estágios do processo de cementação são:

- (i) o transporte de iões  $A^{m+}$  através da camada de difusão para a superfície de reacção (metal B);
- (ii) a reacção electroquímica;
- (iii) o transporte de iões  $B^{n+}$  da superfície de reacção para o seio da solução.

Há premissas para assumir que nesta cadeia de eventos, o estágio mais lento, isto é, aquele que decide a taxa de reacção, é o transporte de iões  $A^{m+}$ . Concordando com essa suposição e levando em consideração que  $c_A$  diminui continuamente com o tempo, além de assumir que a superfície de reacção se

mantém constante com o decorrer da reacção, a equação que descreve o fenómeno pode ser derivada de:

$$-\frac{dc_A}{dt} = -\frac{dm_A}{vdt} = \frac{DS}{v\delta} = \frac{k_D S}{v} c_A \quad (2.10)$$

onde  $c_A$  e  $m_A$  representam a concentração e a massa do metal A;  $D$  é o coeficiente de difusão dos iões  $A^{m+}$ ;  $S$  é a superfície de reacção (geralmente identificada com a do metal B);  $v$  é o volume do electrólito;  $\delta$  é a espessura da camada de difusão e  $k_D$  é a constante de velocidade da reacção. A integração da equação anterior (2.10) leva a uma nova equação, que pode ser dada por:

$$\ln \frac{c_A}{c_{0A}} = -\frac{k_D S}{v} t \quad (2.11)$$

e ambas levam à equação (2.12) que indica que a taxa de cementação é uma função continuamente decrescente com relação ao tempo, isto é:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{k_D S}{v} c_{0A} \exp\left(-\frac{k_D S}{v} t\right) \quad (2.12)$$

Durante muito tempo não havia método para determinar directamente a taxa dos processos de cementação. Como regra, não a diferencial primária (2.10), mas a sua integral secundária (2.11) é que era confrontada com os resultados experimentais. Para isso, a concentração  $c_A$  era determinada em subsequentes estágios de cementação. Os dados obtidos dessa forma confirmam, dentro da dispersão dos resultados experimentais, a existência da dependência linear  $\ln c_A = f(t)$ , prevista pela equação (2.11). Ela exprime a confiança da equação (2.10) bem como do modelo de processo aceite [65].

O processo de cementação pode ser controlado pelo mecanismo de difusão, controlado quimicamente ou pode ainda haver alternância de um mecanismo para outro durante o processo, isto dependendo de determinados factores tais

como: natureza do agente de precipitação, taxa de precipitação metálica, que por sua vez, varia em função da temperatura, pH, agitação, etc. Considerando ainda a reacção geral (2.9), quanto menos nobre é o metal agente de precipitação (B), mais baixo é o potencial de redução catódica dos iões  $A^{m+}$  e, de forma similar, maior é a taxa de formação de núcleos de cristais A. Como resultado, o depósito é composto de grãos mais finos e a área de superfície específica é maior. Um exemplo típico é o chumbo cementado por ferro, que forma um depósito com grandes cristais dendríticos (contendo já alguns milímetros de comprimento e largura); enquanto que o chumbo cementado por zinco, um metal menos nobre que o ferro na série de potenciais electroquímicos, forma um depósito esponjoso constituído de cristais do tipo micropartículas. A taxa de cementação no caso do zinco é muitas vezes maior do que no caso do ferro como agente de precipitação [65], e aí o processo torna-se controlado pelo mecanismo de difusão.

O aumento da temperatura contribui para o aumento da taxa de reacção, tornando-a controlada por difusão. À baixa temperatura não há influência da agitação, mas ao se elevar a temperatura, observa-se que a taxa de reacção se torna mais fortemente dependente da agitação do meio, o que caracteriza um típico processo controlado por difusão.

Quanto ao pH, para a generalidade dos sistemas, um valor muito baixo pode causar o consumo excessivo do metal agente de precipitação. Ao invés, um valor demasiado elevado pode originar coprecipitação de sais como hidróxidos, fosfatos ou outros sais complexos contendo o metal agente de precipitação [46,38]. Fathi Habashi [38] cita reacções paralelas que podem ocorrer durante a cementação. Por exemplo, na reacção prévia entre o ião  $Pd^{2+}$  e o cobre, o ião  $Cu^{2+}$  libertado reage com o cobre metálico de acordo com a reacção:



Outro fenómeno importante é a tendência do metal cementado de se redissolver quando há um período muito longo de contacto com a solução, uma espécie de reacção reversa [38].



### 2.5.3.2. Processos de Cementação utilizando zinco

Vários são os processos em que, para se produzir zinco de elevado grau de pureza, designado zinco electrolítico, é necessário recorrer à purificação do electrólito através da remoção de impurezas como cobre, cobalto, níquel, cádmio, de entre outros, inclusive com recuperação de alguns, utilizando a cementação com pó de zinco [46, 66, 67].

Hansen [67] descreveu o processo existente na Falconbridge Kidd Creek, em Ontário, Canadá, onde o zinco é produzido pelo processo electrolítico. Na primeira etapa de purificação do electrólito, é removida a principal impureza, que é o cobre, através da reacção:



que ocorre num reactor de agitação contínua. Assume-se que a reacção é instantânea desde que haja partículas de zinco metálico suficientemente pequenas para a sua pronta dissolução. Mas, de acordo com o autor, citando Bamle (1993), haverá lugar para reacções paralelas do cobre na forma de óxidos ( $Cu_2O$ ) e hidróxidos ( $Cu(OH)_2$ ).

Durante o processo, a experiência dos operadores da empresa, através da adição de mais ou menos pó de zinco para remover a mesma quantidade de cobre em solução, parece indicar que a eficiência estequiométrica pode variar. Para uma conversão estequiométrica, isto é, um ião zinco reduzir um ião cobre para um átomo de cobre metálico, o factor de eficiência estequiométrica deve ser igual a 1,0. Isto corresponde a 1,0286 g de zinco para reduzir 1,0 g de cobre. Um valor médio típico para a eficiência estequiométrica será 0,95, o que corresponde a adicionar  $0,95 \times 1,0286$  (~0,98) g de zinco para reduzir 1,0 g de cobre. Entretanto, após calcular o factor de eficiência estequiométrica, recorrendo a dados operacionais recolhidos ao longo de 8 dias, considerando o reactor como um processo dinâmico simples de primeira ordem, o autor encontrou valores para o factor de eficiência entre 0,7 a 1,3, muito distantes do valor 1,0, o que caracteriza baixa eficiência. Outros cálculos, ainda efectuados

por Hansen [67], mostraram que a eficiência estequiométrica pode variar até 25% num período de 3h, com causas não muito claras, apesar de saber-se estarem envolvidos problemas de fenómeno químico e de medição. Uma das causas mais flagrantes é o tamanho de grão do zinco, pois partículas muito grandes vão precipitar-se reduzindo a eficiência do processo. Outra causa seria a coprecipitação do cobre como óxidos e hidróxidos, como já havia sido mencionado anteriormente. Finalmente a variação da temperatura, pH e existência de outros iões metálicos poderão fazer variar a precisão das medições.

### *2.5.3.3. Aplicação da cementação*

Apesar de se tratar de um processo antigo, como foi referido na secção 3.1., um número crescente de estudos tem vindo a ser publicado, descrevendo aplicações na recuperação de elementos metálicos de diferente natureza, como por exemplo ouro [68, 69], prata [70, 71], cobalto [72, 73], cádmio [74], níquel [72, 83], cobre [76, 77, 67, 77, 78 79]. Além disso, a cementação é utilizada muitas vezes na depuração de soluções e suspensões [79-82].

De entre vários estudos relativamente recentes, resumem-se os trabalhos de Karavasteva [77] e Hsu et al. [69].

Karavasteva [77] estudou a influência de adição de três diferentes surfactantes orgânicos (nonilfenolpolietileno glicol – D1, ácido dinaftilmetano-4,4'-dissulfónico – D2 e polietileno glicol com peso molecular 400 – D3) na cementação de cobre com pó de zinco, além de investigar a estrutura do depósito de cimento, ao variar a temperatura e a concentração dos surfactantes.

Ao citar Zelikman et al. (1983), Habashi (1980) e Roever e Erzberbau (1958), Karavasteva [77] afirmou que, em princípio, a cinética de cementação, a estrutura e a redissolução do depósito de metal cementado dependiam da presença de agentes surfactantes na solução. Sobre a adição de surfactantes orgânicos foram retiradas as principais conclusões:

- (i) a presença de qualquer dos três surfactantes utilizados nas experiências promovia uma reacção de cementação que não seguia uma cinética de primeira ordem;
- (ii) o cobre depositado sem a adição de surfactantes formava uma estrutura dendrítica típica, com uma porosidade aceitável;
- (iii) a adição dos surfactantes, de modo geral, causava uma agregação dos depósitos de cobre.

O objectivo do trabalho de Hsu et al. [69] foi desenvolver um método específico para tratar uma solução de cianeto vinda da lixiviação de um minério aurífero, rica em cobre. A solução do problema resumia-se em evitar a co-adsorção do cianeto de cobre no carvão activado e sua consequente co-eluição juntamente com o ouro na solução final, que geralmente segue para a electrólise ou cementação de ouro com zinco, e subsequente recuperação do ouro. Utilizando um sistema de eléctrodo com disco rotativo, realizou estudos electroquímicos para verificar a redução do cianeto de cobre (I) e dissolução do zinco, em diferentes condições de temperatura, pH e concentrações de cianeto livre. Os resultados indicaram que:

- (i) o processo de cementação era controlado pela redução do componente electroquimicamente activo  $\text{Cu}(\text{CN})^{-2}$ ;
- (ii) poderia ser alcançada uma maior taxa de cementação a temperaturas mais elevadas, para menores valores de pH e usando quantidades mais reduzidas de cianeto livre ou numa razão molar cianeto livre/cobre (I) inferior a 4:1;

Visto que a cementação do ouro utilizando zinco, a partir da solução de cianeto, não era afectada pelas condições citadas em (ii), o processo poderia ser concebido para remover, de forma efectiva, todo o ouro contido na mistura de ouro e cobre da solução de cianeto, deixando o cobre na solução. Isto foi confirmado ao obterem, após experiências de cementação com pó de zinco,

uma remoção com recuperação de ouro acima de 95% de ouro, deixando cerca de 95% de cobre na solução, a um pH 11,5 e a uma concentração de cianeto livre superior a 15 mM.

Hsu et al. [69] concluíram ainda que, para os casos estudados, a taxa de cementação de ouro era dez a mil vezes maior do que a taxa de reacção do zinco com o cobre.

## 2.6. *Extracção por solventes*

### 2.6.1. *Conceito*

A extracção por solventes, também denominada extracção líquido-líquido, é uma técnica utilizada para purificar, separar e concentrar constituintes de uma fase aquosa. A extracção por solventes em hidrometalurgia começou em 1942, quando éter foi usado como extractante na purificação do urânio, a partir de uma solução de ácido nítrico. A técnica evoluiu até a complexa separação dos elementos terras raras, metais do grupo da platina, além de operações em grande escala, utilizadas na extracção de minérios oxidados contendo metais comuns (Cu, Ni, Co, Zn, Fe, etc), e hoje a extracção por solventes é considerada um dos processos mais importantes dentro da hidrometalurgia.

Um esquema ilustrando as etapas do processo é apresentado na Figura 2.7. A primeira etapa, extracção, envolve a transferência selectiva do metal de interesse (M) da fase aquosa de alimentação para a fase orgânica, conforme mostra a equação genérica:



Na equação anterior HR indica um extractante ácido, constituinte orgânico activo da fase aquosa e principal responsável pela extracção do metal (M). A fase orgânica carregada com o metal é denominada extracto.

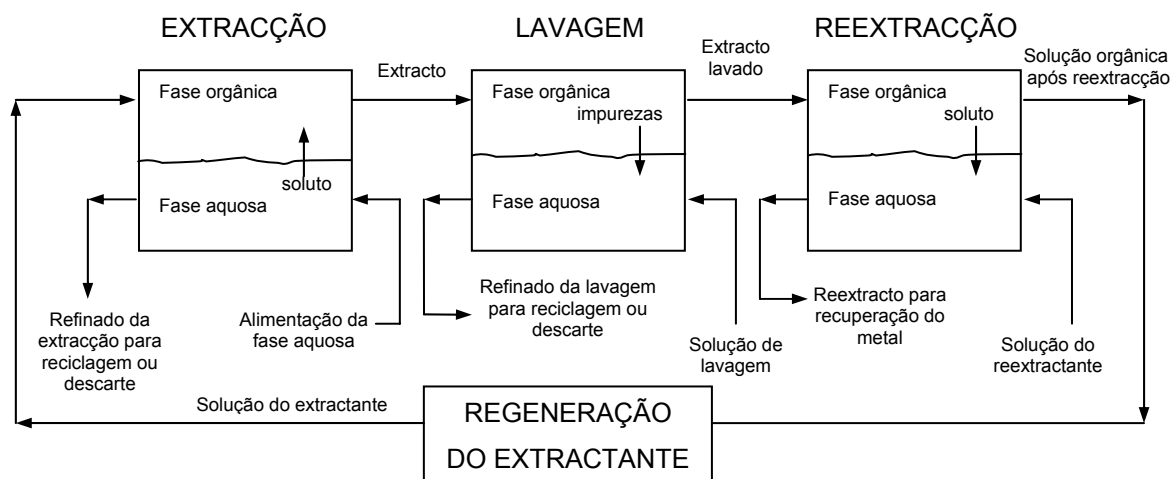


Figura 2.7 – Esquema genérico de um processo de extração por solventes.

Além dos extractantes, a fase orgânica é constituída pelo diluente (líquido orgânico no qual o extractante e os modificadores são diluídos) e pelos agentes modificadores (agentes adicionados à fase orgânica para aumentar a solubilidade do extractante, melhorar a separação das fases ou suprimir a formação de emulsões). A fase aquosa após a extração, denominada refinado, pode ser tratada para posterior reutilização ou descarte ou enviada para etapas de recuperação de outros constituintes de interesse. Este último caso é típico, por exemplo, de processos de separação de terras raras.

A extração é geralmente avaliada quantitativamente através do coeficiente de extração,  $E$ , e calculado pela expressão:

$$E = [\text{Me}_1] \text{ total na fase orgânica} / [\text{Me}_1] \text{ total na fase aquosa}$$

Tratando-se de um processo de separação, mais importante do que o nível de extração de um dado metal,  $\text{Me}_1$ , é a separação relativa dos demais constituintes da fase aquosa (ou da fase orgânica, quando a separação ocorre na reextração). A eficiência de separação pode ser avaliada pelo factor de separação,  $FS$ :

$$FS = E_{\text{Me}_1} / E_{\text{Me}_2} \quad (2.16)$$

que é calculado a partir dos coeficientes de separação individuais.

A segunda etapa de um processo de extracção por solventes é denominada lavagem. A lavagem visa a remoção selectiva de um metal ou impureza, co-extraído com o metal de interesse pela fase orgânica. A lavagem pode ser efectuada após a reextracção, sendo neste caso utilizada para a remoção de produtos da degradação do solvente ou complexos que não são eficientemente reextraídos.

Finalmente, tem-se a etapa de reextracção. Nesta etapa, o metal é transferido de volta para uma fase aquosa livre de contaminantes para formar uma solução relativamente mais concentrada do que a original. A fase orgânica retorna à etapa de extracção; em alguns casos após sua regeneração. Na equação genérica de extracção apresentada anteriormente, o deslocamento do equilíbrio no sentido da extracção (reacção directa) ou no sentido da reextracção (reacção inversa) é controlado pelo ajuste do pH. Em alguns casos as condições de reextracção podem ser ajustadas de forma a separar dois ou mais metais extraídos pelo solvente.

### *2.6.2. Equipamentos e método de análise do número de estágios*

À escala industrial, os equipamentos utilizados na extracção por solventes podem ser agrupados em duas categorias principais:

- (i) misturadores-decantadores (“mixer-settler”);
- (ii) colunas.

Os misturadores-decantadores possuem dois compartimentos. No primeiro ocorre a mistura das fases aquosas e orgânica. Através da mistura, faz-se a dispersão de uma das fases na outra, o que propicia o aumento da área total da interface líquido-líquido no sistema e, como consequência, a cinética de transferência de massa. No compartimento adjacente, a mistura é deixada em repouso para que ocorra a separação das fases. O conjunto misturador-decantador compõe um estágio de separação. A prática industrial envolve a

utilização de vários misturadores-decantadores, ou seja, a utilização de múltiplos estágios nas etapas de extracção, lavagem e extracção. Os misturadores-decantadores caracterizam-se pela flexibilidade, elevada eficiência, tempos de residência e consumo de energia relativamente elevados, em especial em função do consumo de energia pela agitação. O número de estágios necessários para uma dada separação é determinado pelo método McCabe-Thiele, apresentado a seguir.

Nas colunas, a mistura e a separação de fases são efectuadas em uma mesma unidade de equipamento. A dispersão da fase orgânica na fase aquosa é efectuada na base da coluna, através da utilização de dispersores. As gotículas do reagente orgânico, menos denso do que a fase aquosa, ascendem até o topo da coluna onde ocorre a coalescência. A fase aquosa é alimentada no topo da coluna e desce até a base, onde é recolhida. A transferência de massa ocorre durante o movimento relativo das fases.

#### *2.6.2.1. Método McCabe-Thiele*

O método McCabe-Thiele é utilizado na análise de operações unitárias que envolvem a transferência de massa entre duas fases imiscíveis a ocorrer em múltiplos estágios, como é o caso da extracção por solventes, lavagem contracorrente, dentre outras. Cada estágio representa a unidade (por exemplo um tanque misturador-decantador) onde ocorre a transferência de massa do soluto entre as fases colocadas em contacto. Se o tempo de transferência é suficiente para que o equilíbrio seja atingido, tem-se um estágio teórico ou ideal. O número de estágios numa operação real pode ser calculado a partir do número de estágios teóricos e de factores de correcção denominados eficiência de estágio.

Através da representação gráfica dos dados de equilíbrio (isotérmica de equilíbrio) e das equações de balanço de massa no circuito (recta de operação), o método McCabe-Thiele possibilita obter o número de estágios necessários para uma determinada extracção. A isotérmica de equilíbrio relaciona as concentrações de equilíbrio nas duas fases a partir dos dados de

equilíbrio obtidos em ensaios de laboratório. A recta de operação representa o balanço de massa global (em todo o circuito) e para cada estágio isolado.

Considerando uma operação em contra-corrente, como a ilustrada na Figura 2.8, o balanço de massa é representado pela equação:

$$A x_0 + O y_{n+1} = A x_n + O y_1 \quad (2.17)$$

A e O representam os caudais (unidade de volume ou massa por unidade de tempo) das fases aquosa e orgânica, respectivamente; x e y representam as concentrações do soluto nas fases aquosa e orgânica, respectivamente.

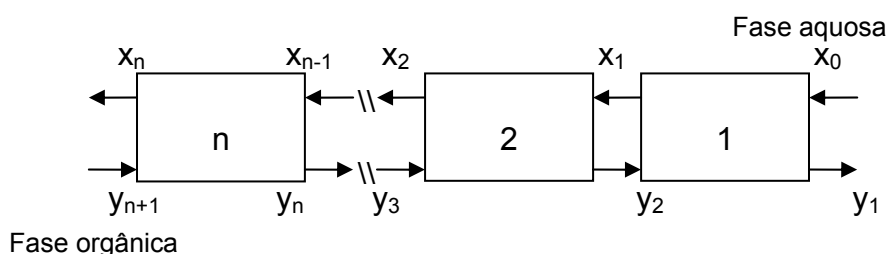


Figura 2.8 – Representação esquemática de um circuito em contra-corrente.

Considerando que as fases orgânica e aquosa são completamente imiscíveis (esta é uma condição necessária para a viabilidade económica do processo):

$$A (x_0 - x_n) = O (y_1 - y_{n+1}) \quad (2.18)$$

$$A/O = (y_1 - y_{n+1})/(x_0 - x_n) \quad (2.19)$$

A última equação representa uma recta com declive A/O e que passa pelos pontos  $(x_0, y_1)$  e  $(x_n, y_{n+1})$ . O declive da recta de operação varia em função da mudança de relação de fases A/O. Considerando um caudal de fase aquosa (A) constante, se o caudal da fase orgânica (O) for reduzido relativamente à fase aquosa, o declive da recta de operação aumenta, o que implica na necessidade de um maior número de estágios para obter a mesma separação. O declive máximo, ou seja, a quantidade mínima de reagente orgânico é determinada quando a recta de operação encontra a curva de equilíbrio (veja-se a recta indicada na Figura 2.9). Esta condição corresponde a um número



infinito de estágios. O número de estágios corresponde ao número de degraus construídos a partir da recta de operação. Na Figura 2.9 é ilustrada uma operação em dois estágios. Cada degrau representa o balanço de massa em um estágio. Para o primeiro estágio da Figura 2.9:

$$A(x_0 - x_1) = O(y_1 - y_2) \quad (2.20)$$

$$A/O = (y_1 - y_2)/(x_0 - x_1) \quad (2.21)$$

Os estágios 1 e 2 da Figura 2.9 são estágios ideais, uma vez que se considera que o equilíbrio é atingido: o degrau alcança a curva de equilíbrio.

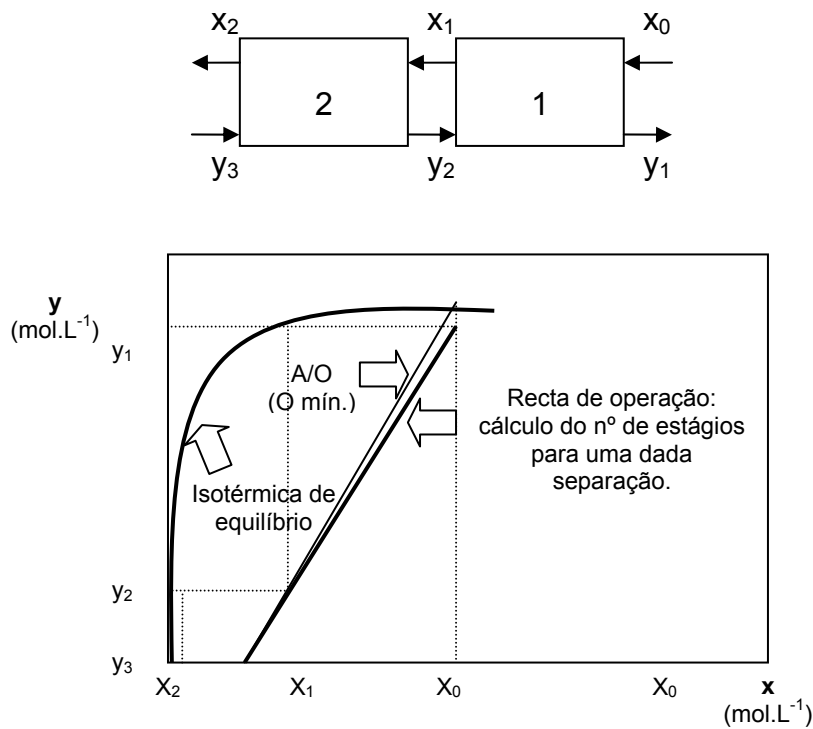


Figura 2.9 – Representação esquemática de um circuito em contra-corrente para dois estágios e representação da isotérmica de equilíbrio e da recta de operação; x é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 1 e y é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 2. Figura adaptada de Ciminelli [37].

Se as concentrações na saída de um estágio (por exemplo,  $x_1$  e  $y_1$ ) são inferiores às concentrações de equilíbrio, o estágio é considerado não ideal ou real. A eficiência de Murphree estabelece o desvio da idealidade.

Para a fase aquosa:

$$EM_x = 100 [(x_0 - x_1') / (x_0 - x_1)] \quad (2.22)$$

E para a fase orgânica:

$$EM_x = 100 [(y_1' - y_2) / (y_1 - y_2)] \quad (2.23)$$

A Figura 2.10 ilustra o caso de estágios para uma operação em contra-corrente, estágios não ideais, com eficiência inferior a 100% relativa à fase aquosa (a componente horizontal do degrau não atinge a curva de equilíbrio).

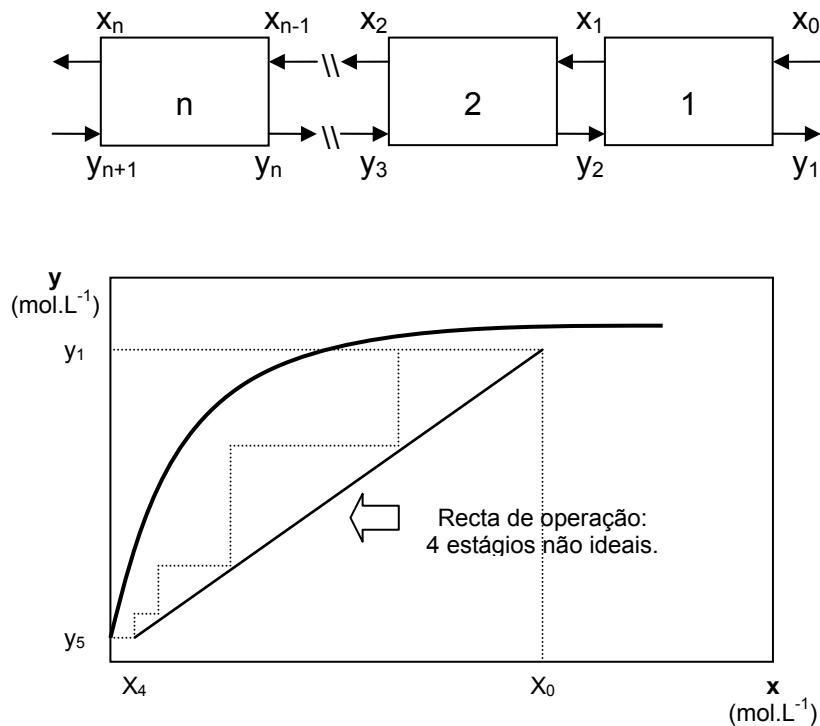


Figura 2.10 – Representação esquemática de um circuito em contra-corrente para n estágios e representação da isotérmica de equilíbrio e da recta de operação; x é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 1 e y é a concentração de equilíbrio do soluto na fase 2. Estágios não ideais. Figura adaptada de Ciminelli [37].

### *2.6.3. Aplicação da técnica em trabalhos recentes*

Actualmente há oferta de um vasto número de extractantes (acima de 40 reagentes) disponível para uso na hidrometalurgia, dos quais uma dúzia, no mínimo, está a ser empregue no dia-a-dia. A Tabela 2.3 apresenta uma lista com os extractantes orgânicos comerciais e em desenvolvimento para a hidrometalurgia [45].

Tabela 2.3 – Extractantes orgânicos comerciais e em desenvolvimento para a hidrometalurgia.

Adaptado de [45].

Classe de extractante	Tipo	Exemplos	Fabricante	Uso comercial
Extractantes ácidos	Ácidos carboxílicos	Ácidos nafténicos, versáticos	Shell Chemical Co.	Separação cobre/níquel, extracção de níquel, recuperação de ítrio.
	Ácidos alquil fosfóricos	Ácidos dialquil fosfóricos e análogos de enxofre	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (DP-8R, DP-10R, TR-83, MSP-8); Bayer AG (D2EHPA BaySolvex puro); Albright & Wilson Americas (D2EHPA).	Extracção de urânio, terras raras, separação de níquel/cobalto, extracção de zinco, etc.
	Ácidos alquil fosfónicos	Ácido 2-etilhexil fosfónico e análogos com enxofre.	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PC-88A); Albright & Wilson Americas (Ionquest 801), Tianjin Beichen, China (P507).	Separação de níquel/cobalto, terras raras.
	Ácidos alquil fosfínicos	Ácidos dialquil fosfínicos e análogos de enxofre	Cytec Inc. (CYANEX 272, 302 and 301); Daihachi Chemical Industry Co Ltd (PIA-8);	Separação de níquel/cobalto, extracção de zinco e ferro, separação de terras raras.
	Ácidos aril sulfónicos	Ácido dinonil naftaleno sulfónico	King Industries Inc. (Synex 1051)	Extracção de magnésio
Extractantes ácido-quelantes	hidroxioximas	$\alpha$ e $\beta$ - hidroxioximas	Cognis Inc. (reagentes LIX); Cytec Inc. (reagentes Acorga)	Extracção de cobre, níquel.
	$\beta$ - dicetonas	LIX 54	Cognis Inc.	Extracção de cobre da solução amoniacal
	Ácidos hidroxâmicos	LIX 1104	Cognis Inc.	Propostos para reprocessamento de combustíveis nucleares, extracção de ferro e extracção do As, Sb e Bi dos electrólitos de cobre (nos tanques de electrólise).
Extractantes básicos	Aminas primárias	Primene JMT, Primene 81R	Rohm & Haas.	Sem uso comercial conhecido
	Aminas secundárias	LA-1, LA-2	Rohm & Haas.	Extracção de urânio, extracção de vanádio e tungsténio
	Aminas terciárias	Várias "alamines", em particular "Alamine" 336	Cognis Inc.	Extracção de urânio, extracção de cobalto do meio cloreto, extracção de tungsténio, vanádio, etc.
	Sais de amónio	Aliquat 336	Cognis Inc.	extracção de vanádio, outros possíveis usos para crómio, tungsténio, urânio, etc.
	Amida mono-substituída			Separação do irídio/ródio
	Triálquil guanidina	LIX 79	Cognis Inc.	Extracção do ouro da solução de cianeto
Extractantes de solvatação e quelantes não iónicos	Ésteres fosfóricos, fosfónicos e fosfínicos e análogos com enxofre	TBP (tributil fosfato), DBBP, TOPO (óxido de triocilfosfina), Cyanex 921, Cyanex 923, Cyanex 471X.	Union Carbide, Albright & Wilson, Daihachi Chemical Industry Co Ltd, Cytec Inc.	Refinado de $U_3O_8$ , reprocessamento de combustíveis nucleares, extracção de Fe, separação de Zr/Hf, Nb/Ta, terras raras, extracção de ouro.
	Vários álcoois, cetonas, ésteres, éteres, etc	MIBK (metil isobutil cetona), etc	Vários	Separação de Zr/Hf e Nb/Ta
	Sulfóxidos alquilo e arilo	?	?	?
	Sulfuretos alquilo e arilo	Sulfuretos de di-n-octilo e di-n-hexilo	Daihachi Chemical Industry Co Ltd (SFI-6), outros.	Extracção do paládio, refinação de metais do grupo da platina.

Flett [45] adverte que os reagentes da Daihachi, DP-8R, DP10-R e TR-63 são, respectivamente, DE2HPA, ácido bis-isodecil fosfórico e ácido bis-isostearil fosfórico. Cyanex 272 é ácido bis(2,4,4 trimetilpentil) fosfínico e Cyanex 302 e

301 são, respectivamente, os análogos mono e ditio do Cyanex 272. PIA-8 é ácido di(2-etilhexil) fosfínico e SFI-6 é sulfureto di-hexilo.

Relativamente à separação dos metais de interesse neste trabalho, uma análise da literatura que cobriu a mais recente informação sobre o papel dos extractantes revela que os ácidos organofosforados são, muitas vezes, os extractantes escolhidos. O ácido bis-(2-etil-hexil)-fosfórico (D2EHPA), como o representante mais solicitado deles, permite uma recuperação eficiente de zinco e cobre a partir de soluções sulfúricas com baixo pH (2,5 a 3,5). Nesta gama de pH, se existir ferro no sistema, poderá ser completamente extraído [84,85]. Além disso, o D2EHPA tem sido empregue na recuperação de níquel a partir de soluções à base de sulfatos numa gama de pH que deve situar-se entre 6 e 7 [84, 85-88]. Alguns trabalhos relatam ainda uma separação eficiente entre níquel e cobalto a valores de pH mais baixos, ao utilizar D2EHPA e Acorga M5640 (derivado da hidroxioxima) [89], e D2EHPA e LIX 860 (um composto à base de hidroxiariloxima) [90]. A extracção de crómio com D2EHPA, a partir de soluções sulfúricas, tem também sido investigada [91], e descobriu-se que é necessária uma variação de pH entre 3 e 4 para se obter uma elevada eficiência de extracção daquele ião metálico. No entanto, para que ocorra uma efectiva extracção de crómio, há que fazer uso de agentes modificadores e de reextracção, que neste caso será uma mistura de NaOH e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [91], enquanto que para outros metais, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou sais sulfatos apresentam sempre boa eficiência na fase de reextracção [84-88]. Um outro trabalho que merece aqui ser mencionado [92] refere-se ao uso do D2EHPA ou lonquest 801 (derivado do ácido fosfínico) na extracção prévia de ferro e zinco em banhos saturados de deposição de níquel, a um pH 4 e, a seguir, a aplicação do LIX 841 (uma hidroxiariloxima) para finalmente recuperar o níquel da solução resultante, a valores de pH acima de 6.

A Figura 2.11 apresenta as curvas de extracção para alguns iões metálicos, com o uso do D2EHPA, em função do pH de soluções à base de sulfatos.

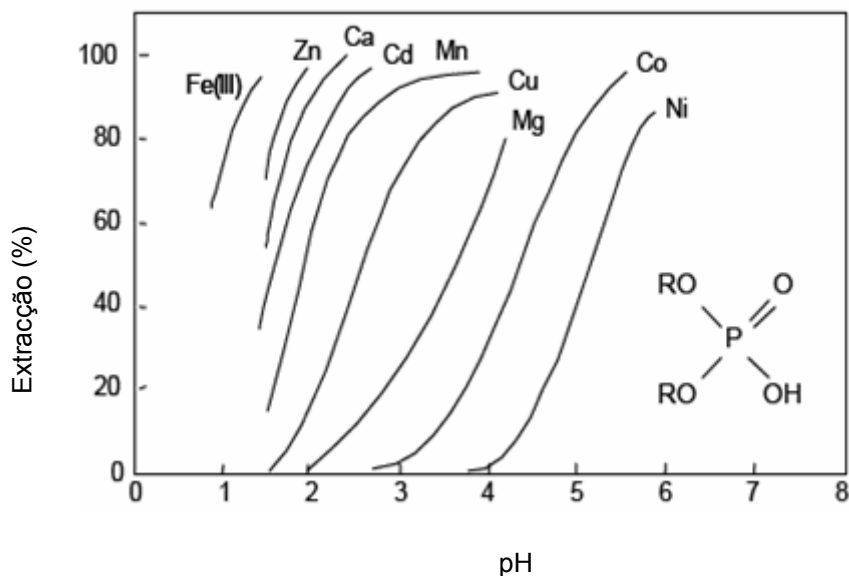


Figura 2.11 – Isotérmicas de extração para determinados metais, usando D2EHPA, em função do pH de soluções à base de sulfatos. Figura adaptada de [93].

Como sugere a Figura 2.11, o grau de extração dos íons metálicos pode ser fortemente dependente do pH, e, portanto, é fulcral garantir um controlo rígido deste parâmetro caso se tenha como objectivo a separação de diferentes espécies metálicas numa solução.

Outro ácido organofosforoso também bastante requisitado por ser muito adequado a esses propósitos é o Cyanex 272. Vários são os trabalhos que relatam o Cyanex 272 como o agente mais eficaz para a extração de, por exemplo, ferro, zinco, cromo, cobre e níquel a partir de soluções sulfúricas ou soluções à base de sulfatos, cuja média do valor de  $\text{pH}_{0.5}$  ( $\text{pH}_{0.5}$  significa o pH correspondente a 50% de extração do íon metálico considerado) é de cerca de 1,6; 3,0; 4,5; 4,6 e 7,05, respectivamente [94-98]. A Figura 2.12, apresentada a seguir, exhibe as curvas de extração para alguns íons metálicos mediante o uso do Cyanex 272. Há ainda o relato de uma separação extraordinária de cobalto e níquel utilizando Cyanex 272, a partir de soluções sulfúricas ou soluções à base de sulfatos, resultando numa extração de 99,4% de cobalto juntamente com somente 3% de níquel, para um pH de aproximadamente 6 [99].

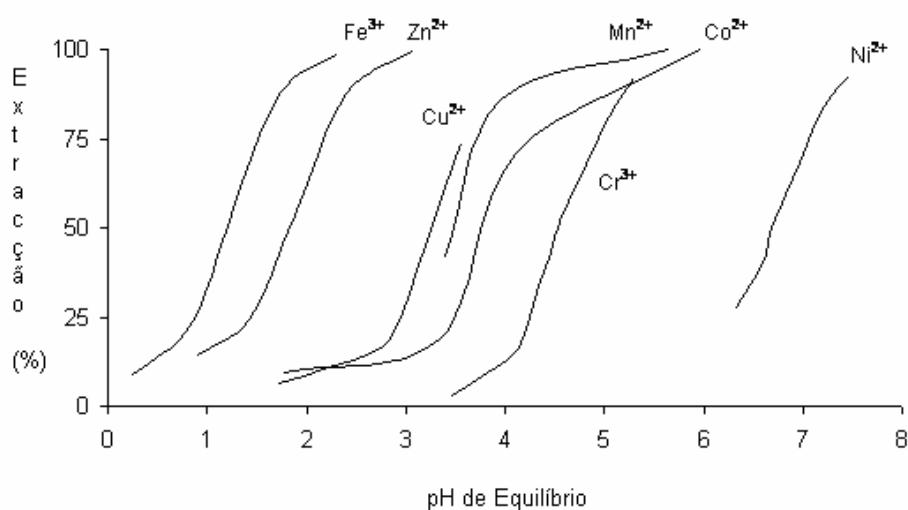


Figura 2.12 – isotérmicas de extração para determinados metais usando Cyanex 272. Os resultados referentes ao  $\text{Cr}^{3+}$  foram obtidos por Lanagan e Ibane [95], enquanto os outros são reportados por Rickelton et al. [96]. A Figura foi adaptada de [95].

De um modo geral, pode-se afirmar que o Cyanex 272 necessita de valores de pH mais elevados do que o D2EHPA para a extração dos mesmos íons metálicos, sendo este comportamento explicado pelo facto dos derivados de ácido fosfínico serem ácidos mais fracos do que os fosfóricos [84]. Esta propriedade da acidez é determinante quando se tem em conta que as extrações dos íons metálicos ocorrem através de uma troca entre estes e os átomos de hidrogénio presentes nos extractantes. Os átomos de hidrogénio são libertados para a solução aquosa, o que faz baixar o pH de equilíbrio do sistema após a extração [84]. Jha e outros [36] fizeram uma abrangente revisão sobre vários processos hidrometalúrgicos, incluindo a extração por solventes para recuperar zinco dos resíduos industriais. Dentro das oportunidades em processos aquosos, Mihaylov [100] apresenta os avanços na química e engenharia no que se refere à extração por solventes industrial, com ênfase na separação níquel/cobalto.

### 3. CARACTERIZAÇÃO DAS LAMAS

Este capítulo foi dividido em duas partes. Na primeira estão reunidos os dados obtidos a partir do contacto e visita a uma série de empresas portuguesas do sub-sector dos tratamentos de superfície (do sector das indústrias metalúrgicas de base) que dispunham de estações de tratamento físico-químico dos efluentes (ETAR's), com recolha de amostras de lama. As amostras recolhidas foram caracterizadas em termos físicos e químicos. Foi efectuado um agrupamento das lamas de acordo com a caracterização realizada.

Na segunda parte são apresentados os dados da selecção, recolha e caracterização da lama galvânica escolhida para o estudo de tratamento hidrometalúrgico, no âmbito da sua valorização.

#### 3.1. LEVANTAMENTO, RECOLHA, CARACTERIZAÇÃO E AGRUPAMENTO DAS LAMAS

##### *3.1.1. Procedimento experimental*

##### *3.1.1.1. Levantamento e recolha de amostras*

Com o objectivo de representar as diferentes tipologias de resíduos provenientes do sub-sector dos tratamentos de superfície, abrangido pelo sector das indústrias metalúrgicas de base, efectuou-se uma pesquisa de empresas em diferentes zonas do País. Para isso, foram seleccionadas várias empresas, englobando os tratamentos:

- (i) anodização de alumínio;
- (ii) cromagem decorativa;
- (iii) zincagem;
- (iv) tratamentos mistos (zincagem, cromagem, cobreagem, latonagem, etc.).



Cada uma das empresas foi visitada para a obtenção de informações relativas à geração dos resíduos provenientes das ETAR's e recolha de amostra.

### 3.1.1.2. Caracterização das lamas

#### 3.1.1.2.1. Caracterização química e mineralógica

Para realizar a análise química das lamas recolhidas, tomou-se uma massa de 1,0 g de cada uma das amostras, que foi posteriormente submetida a digestão ácida com água-régia. A partir do eluato obtido, foi feita uma análise química quantitativa, quanto aos elementos: alumínio, cálcio, cobre, crómio, ferro, níquel e zinco. A análise química foi efectuada através do método de espectrometria de absorção atómica (EAA), num aparelho da marca GBC, modelo 904AA. A Tabela 3.1 apresenta as condições operatórias utilizadas no doseamento dos elementos supracitados.

Tabela 3.1 – Condições operatórias utilizadas no doseamento dos elementos alumínio, cálcio, cobre, crómio, ferro, níquel e zinco na espectrometria de absorção atómica.

Elemento	$\lambda$ (nm)	I (mA)	T.C.	L.F. (nm)	G.T. (mg.L <sup>-1</sup> )	S (mg.L <sup>-1</sup> )
Al	396,2	10,0	PA-Ac.	0,5	25 – 110	0,55
Ca	422,7	10,0	PA-Ac.	0,5	1 – 4	0,02
Cu	324,7	3,0	Ar-Ac.	0,5	1 – 5	0,025
Cr	359,3	6,0	PA-Ac.	0,2	4 – 20	0,09
Fe	248,3	7,0	Ar-Ac.	0,2	2 – 9	0,05
Ni	232,0	4,0	Ar-Ac.	0,2	1,8 – 8	0,04
Ni	341,5	4,0	Ar-Ac.	0,2	6 – 25	0,12
Zn	213,9	5,0	Ar-Ac.	0,5	0,4 – 1,5	0,008

$\lambda$  – comprimento de onda; I – corrente da lâmpada; T.C. – tipo de chama; PA-Ac. – peróxido de azoto/acetileno; Ar-Ac. – ar/acetileno; L.F. – largura da fenda; G.T. – gama de trabalho; S – sensibilidade.

A composição mineralógica das amostras, previamente calcinadas a 1000°C, foi determinada recorrendo-se à técnica de difracção de raios X (DRX), com leituras num equipamento da marca Rigaku Denk Co. É de referir que as amostras foram calcinadas de acordo com o seguinte ciclo térmico: (i)

aquecimento a 10°C/min. até 1000°C; (ii) um patamar de 1h30min., seguido de (iii) um arrefecimento lento (no interior da mufla) até à temperatura ambiente.

#### *3.1.1.2.2. Caracterização física*

As características físicas das amostras recolhidas foram avaliadas relativamente ao seu teor em humidade, distribuição granulométrica, densidade e área superficial específica. O teor em humidade (H) foi determinado por pesagem numa balança da marca Adam Co., modelo AMB 310. Em seguida, as amostras foram secas em estufa, a 105 °C durante 24 h. Para a determinação da densidade, utilizou-se um picnômetro de hélio da marca Quantachrome Multipicnometer, com medição efectuada num porta-amostras de microvolume. As amostras, secas, foram submetidas a uma pressão de 1,5 bar. A distribuição da granulometria das amostras de resíduo seco e desagregado foi obtida através da técnica laser, num aparelho de marca Beckman Coulter, modelo LS 230. A área superficial (AS) das partículas, determinada em amostras secas e calcinadas, foi realizada pelo método BET [101], num equipamento da marca Gemini II, modelo 2370.

#### *3.1.2. Resultados e discussão*

##### *3.1.2.1. Levantamento e recolha de amostras*

No final do trabalho de campo foram recolhidas trinta e nove amostras de lama galvânica, com massas que variaram entre os 10 e os 30 kg (massa húmida). A Tabela 3.2 apresenta o tipo de tratamento de superfície, o número de empresas visitadas e o total de resíduos produzidos a partir do tratamento físico-químico dos efluentes produzidos pelo tratamento de superfície. É de referir que os dados de geração de resíduos foram fornecidos pelas empresas visitadas no ano 2001, reportando dados do ano 2000.

Tabela 3.2 – Tipo de tratamento de superfície, número de empresas visitadas e total de resíduos gerados.

Tipo de tratamento	Nº de empresas	Resíduos gerados (t)
Anodização de alumínio	9	2484
Cromagem decorativa	9	71
Zincagem	5	91
Tratamentos mistos	16	955

Entre os vários tratamentos de superfície que predominam nas empresas do sector, a julgar pela geração dos resíduos, a anodização de alumínio parece ser o tratamento mais praticado. É de referir, entretanto, que, provavelmente acompanhando a evolução dos sistemas produtivos actuais, grande parte das empresas visitadas tem uma estrutura (“layout”) tal que, apesar da reduzida/média dimensão, permite praticar vários tipos de tratamento, denominados tratamentos mistos (zincagem, cobreagem, cromagem, latonagem, douragem, prateagem, fosfatização, etc.), provavelmente para melhor poder responder às solicitações dos clientes, acompanhando o mercado do sector.

Em Portugal há vários estudos com estimativas da produção nacional de resíduos industriais perigosos, realizados nos últimos anos. Entre eles, importa referir três relatórios, em que foi estimada a geração de resíduos industriais para o sector das indústrias metalúrgicas de base:

- (i) o Plano Nacional de Prevenção dos Resíduos Industriais (PNAPRI), através do Guia Técnico do sector dos tratamentos de superfície, cujo relatório data de Novembro de 2000 e os dados referem-se a 1999 [31];
- (ii) o Plano estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI), com versão final datada de Outubro de 2001, com dados relativos a 1999 [102];

- (iii) o Inventário Nacional de Resíduos Industriais (INRI), que data de 20 de Julho de 2003 e tem, como base, dados referentes ao ano 2001 [103].

Ao considerar um universo de 210 empresas, cuja actividade principal é o tratamento de superfície (CAE 28510), mas excluindo todas as empresas de metalurgia e metalomecânica nas quais os tratamentos de superfície não constituem a sua actividade principal, o estudo do Guia Técnico do PNAPRI 2000 apontava para uma produção de 15073 t de resíduos sólidos perigosos.

O PESGRI 2001, no seu relatório, baseando-se num universo de 88 mapas de registo de resíduos industriais, estimou uma produção nacional de 14785 t de resíduos industriais perigosos para o sector com a actividade industrial centrada na metalurgia de base (CAE 27).

Já o INRI 2003 apresentou uma estimativa da produção nacional de 25229 t de resíduos industriais perigosos para um sector que, segundo o relatório, seria constituído por mais de 700 empresas, empregando cerca de 18.000 trabalhadores.

Refira-se que, em 1999, ano de referência dos dados dos relatórios do PNAPRI 2000 e PESGRI 2001, ainda não haviam sido definidos os critérios para determinar a perigosidade dos resíduos, para efeitos de deposição em aterro. Os critérios só foram estabelecidos em 2002, com a publicação do Decreto-Lei 152/2002, de 23 de Maio [26], mas que, desde o dia 16 de Julho de 2005, teve as suas disposições sobrepostas pela Decisão 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002 [28], no que concerne à matéria que a Decisão versa, designadamente no Anexo III do Decreto-Lei n.º 152/2002, que trata exactamente dos critérios e processos de admissão dos resíduos.

### 3.1.2.2. Caracterização química

#### 3.1.2.2.1 Caracterização química e agrupamento das lamas

As amostras de lama foram divididas em grupos quanto à análise química dos elementos metálicos Al, Ca, Cu, Cr, Fe, Ni e Zn, presentes na sua composição. As Tabelas 3.3 a 3.8 apresentam os vários grupos apurados, formados com o emprego da análise estatística multivariada [5].

Tabela 3.3 – Grupo 1, composição química das lamas galvânicas ricas em ferro.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
F1	0,12	0,28	0,71	nd	43,70	6,40	2,14	53,32
F2	0,11	10,16	0,51	3,27	31,89	0,01	0,48	46,43
F3	0,01	0,04	nd	nd	33,01	nd	16,60	49,62
F4	0,83	1,00	0,01	0,09	58,22	0,05	7,10	67,30
F5	0,41	0,24	nd	0,53	29,83	nd	32,20	63,19
Média	0,30	2,34	0,25	0,78	39,33	1,29	11,70	55,97
Desvio padrão	0,33	4,38	0,34	1,41	11,85	2,85	13,06	8,93

nd – não detectado.

Grupo 1 – A Tabela 3.3 apresenta um grupo de lamas com elevado teor médio em ferro (Fe = 39,3%). Apresenta também uma percentagem significativa em zinco (Zn = 11,7%) e é ainda o grupo com maior percentagem total média nos metais analisados (55,97%), graças principalmente à contribuição do ferro.

Tabela 3.4 – Grupo 2, composição química das lamas resultantes do processo típico de zincagem.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
Z1	1,59	6,56	0,08	2,38	6,34	nd	18,3	35,25
Z2	0,08	0,33	0,03	0,78	6,93	0,01	37,5	45,66
Z3	0,53	0,63	0,04	6,66	0,07	0,22	15,4	23,55
Z4	0,13	2,19	0,64	2,17	12,3	0,57	26,9	44,9
Z5	0,05	0,22	0,67	3,02	13,4	1,12	32,4	50,88
Z6	0,18	0,22	3,62	14,5	4,83	2,04	47,4	72,79
Z7	0,16	0,13	nd	0,08	2,8	nd	20,6	23,77
Média	0,39	1,47	0,73	4,23	6,67	0,57	28,36	42,40
Desvio padrão	0,55	2,36	1,3	4,99	4,81	0,77	11,50	17,16

nd – não detectado.

Grupo 2 – A Tabela 3.4 agrupa um conjunto de lamas do processo de zincagem, facilmente caracterizado pela maior quantidade de zinco. Este grupo de amostras difere do grupo anterior por apresentar teores mais elevados em zinco (Zn = 28,4%) e mais baixos em ferro (Fe = 6,67%).

Tabela 3.5 – Grupo 3, composição química das lamas resultantes do processo de anodização de alumínio.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
A1	40,20	1,07	nd	0,49	0,21	0,08	0,01	42,06
A2	38,40	1,22	0,06	0,07	0,07	0,06	0,02	39,90
A3	29,50	0,01	nd	3,23	0,25	0,13	0,01	33,13
A4	30,50	0,16	nd	0,87	0,18	0,01	0,02	31,74
A5	38,50	0,99	nd	0,47	0,09	nd	0,01	40,06
Média	35,42	0,69	0,01	1,03	0,16	0,06	0,01	37,38
Desvio padrão	5,01	0,56	0,03	1,26	0,08	0,05	0,01	4,62

nd – não detectado.

Grupo 3 – A Tabela 3.5 agrupa as lamas geradas em processos de anodização de alumínio. A sua composição é bem definida pela elevada concentração de alumínio (35,42%). Em comparação com os dois primeiros grupos, o teor total médio em metais é inferior (37,38%).

Tabela 3.6 – Grupo 4, composição química das lamas resultantes de tratamentos de superfície mistos.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
M1	0,19	16,40	nd	1,16	2,25	0,28	2,14	22,42
M2	0,11	18,60	0,01	1,97	0,42	1,36	0,22	22,69
M3	0,12	0,49	0,01	0,04	1,25	0,03	0,01	1,95
M4	0,79	0,83	0,04	17,50	1,50	0,21	0,06	20,93
M5	nd	0,02	nd	nd	1,76	nd	2,95	4,73
M6	0,25	9,33	5,85	2,75	0,34	5,84	4,01	28,37
M7	8,94	0,04	0,32	0,38	1,27	0,02	0,02	10,99
M8	0,20	0,40	0,51	6,37	8,13	1,01	2,58	19,20
M9	0,08	12,50	0,02	nd	3,62	nd	0,08	16,30
M10	18,90	0,35	1,11	15,30	0,85	1,33	0,60	38,44
M11	0,10	0,06	2,24	11,50	0,25	2,64	1,54	18,33
M12	0,19	11,60	nd	0,03	0,91	0,01	0,21	12,95
M13	15,40	8,69	nd	2,93	0,41	nd	0,25	27,68
M14	0,76	0,40	3,59	nd	0,21	0,01	1,91	6,88
Média	3,29	5,69	0,98	4,28	1,66	0,91	1,18	17,99
Desvio padrão	6,35	6,88	1,76	6,06	2,09	1,62	1,33	10,02

nd – não detectado.

Grupo 4 – A Tabela 3.6 apresenta as lamas geradas a partir de tratamentos de superfície mistos. É o grupo com maior número de lamas e uma composição química, relativamente aos metais analisados, muito heterogénea.

Tabela 3.7 – Grupo 5, composição química das lamas resultantes de processos de cromagem.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
C1	0,11	1,12	2,59	23,10	0,40	10,60	1,91	39,83
C2	0,14	0,80	4,24	25,40	0,46	6,86	2,42	40,32
C3	4,37	0,05	3,42	22,20	0,59	9,14	0,29	40,06
C4	0,28	0,29	15,80	22,50	1,85	11,80	8,13	60,65
C5	0,06	0,11	5,75	20,60	1,83	22,40	3,01	53,76
Média	0,99	0,47	6,36	22,76	1,03	12,16	3,15	46,92
Desvio padrão	1,89	0,47	5,40	1,74	0,75	6,01	2,96	9,70

Quanto às Tabelas 3.7 e 3.8, a divisão em dois grupos (grupos 5 e 6) foi baseada exactamente nas percentagens dos dois principais componentes, crómio e níquel. O grupo 5 engloba as lamas que possuem maior percentagem em crómio (Cr = 22,76%), enquanto o níquel existe em quantidade relativamente mais baixa (Ni = 12,16%). O grupo 6 engloba lamas mais pobres em crómio (Cr = 5,28%) e mais ricas em níquel (Ni = 36,03%), típicas de processos com predomínio da operação de niquelagem.

Tabela 3.8 – Grupo 6, composição química das lamas resultantes de processos de niquelagem.

Referência	Teor em metais (% em peso)							Total
	Al	Ca	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	
N1	0,18	0,05	1,99	3,65	0,90	41,00	1,57	49,34
N2	0,94	0,10	1,51	5,42	0,17	40,90	1,01	50,05
N3	0,08	0,09	8,24	6,75	0,22	26,20	4,21	45,79
Média	0,40	0,08	3,91	5,27	0,43	36,03	2,26	48,39
Desvio padrão	0,47	0,03	3,75	1,56	0,41	8,52	1,71	2,28

Para todos os grupos definidos verifica-se uma grande dispersão dos teores percentuais de alguns dos elementos analisados nas lamas. Em alguns casos, obtiveram-se desvios padrão superiores aos valores médios desses elementos na lama. Estes resultados traduzem as diferenças existentes nos processos produtivos e no tratamento dos efluentes, mesmo em empresas do mesmo tipo.



#### 3.1.2.2.2. *Composição mineralógica*

No estado tal e qual a maioria das amostras possui estrutura amorfa [5]. Entretanto as amostras foram calcinadas a 1000°C, conforme ciclo térmico descrito na secção 3.1.1.2.1. A Tabela 3.9 apresenta as principais fases mineralógicas identificadas após calcinação. A disposição dos resultados, conforme indicam as colunas de referência, acompanha o critério dos grupos definidos anteriormente com base na análise química similar ou próxima (Tabelas 3.3 a 3.8). Em relação às fases mineralógicas, pode-se verificar que os óxidos binários e as espinelas ocorrem na generalidade dos grupos de amostras. Eles resultam da decomposição térmica dos hidróxidos metálicos (formados pelos elementos metálicos típicos de cada grupo), com a subsequente ocorrência de reacções entre os componentes activos, como, por exemplo, cobre, níquel, zinco, etc., e os agentes de fluxo. As Figuras 3.1 a 3.6 apresentam difractogramas de lamaz representativas para cada um dos grupos, com identificação das principais fases presentes.

Tabela 3.9 – Principais fases cristalinas, detectadas por DRX nas amostras de lama calcinada.

Grupo	Amostra	Fases mineralógicas detectadas
1	F1	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
	F2	$\text{CaFe}_2\text{O}_4$
	F3	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
	F4	$\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{FeCrO}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$
	F5	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
2	Z1	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{1,05}\text{Al}_{0,66}\text{Mg}_{0,13}\text{Si}_{0,13}\text{O}_5$ , $\text{ZnO}$
	Z2	$(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , $\text{ZnO}$
	Z3	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4$
	Z4	$(\text{Zn}_{0,35}\text{Fe}_{0,65})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , $\text{Fe}_3\text{O}_4$
	Z5	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnO}$
	Z6	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}$
	Z7	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnO}$
3	A1	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$
	A2	$\text{Al}_{1,92}\text{Cr}_{0,08}\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$
	A3	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
	A4	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$
	A5	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$
4	M1	$\text{CaSO}_4$ , $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
	M2	$\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Ni}_{0,75}\text{Cu}_{0,25}\text{O}$
	M3	$\text{SiO}_2$
	M4	$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , $\text{SnO}_2$
	M5	$\text{FePO}_4$
	M6	$\text{CaSO}_4$ , $\text{CaO}$ , $\text{Cu}_{1,02}\text{ZnNi}_{3,27}\text{O}_{5,29}$
	M7	$\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{CuFe}_3\text{O}_2$ , $\text{SiO}_2$
	M8	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6$ , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ , $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{O}$ , $\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{FeCrO}_4$
	M9	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$
	M10	$(\text{Al}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,
	M11	$\text{MgFeAlO}_4$ , $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $\text{Na}_6(\text{SO}_4)(\text{CO}_3, \text{SO}_4)$
	M12	$(\text{Al}_{0,95}\text{Cr}_{0,05})_2\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$
	M13	$\text{Al}_{1,92}\text{Cr}_{0,08}\text{O}_3$ , $\text{CaSO}_4$ , $\text{Cu}_2\text{SO}_4$ , $\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{12}(\text{SO}_4)$
	M14	$\text{ZnO}$
5	C1	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$
	C2	$\text{Cu}_2\text{OSO}_4$ , $6\text{CuOCu}_2\text{O}$ , $\text{NiCr}_2\text{O}_4$
	C3	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$
	C4	$\text{CuO}$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{NiCr}_2\text{O}_4$
	C5	$\text{ZnCr}_2\text{O}_4$
6	N1	$\text{NiCr}_2\text{O}_4$ , $\text{NiO}$
	N2	$\text{Ni}_{0,95}\text{Cu}_{0,05}\text{O}$ , $\text{NiCr}_2\text{O}_4$
	N3	$(\text{Cu}_{0,2}\text{Ni}_{0,8})\text{O}$ , $\text{CuNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , $\text{Ni}_2\text{SiO}_4$

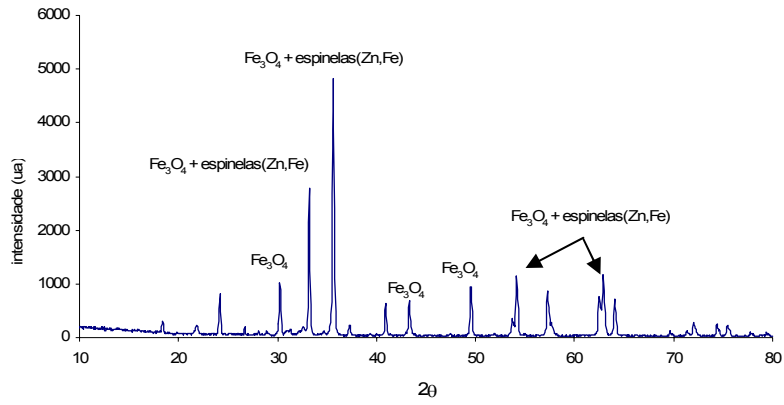


Figura 3.1 – DRX da lama F1, pertencente ao grupo 1.

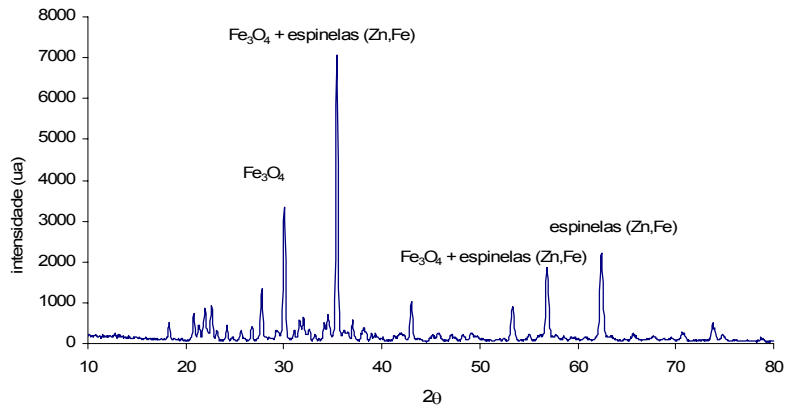


Figura 3.2 – DRX da lama Z4, pertencente ao grupo 2.

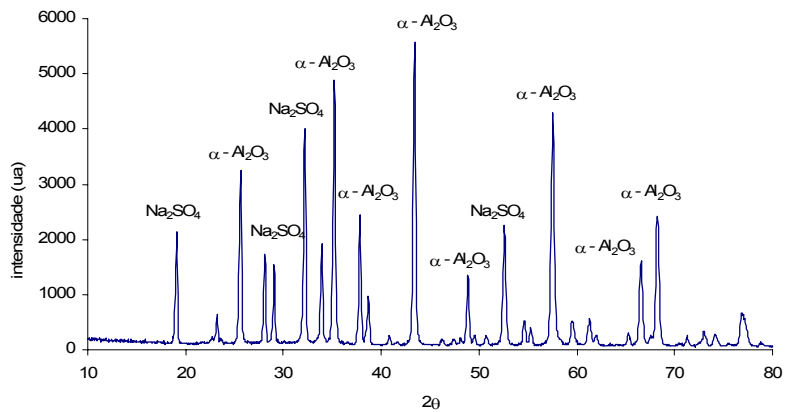


Figura 3.3 – DRX da lama A3, pertencente ao grupo 3.

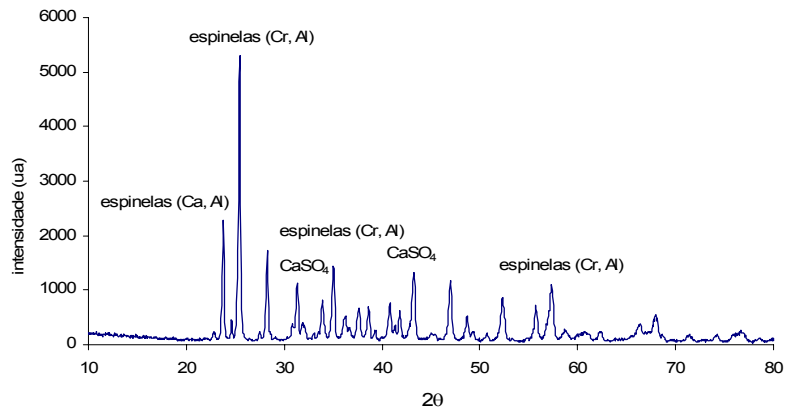


Figura 3.4 – DRX da lama M13, pertencente ao grupo 4.

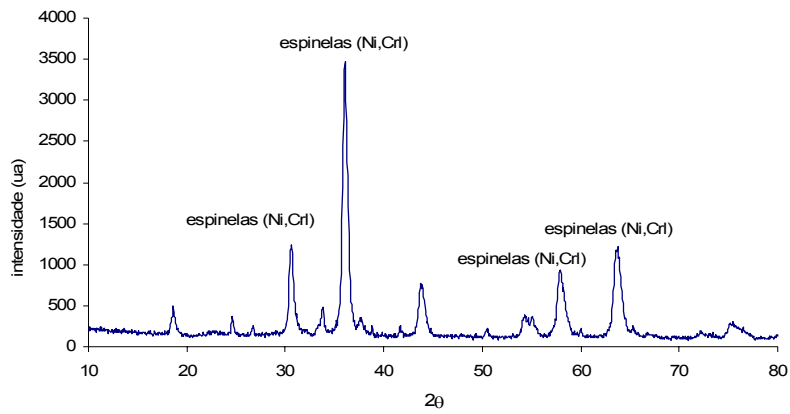


Figura 3.5 – DRX da lama C3, pertencente ao grupo 5.

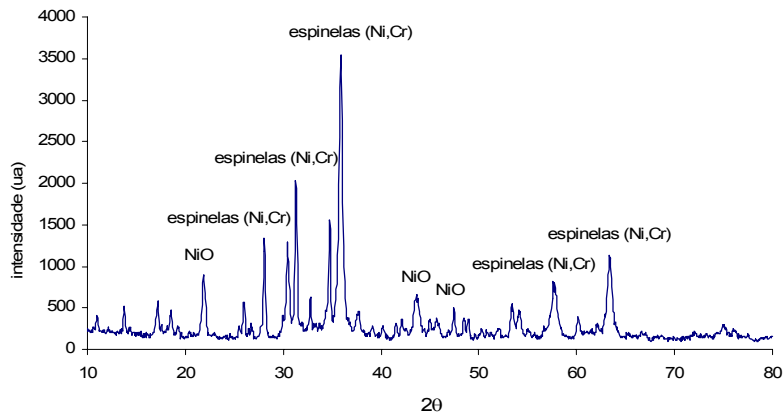


Figura 3.6 – DRX da lama N2, pertencente ao grupo 6.

### 3.1.2.3. Caracterização física

#### 3.1.2.3.1. Aspecto (coloração)

Consoante a sua composição química, as lamas apresentam colorações diferentes. Geralmente as lamas galvânicas com incidência dos elementos níquel e crómio na sua composição, principalmente sob a forma de hidróxidos, apresentam uma cor verde-clara; as lamas ricas em alumínio, geradas a partir dos processos de anodização, são, na sua maioria, cinzentas ou brancas; as lamas galvânicas ferruginosas têm um aspecto avermelhado. A Figura 3.7 apresenta, a título de exemplo, a imagem de três das lamas mencionadas, após secagem.



Figura 3.7 – Exemplos de lamas galvânicas, sendo: (a) lama do processo de anodização de alumínio; (b) lama galvânica rica em níquel e crómio e (c) lama galvânica rica em ferro.

#### 3.1.2.3.2. Humidade ( $H$ ), densidade ( $\rho$ ), granulometria e área superficial específica ( $AS$ )

A Tabela 3.10 apresenta as características físicas mais relevantes das amostras de lama.

Tabela 3.10 – Características físicas das lamas, agrupadas de acordo com a sua composição química.

Grupo	Referência	H (%)	Tamanho das		AS da lama	
			partículas ( $\mu\text{m}$ )	$\rho$ ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	seca ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	calcinação ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )
1	F1	90,94	228	2,84	150,71	0,02
	F2	70,81	526	2,65	48,88	1,42
	F3	33,99	3	2,44	51,32	0,39
	F4	42,48	4	3,32	68,86	2,25
	F5	36,42	5	3,14	85,67	0,56
2	Z1	74,76	428	2,61	43,81	2,38
	Z2	70,73	263	2,29	65,71	0,22
	Z3	71,11	452	2,53	39,01	0,01
	Z4	68,11	280	2,58	73,94	0,06
	Z5	75,92	415	2,69	87,61	0,10
	Z6	62,31	438	2,82	79,27	0,21
	Z7	41,35	364	3,07	82,62	1,98
3	A1	82,64	406	2,12	90,77	9,22
	A2	80,26	383	2,22	85,09	2,36
	A3	79,85	410	2,17	92,44	1,42
	A4	80,47	480	2,21	153,51	53,06
	A5	79,11	400	2,14	73,82	1,74
4	M1	45,61	117	2,51	27,74	0,01
	M2	44,72	120	2,50	14,09	1,91
	M3	55,99	34	1,55	32,87	8,45
	M4	49,55	376	2,49	82,86	16,51
	M5	23,31	58	1,47	158,17	0,07
	M6	60,90	206	2,49	41,29	0,93
	M7	60,52	32	1,98	29,62	4,98
	M8	53,77	337	2,40	51,72	1,38
	M9	53,22	389	1,72	50,27	2,83
	M10	83,19	407	2,27	49,81	29,23
	M11	35,09	122	2,44	17,40	0,97
	M12	75,16	24	2,39	43,88	0,17
	M13	77,74	397	2,22	106,53	0,98
	M14	59,83	330	2,00	17,71	0,22
5	C1	70,94	286	2,67	38,88	9,18
	C2	74,89	262	2,47	54,06	3,15
	C3	79,48	268	2,54	18,68	7,81
	C4	69,93	448	2,62	81,66	1,54
	C5	89,31	288	2,73	23,84	4,62
6	N1	87,85	63	2,24	32,19	1,49
	N2	80,02	265	2,68	12,43	3,67
	N3	89,88	213	2,52	11,95	0,92

H – humidade; Tamanho das partículas – 90% das partículas, em volume, estão abaixo da dimensão (valor em  $\mu\text{m}$ );  $\rho$  – densidade ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ); AS – área superficial específica ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ).

### 3.1.2.3.3. Principais características químicas/físicas por grupo(s) de amostras

Após a análise global anterior, impõe-se identificar que propriedades podem ser destacadas por grupo(s) para facilitar uma discussão cruzada entre as mesmas. Esta identificação é apresentada na Tabela 3.11.

Tabela 3.11 – Principais características físicas e químicas por grupo(s).

Característica de destaque	Grupo
Maior teor total médio (%) em metais	1
Menor teor total médio (%) em metais	4
Maior teor médio (%) de humidade	6
Menor teor médio (%) de humidade	1 e 4
Granulometria média mais baixa (% vol.)	1
Granulometria média mais alta (% vol.)	3
Maior densidade média	1
Menor densidade média	3 e 4
Área superficial média mais elevada (m <sup>2</sup> /g) – amostras secas	3
Área superficial média mais baixa (m <sup>2</sup> /g) – amostras secas	6
Área superficial média mais elevada (m <sup>2</sup> /g) – amostras calcinadas	3
Área superficial média mais baixa (m <sup>2</sup> /g) – amostras calcinadas	1 e 2
Maior homogeneidade das características químicas e físicas	3

#### 3.1.2.3.3.1. Teor total em metais

O maior teor total em elementos metálicos é observado em lamas do grupo 1, com um valor médio de 55,97% graças à grande contribuição do elemento ferro, mas também alguma colaboração do zinco. Ao invés, as lamas do grupo 4 apresentam o menor teor total médio em metais e apresentam elevada dispersão dessas concentrações, característica típica dos resíduos produzidos a partir de empresas que praticam tratamentos de superfície mistos, já referidos anteriormente nas secções 3.1.2.1. e 3.1.2.2.

Apesar do grupo 1 ser composto por lamas que contêm teor médio máximo de metais analisados, as espécies de maior valor económico (Ni, Cu e Zn, conforme referido na secção 2.2 do capítulo 2) estão concentradas nos grupos 5 e 6, principalmente no último, com máximo teor médio em níquel.

#### 3.1.2.3.3.2. *Humidade (H)*

Como era expectável, a maioria das lamas apresenta um elevado teor em humidade (H), com níveis médios acima dos 60%. O maior teor em humidade, com valor médio próximo dos 86%, é atribuído ao grupo 6, constituído por amostras geradas em empresas de niquelagem. As amostras, em média, menos húmidas, pertencem aos grupos 1 e 4, mas com valores médios acima dos 50%, o que ainda representa uma elevada massa de água presente no resíduo.

#### 3.1.2.3.3.3. *Granulometria*

Cerca de 97% das amostras são constituídas por partículas cujo tamanho é inferior a 600  $\mu\text{m}$  (90% em volume estão abaixo de 500  $\mu\text{m}$ ), o que confirma o elevado grau de finura deste tipo de resíduo. O grupo 1 contém as lamas com partículas de menor tamanho (90% em volume abaixo de 3  $\mu\text{m}$ ), em resultado provável de tratamentos de decapagem e/ou polimento. No entanto, as lamas deste grupo são as que apresentam maior dispersão granulométrica (desvio padrão de 230  $\mu\text{m}$  para uma média de 153  $\mu\text{m}$ ). Apesar de ser constituído por lamas de granulometria média muito mais elevada (média de 416  $\mu\text{m}$ ), o grupo 3 é o que apresenta menor dispersão (desvio padrão de 37  $\mu\text{m}$ ).

#### 3.1.2.3.3.4. *Densidade ( $\rho$ )*

Os valores de densidade das amostras são muito semelhantes (densidade média de 2,43 com desvio padrão de 0,38). Como era expectável, por possuírem maior teor total em metais, as lamas do grupo 1 são as mais densas (média de 2,88). Ao invés, os valores mais baixos são observados em lamas dos grupos 3 e 4 (média de 2,17 para ambos). A densidade do material seco reflecte a razão entre os componentes metálicos e os não metálicos. Analisando as fases formadas após a calcinação (Tabela 3.9), nota-se a obtenção de espinelas ricas em ferro e zinco nas amostras do grupo 1, contra a



obtenção de espinelas contendo cálcio ou alumínio, muito menos densas, nas amostras do grupo 3.

#### 3.1.2.3.3.5. Área superficial (AS)

Em termos globais verifica-se uma grande dispersão dos valores da área superficial (AS) das amostras, tanto secas, quanto calcinadas. Os valores médios mais elevados da AS, quer para amostras secas, quer para amostras calcinadas, pertencem ao grupo 3 ( $média_{secas} \approx 99 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  e  $média_{calcinadas} \approx 14 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , respectivamente). Ao invés, os valores médios mais baixos da AS para amostras secas pertencem ao grupo 6 ( $média \approx 19 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) e, aos grupos 1 e 2, com média de  $\approx 1 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , pertencem os valores médios mais baixos da AS para amostras calcinadas.

Ao comparar as fases formadas, após calcinação das lamaz apresentadas na Tabela 3.9, com as características físicas das amostras na Tabela 3.10, que, entretanto, estão agrupadas segundo o critério de sua composição química, verifica-se que os valores da AS do material calcinado parecem estar directamente relacionados com a concentração, em metais, das amostras. As amostras secas que apresentam os maiores valores de AS (grupo 3) são as menos reactivas e menos sinterizáveis. Já, nas amostras dos grupos 1 e 2, durante a calcinação e, após a decomposição estar completa, houve uma tendência das partículas se aglomerarem e coalescerem, apresentando valores finais de AS mais baixos, quando comparados com os valores do grupo 3, constituído por amostras (mais ricas principalmente em alumínio) menos reactivas. O efeito observado, principalmente a partir dos elementos ferro e zinco, sobre os valores de AS, é oposto àquele observado a partir dos elementos alumínio e crómio. É de referir que os óxidos de alumínio e crómio são muito menos reactivos, não tendo características fundentes (menor sinterabilidade), ao contrário dos óxidos de cobre, ferro, níquel, zinco e outros [104].

#### *3.1.2.4. Dispersão entre os valores que traduzem as características químicas e físicas*

O grupo 3 parece ser constituído por amostras mais homogéneas, ou seja, aquelas em que há menor dispersão entre as características químicas e físicas avaliadas. Após a formação dos grupos, com a conseqüente separação de acordo com a natureza do processo produtivo, pode-se inferir que o processo de anodização de alumínio parece ser o mais bem controlado.

#### *3.1.3. Resumo dos resultados*

Quando comparado com outros tratamentos de superfície, o processo de anodização de alumínio parece ser, a julgar pela quantidade de lama gerada, o mais utilizado dentro deste segmento da indústria metalúrgica de base. Entretanto, deve-se salientar que a maior parte das empresas visitadas apresenta uma estrutura propícia à realização de tratamentos mistos (cromagem, niquelagem, zincagem, latonagem, etc).

#### *Caracterização química*

As trinta e nove amostras recolhidas, após preparação, análise e agrupamento de acordo com a análise química dos elementos principais, foram separadas em seis grupos: (i) o grupo 1 envolve amostras com elevadas percentagens em ferro; (ii) o grupo 2 reúne amostras com elevadas percentagens em zinco, típico dos tratamentos de zincagem; (iii) o grupo 3 engloba amostras geradas em processos de anodização de alumínio, caracterizadas por apresentarem elevadas percentagens em alumínio; (iv) o grupo 4 é composto por lamas geradas a partir de tratamentos de superfície mistos e, como consequência, têm composição mais heterogénea, e (v) os grupos 5 e 6 incluem lamas de processos de cromagem e niquelagem, que possuem elevadas percentagens em crómio e níquel, respectivamente.

### *Caracterização física*

As amostras de lama apresentam elevado teor em humidade, com média acima de 60%. Algumas amostras chegam a atingir teores entre 80 e 90% de humidade. A desidratação das lamas, com redução do seu volume, poderia minimizar os custos de transporte e deposição.

As amostras de lama são formadas, na sua maioria, por material fino (abaixo dos 500  $\mu\text{m}$ ), com densidades, que, apesar de semelhantes (média de 2,43 e desvio padrão de 0,38 após secagem), reflectem a razão entre os componentes metálicos e os não metálicos.

A área superficial (AS) das lamas calcinadas parece estar relacionada directamente com a sua composição química. Com efeito, aquelas em que predomina o alumínio, menos reactivas e sinterizáveis, são as que apresentam maior valor médio de AS. Ao invés, as lamas constituídas essencialmente por cobre, ferro, níquel e zinco, revelam-se mais reactivas e sinterizáveis quando calcinadas (AS é menor).

### 3.2. LAMA GALVÂNICA SELECCIONADA PARA O ESTUDO

Conforme referido anteriormente, no capítulo 2, as lamas recolhidas são classificadas como resíduos industriais perigosos, para efeitos de deposição em aterro, devido, principalmente, aos teores elevados em metais [5]. Como tal, estes subprodutos são conduzidos para os aterros sanitários controlados para resíduos industriais perigosos.

Analisando os agrupamentos anteriormente discutidos, seleccionou-se uma amostra do Grupo 6 por apresentar teores mais elevados em metais de maior valor económico, nomeadamente o níquel. De entre amostras deste grupo, foi seleccionada uma lama de uma empresa situada no distrito de Braga, pelas razões seguintes:

- (i) por ser das mais ricas em metais de maior valor económico;

- (ii) pela proximidade geográfica e conseqüente facilidade de recolha e esclarecimento sobre o processo gerador.

### *3.2.1. Procedimento experimental*

#### *3.2.1.1. Recolha e caracterização da amostra de lama seleccionada*

Foi feita uma recolha aleatória de amostras da lama, retiradas de vários recipientes armazenados nas dependências da empresa, constituindo, depois de misturadas, numa amostra única, composta, com uma massa aproximada de 60 kg.

Da amostra total, antes da operação de secagem, foram retiradas pequenas amostras, que foram submetidas à determinação do pH conforme o método U.S. EPA 9045 C [105].

Na caracterização física da lama foram utilizados os métodos analíticos anteriormente descritos na secção 3.1.1.2.2.

Após secagem a 105 °C, o material foi sucessivamente moído num moinho de bolas de porcelana e, em seguida, crivado num peneiro de redes metálicas, de malha quadrada, com abertura de 1mm, até obter-se a totalidade da amostra com granulometria inferior a 1mm. Durante a homogeneização e, utilizando uma espátula, como pode ser visto na Figura 3.8, efectuaram-se sucessivas pilhas e subdivisões de todo o lote para a recolha de amostras, até ser possível, de forma representativa, separar dez amostras com cerca de 10,0 g cada.

A análise química das dez amostras foi obtida, determinando as percentagens dos constituintes do resíduo, pelo método de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), num equipamento “X Unique II” da marca Philips. A Tabela 3.12 apresenta a composição química das dez amostras, bem como a média e o desvio padrão.



Figura 3.8 – Homogeneização de todo o lote de lama, intercalada por sucessivas subdivisões e retiradas de amostras representativas de todo o lote.

Tabela 3.12 – Composição química das dez amostras (% em peso, base seca).

Amostra	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	S	Cl	Pb	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
1	2,62	0,34	4,14	7,01	1,55	9,45	2,94	5,67	0,13	0,36	5,72	60,08
2	2,54	0,34	4,18	7,05	1,54	9,41	2,98	5,72	0,13	0,37	5,89	59,86
3	2,60	0,37	4,22	7,05	1,51	9,49	2,98	5,70	0,10	0,36	6,41	59,21
4	2,50	0,38	4,22	6,96	1,58	9,41	2,98	5,72	0,13	0,36	5,68	60,08
5	2,50	0,34	4,18	7,05	1,54	9,45	2,94	5,72	0,13	0,36	5,94	59,86
6	2,54	0,36	4,18	7,01	1,53	9,45	2,98	5,84	0,13	0,36	5,99	59,64
7	2,34	0,34	4,22	7,05	1,47	9,57	2,98	5,72	0,12	0,36	6,18	59,64
8	2,42	0,34	4,18	7,05	1,50	9,45	2,98	5,65	0,11	0,36	5,68	60,29
9	2,52	0,34	4,18	7,01	1,53	9,49	2,94	5,72	0,13	0,36	5,93	59,86
10	2,50	0,35	4,18	6,96	1,55	9,45	2,94	5,74	0,11	0,36	5,78	60,08
Média	2,51	0,35	4,19	7,02	1,53	9,46	2,96	5,72	0,12	0,36	5,92	59,86
Desvio padrão	0,081	0,014	0,025	0,037	0,032	0,047	0,021	0,051	0,011	0,003	1,17	0,306

Para conhecer a distribuição granulométrica da lama, após secagem e moagem, foi feita uma classificação granulométrica média, a partir de amostras do lote, com aproximadamente 200 g cada. Foram utilizados peneiros de redes metálicas, de malha quadrada, com as seguintes aberturas nominais (veja-se Norma NP-1458 [106]): 0,71 mm, 0,355 mm, 0,25 mm, 0,18 mm, 0,09 mm. A Figura 3.9 apresenta a distribuição granulométrica, através da curva cumulativa superior, com a percentagem das fracções de lama galvânica retidas nas aberturas das malhas dos peneiros (mm).

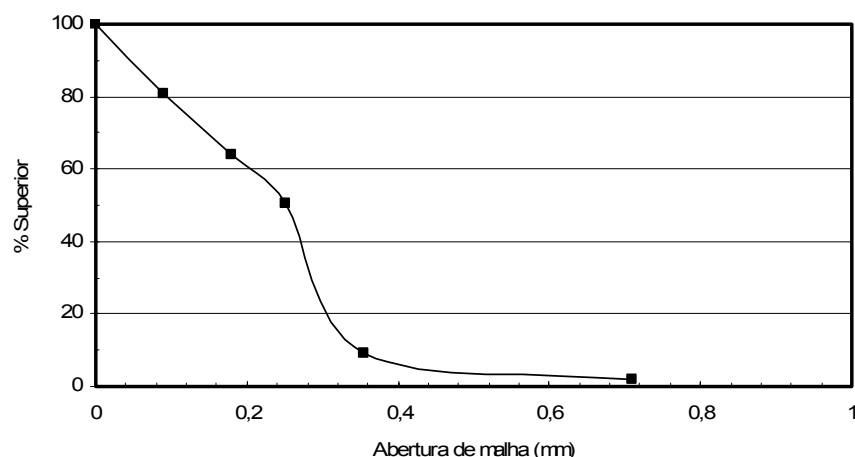


Figura 3.9 – Distribuição granulométrica da lama galvânica, seca, através da curva cumulativa superior, apresentando a percentagem das fracções de lama retidas nas aberturas das malhas dos peneiros.

A Tabela 3.13 apresenta um resumo das principais características (físicas, mineralógicas e químicas) da lama seleccionada para o estudo.

Tabela 3.13 – Principais características físicas, mineralógicas e químicas da lama seleccionada.

H	[%]	87,6
$\rho$	[g.cm <sup>-3</sup> ]	2,24
AS	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ] lama seca, moída e <1mm	19,73
AS	[m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ] lama seca, moída, <1mm e calcinada	0,77
pH		6,8

Principais fases minerais presentes (DRX lama calcinada) – espinelas (Ni, Cr), NiO.

Composição química da lama seca com granulometria <1mm.

	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al, Cl, P, S,...
(%)	7,02	4,19	1,53	9,46	0,36	2,96	59,86	Resto

### 3.2.2. Resultados e discussão

Nota-se, através da Tabela 3.12, para cada um dos componentes analisados, que a massa de lama seleccionada e preparada apresenta um elevado grau de homogeneidade, o que justifica a sua plena utilização na condução dos ensaios

planeados para o trabalho e todas as formas de comparação que daí resultarem.

Relativamente à distribuição granulométrica, de acordo com a Figura 3.9, constata-se que praticamente toda a lama possui tamanho inferior a 0,71 mm, aproximadamente metade da sua massa (50,3%) possui tamanho acima de 0,25 mm. E desta fracção, cerca de 40% situa-se entre as aberturas de malha de 0,25 e 0,355 mm. Aproximadamente 20% da massa de amostra possui tamanho inferior a 0,09 mm (infracrivo).

Como pode ser depreendido da Tabela 3.13, a lama apresenta elevados teores em elementos metálicos com valor económico, embora apresente muito maior concentração em sílica, material inerte que representa quase 60% do seu peso. A sílica pode ter origem na contaminação das poeiras vindas da fundição, visto que observou-se a não existência de uma barreira física para separar os sectores de fundição e tratamento de superfícies, bem como na contaminação originada pelos silicatos utilizados na fase de polimento mecânico e limpeza das peças (decapagem química). Há ainda alguns elementos, considerados neste contexto, indesejáveis como o crómio, o ferro e o chumbo, que podem prejudicar o processo de lixiviação, que é a operação a ser realizada para a dissolução dos elementos metálicos de interesse, conforme se descreve no capítulo seguinte. Através da sua co-dissolução, os metais crómio, ferro e chumbo podem reduzir a pureza do eluato, que é o produto da lixiviação, dificultando as técnicas subsequentes de separação e extracção dos iões metálicos de interesse.

### *3.2.3. Resumo dos resultados*

A lama seleccionada para os tratamento era formada por material com tamanho de grão inferior a 0,71 mm (dos quais 20% estão abaixo de 0,019 mm), elevados teores médios em elementos metálicos com maior valor económico (Ni = 9,46%; Cu = 4,19%; Zn = 2,96%), além de elevado teor em sílica, que representa cerca de 60% do seu peso.

## 4. LIXIVIAÇÃO

Num processo hidrometalúrgico integrado, provavelmente o estágio mais importante seja o primeiro, que é a dissolução dos metais de valor económico presentes no material a tratar. A recuperação global de cada elemento metálico e a dificuldade na separação daqueles considerados, dentro do sistema, indesejáveis, são geralmente governadas pela eficiência e selectividade do método de lixiviação aplicado.

De acordo com a revisão bibliográfica efectuada (capítulo 2), tanto a lixiviação sulfúrica quanto a amoniacal (combinação amoníaco/sal de amónio), representam processos que, quando testados e otimizados para determinadas condições, podem oferecer uma boa alternativa na dissolução dos elementos metálicos presentes numa fonte secundária de metais.

Deste modo, foi o objectivo principal do presente capítulo, testar ambos os sistemas supracitados, para decidir sobre aquele que garante as melhores condições de tratamento da lama galvânica, levando em consideração, ainda, as consequências para as etapas subsequentes de separação, extracção e recuperação dos metais de interesse. Acompanhou-se, em ambos os métodos de lixiviação, com ácido sulfúrico e combinação amoniacal, o comportamento dos metais de interesse presentes na lama galvânica, e decidiu-se pelo método mais adequado. Antes porém, verificou-se, num ensaio preliminar, o comportamento dos metais de interesse, quando a lama é submetida à lixiviação com água.

### *4.2. Procedimento experimental*

#### *4.2.1. Dissolução da lama utilizando água – ensaio preliminar*

O teste de lixiviação foi realizado numa sequência de 10 etapas. Na primeira foram adicionados 80,0 g de lama seca com granulometria <1mm a um volume de 800 mL de água destilada, portanto mantendo uma razão S/L de 1:10. A mistura foi agitada em frasco plástico durante 24 h, à velocidade de 0,5 rpm.



Após este período, fez-se filtração, utilizando papel de filtro de 0,70  $\mu\text{m}$ , mediuse o volume do eluato e retirou-se uma amostra para análise química via espectrometria de absorção atômica. Ao eluato obtido, foi adicionada nova massa de lama fresca (na mesma razão S/L de 1:10 relativamente ao volume de eluato existente), dando início assim, e durante 24 h, à segunda etapa do ensaio. Este procedimento foi repetido até uma décima etapa no sentido de acompanhar a evolução da concentração, por acumulação no eluato, dos elementos metálicos de interesse presentes na lama.

Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 4.1, com os valores de concentração e percentagem de dissolução dos iões metálicos. A Figura 4.1 apresenta a evolução da dissolução dos metais de interesse durante a lixiviação da lama galvânica (massa acumulada). A eficiência de lixiviação foi definida como a razão entre a massa do elemento metálico dissolvido, sobre a massa total deste elemento presente na massa acumulada de lama galvânica.

Tabela 4.1 – Lixiviação da lama, utilizando água destilada como solvente, realizada em 10 etapas\*.

H <sub>2</sub> O destilada (mL)	Lama adicionada (g)	Lama acumulada (g)	Cr	Cu	Ni	Zn
[mg.L <sup>-1</sup> ] (%)						
800	80	80	5 (0,05)	13 (0,23)	363 (2,89)	8 (0,20)
670	67	147	1 (0,01)	17 (0,21)	425 (2,40)	19 (0,33)
540	54	201	1 (0,01)	17 (0,17)	858 (3,96)	25 (0,35)
440	44	245	0.4 (0)	18 (0,15)	1100 (4,35)	25 (0,30)
380	38	283	0.3 (0)	17 (0,13)	1272 (4,57)	25 (0,27)
300	30	313	0.3 (0)	16 (0,12)	1391 (4,70)	29 (0,30)
200	20	333	0.8 (0)	17 (0,12)	1500 (4,74)	34 (0,33)
180	18	351	0.6 (0)	17 (0,11)	1570 (4,81)	37 (0,34)
130	13	364	0.5 (0)	19 (0,12)	2030 (6,15)	41 (0,37)
80	8	372	0.7 (0)	19 (0,12)	2060 (6,19)	50 (0,45)

\*Em cada etapa era adicionada lama fresca sempre ao mesmo eluato, filtrado, para nova lixiviação de 24h numa razão S/L de 1:10.

Os valores entre parênteses representam as percentagens de dissolução dos iões metálicos.

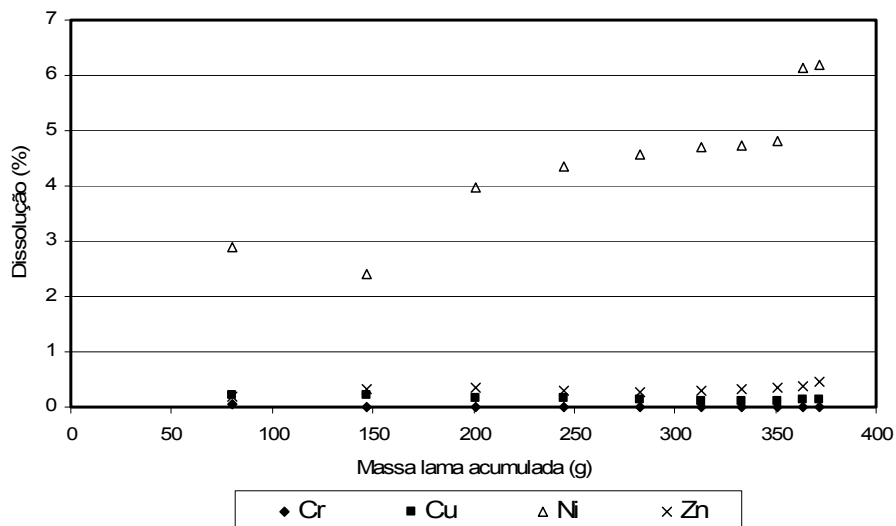


Figura 4.1 – Evolução da dissolução dos metais durante a lixiviação da lama, realizada em 10 etapas, utilizando água destilada como solvente.

Os resultados presentes na Tabela 4.1 e Figura 4.1 mostram que, apenas o ião níquel, provavelmente por se encontrar na forma de um composto mais solúvel e numa proporção muito superior relativamente aos outros iões, foi solubilizado de forma significativa. A lixiviação da lama é incipiente, dadas as baixas percentagens de dissolução de todos os iões metálicos avaliados. Por isso mesmo, o eluato obtido, ao fim das dez etapas de lixiviação (com um volume 10 vezes inferior ao volume inicial), apresenta baixas concentrações dos elementos metálicos considerados, o que inviabiliza a utilização da água como solvente para a lixiviação deste tipo de lama.

Contrariamente a todos os outros elementos metálicos avaliados, a evolução de concentração de crómio, com as sucessivas etapas de lixiviação, é negativa, o que pode indiciar a ocorrência de precipitação deste elemento. De acordo com Kabata-Pendias & Pendias [107], quanto maior o potencial iónico (valência/raio) do metal, em geral maior será o seu grau de hidratação em solução e, conseqüentemente, mais facilmente será precipitado. O potencial

iónico do ião  $\text{Cr}^{3+}$  (igual a 4,3) é muito superior aos potenciais iónicos dos iões  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Zn}^{2+}$  (iguais a 2,6), portanto isso poderia explicar a predisposição do crómio à precipitação. Entretanto, deve-se ressaltar que os autores citados obtiveram os dados de potencial iónico para os metais a partir de soluções puras, e não se pode negligenciar os eventuais efeitos da formação de complexos ou o efeito matriz entre metais presentes numa mesma solução, que podem interferir na sua solubilidade.

Face ao exposto, torna-se necessário estudar meios quimicamente mais agressivos para assegurar um processo de lixiviação mais efectivo da lama galvânica.

#### *4.2.2. Ensaios de lixiviação sulfúrica e amoniacal da lama*

Os ensaios de lixiviação sulfúrica e amoniacal decorreram durante 24 h, à temperatura ambiente, em copos de vidro com 2000 mL de capacidade, estando a mistura lama + solução (1000 mL) sob uma agitação de 700 rpm, com barra e agitador magnéticos.

Para os ensaios de lixiviação amoniacal, o copo foi coberto por um vidro de relógio para evitar a volatilização e perda de amoníaco, porém uma pequena abertura permitiu a entrada de ar, uma vez que se sabe que o oxigénio é um componente importante na reacção de complexação. Para todos os ensaios de lixiviação amoniacal foi mantida constante a razão S/L de 1:10. As soluções foram preparadas variando a concentração dos reagentes amoníaco e carbonato de amónio.

Durante os ensaios, para ambos os métodos de lixiviação, as amostras foram retiradas a intervalos regulares, através de uma pipeta de 10 mL de capacidade, e, depois de filtradas, foram submetidas à análise química via espectrometria de absorção atómica, para determinar os elementos metálicos de interesse. A massa de lama retida (que passou a ser designada bolo 1), após lavagem com água destilada, secagem, desagregação em almofariz de

porcelana e amostragem, foi submetida à análise química via espectrometria de fluorescência de raios X.

Em relação à lixiviação amoniacal, realizada paralelamente à amostragem, registaram-se os valores de pH.

Com base na composição química da lama, consideraram-se, como reacções principais, aquelas envolvendo os hidróxidos de crómio, cobre, ferro, níquel e zinco, com  $H_2SO_4$ . Foi feito um cálculo simples da quantidade estequiométrica de ácido necessária para a neutralização dos hidróxidos, como se exemplifica no caso do níquel:



Para assegurar dissolução completa usou-se um excesso (~10%) de ácido relativamente ao valor estequiométrico.

Resultou uma quantidade estequiométrica de 100 g de  $H_2SO_4$  para cada 200 g de lama seca e com granulometria inferior a 1mm. As condições adoptadas para os ensaios de lixiviação sulfúrica foram, portanto, escolhidas considerando esta prévia determinação.

No entanto, este tipo de lama, como já foi referido noutra oportunidade (secção 2.2. do cap.2), representa um sistema complexo (constituído por uma mistura de hidróxidos de vários metais, cloretos, sulfatos, etc.). Portanto, ao considerar somente a reacção de dissolução isolada do hidróxido de níquel relativamente aos hidróxidos metálicos, convém não esquecer que há interacções que podem ocorrer entre os iões durante a lixiviação (podendo alterar as características de solubilidade dos elementos metálicos presentes na lama), embora não sejam consideradas neste trabalho.

Em relação à lixiviação amoniacal, foram adoptadas concentrações, para ambos os reagentes, de acordo com dados geralmente indicados na literatura [46, 108-112].

As Tabelas 4.2 e 4.3 apresentam as condições experimentais adoptadas para cada ensaio, para ambos os métodos de lixiviação.

Tabela 4.2 – Condições experimentais adoptadas nos ensaios de lixiviação sulfúrica.

Condição	Número do ensaio					
	1	2	3	4	5	6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [g.L <sup>-1</sup> ]	100	100	100	200	200	200
Razão S/L [g.L <sup>-1</sup> ]	1: 5	1: 10	1: 20	1: 5	1: 10	1: 20

Tabela 4.3 – Condições experimentais adoptadas nos ensaios de lixiviação amoniacal e valores de pH.

Reagente	Número do ensaio					
	1	2	3	4	5	6
Amoníaco [g.L <sup>-1</sup> ]	0	50	100	100	150	200
Carb.amónio [g.L <sup>-1</sup> ]	100	100	0	100	150	200
pH	8,54±0,64	9,63±0,13	11,32±0,41	9,61±0,17	9,75±0,15	9,85±0,19

### 4.3. Resultados e Discussão

#### 4.3.1. Ensaios de lixiviação sulfúrica e amoniacal da lama

Os valores apresentados nas Tabelas 4.4 e 4.5 dão conta da concentração (mg.L<sup>-1</sup>) e percentagem para cada elemento metálico de interesse, dissolvido nos ensaios de lixiviação sulfúrica e amoniacal. Apresenta-se ainda a razão [Ni+Cu+Zn]/[Cr+Fe+Pb], um coeficiente que avalia a selectividade dos elementos metálicos com valor económico em relação aos considerados contaminantes.

A eficiência de lixiviação foi estimada como a razão entre a quantidade de um dado elemento solubilizado e a quantidade total deste elemento na amostra da lama galvânica. Além disso, foi feito um balanço de massas, considerando a fracção de lama que não reagiu, no sentido de confirmar as percentagens de dissolução dos elementos metálicos no final dos ensaios.

Tabela 4.4 – Efeito das diferentes condições de lixiviação na solubilização dos metais Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn com ácido sulfúrico como solvente.

Ensaio Nº	Metal solubilizado [g.L <sup>-1</sup> ] (%)						[Ni+Cu+Zn]/ [Cr+Fe+Pb]
	Cu	Cr	Fe	Ni	Pb	Zn	
1	7,45 (88,6)	13,83 (98,2)	1,13 (36,8)	18,59 (98,0)	0,04 (5,6)	5,87 (99,2)	2,13
2	3,72 (88,5)	6,47 (91,9)	0,57 (37,1)	8,60 (90,8)	0,01 (3,0)	2,83 (95,5)	2,15
3	1,77 (84,1)	3,48 (98,8)	0,27 (35,8)	4,70 (99,2)	0,002 (2,5)	1,43 (96,3)	2,10
4	6,52 (77,6)	13,97 (99,2)	1,53 (50,0)	18,08 (95,4)	0,04 (4,9)	5,31 (89,8)	1,93
5	3,28 (78,0)	5,97 (84,8)	0,70 (45,9)	8,80 (92,9)	0,02 (5,5)	2,83 (95,7)	2,23
6	1,66 (79,0)	2,90 (82,3)	0,34 (44,2)	4,19 (88,4)	0,01 (4,0)	1,31 (88,6)	2,21

Condições de lixiviação: t = 24 h; agitação = 700 rpm.

Os valores entre parênteses apresentam a percentagem de dissolução dos metais.

Tabela 4.5 – Efeito das diferentes condições de lixiviação na solubilização dos metais Cu, Cr, Fe, Ni, Pb e Zn em meio amoniacal.

Ensaio Nº	Metal solubilizado [g.L <sup>-1</sup> ] (%)					[Ni+Cu+Zn]/ [Cr+Pb]
	Cu	Cr	Ni	Pb	Zn	
1	1,24 (30,0)	0,07 (1,2)	0,98 (10,3)	nd	0,36 (23,0)	35,86
2	1,11 (28,0)	0,13 (1,8)	1,19 (20,6)	0,009 (25,0)	0,45 (18,0)	20,24
3	0,74 (18,6)	0,02 (0,5)	0,46 (5,6)	nd	0,13 (8,5)	83,44
4	1,88 (44,9)	0,55 (7,7)	2,94 (30,4)	0,003 (7,5)	0,89 (42,0)	10,22
5	2,59 (61,4)	1,09 (14,3)	4,25 (42,3)	0,009 (25,0)	1,21 (47,5)	7,29
6	2,90 (69,7)	1,52 (19,7)	4,75 (49,4)	0,004 (12,5)	1,37 (51,5)	5,92

Condições de lixiviação: t = 24 h; razão S/L = 100 g.L<sup>-1</sup>; agitação = 700 rpm.

As concentrações de ferro obtidas estavam sempre abaixo do limite de detecção.

Os valores entre parênteses apresentam a percentagem de dissolução dos metais.

#### 4.3.2. Lixiviação sulfúrica

##### 4.3.2.1. Efeito da concentração do ácido sulfúrico

Como pode ser observado, a partir das Tabelas 4.2 e 4.4, o aumento da força iónica da solução, para além da quantidade estequiométrica (100 g.L<sup>-1</sup>), não

produz qualquer acréscimo nas taxas de dissolução dos metais. Na Tabela 4.4, comparando os resultados obtidos com a mesma razão S/L, pares {1,4}, {2,5} e {3,6}, observa-se que somente as concentrações de ferro e chumbo, ambos considerados aqui elementos indesejáveis, aumentam ao elevar-se a concentração de ácido sulfúrico. No ensaio 1 das Tabelas 4.2 e 4.4, em que foi utilizada a quantidade estequiométrica de ácido sulfúrico, foram obtidas, simultaneamente, elevadas conversões em cobre (88,6%), níquel (98,0%) e zinco (99,2%). No entanto, foi também obtida uma elevada taxa de dissolução de elementos considerados indesejáveis, como crómio, ferro e chumbo.

#### *4.3.2.2. Efeito da razão sólido/líquido (S/L)*

Comparando os resultados da Tabela 4.4, referentes aos ensaios com a mesma concentração ácida, isto é, {1,2,3} e {4,5,6}, mas com valores de S/L diferentes, verifica-se que nenhuma variação significativa, quanto à dissolução dos metais de valor, foi observada ao baixar a quantidade de lama adicionada até à razão S/L de 1:20. Isto pode indicar que, provavelmente, as condições de equilíbrio na solução foram atingidas, mesmo para uma razão S/L mais alta (1:5).

Desta forma, o ensaio 1 da Tabela 4.2, utilizando uma quantidade estequiométrica de solução sulfúrica, parece ser aquele cuja condição alia maior percentagem de solubilização dos metais de valor económico da lama e um consumo mais baixo do solvente, ao permitir tratar, com eficiência, uma quantidade maior de resíduo. Para esta condição experimental é possível a dissolução, quase total, do níquel (98%) e, ainda, percentagens elevadas de dissolução de cobre e zinco.

#### *4.3.2.3. Selectividade*

A selectividade foi avaliada, considerando a razão entre a solubilidade dos metais com maior valor económico (Ni, Cu e Zn) e aqueles considerados indesejáveis (Cr, Fe e Pb). Embora todos os valores estejam muito próximos, o valor mais elevado da razão  $[\text{Ni}+\text{Cu}+\text{Zn}]/[\text{Cr}+\text{Fe}+\text{Pb}]$  foi registado com o ensaio

5 da Tabela 4.4, representando, em princípio, a maior selectividade alcançada para o eluato ao final de 24 h de contacto. Entretanto, quando comparados outros parâmetros, o ensaio 5 na Tabela 4.2 apresenta também um maior consumo de ácido sulfúrico, além de valores mais baixos de solubilização dos metais com maior valor, do que os obtidos nas condições do ensaio 1 da Tabela 4.2. O ensaio 1 permanece, portanto, dentre todos, como o mais favorável.

Quanto aos elementos crómio, ferro e chumbo, para o elemento ferro e, em particular, para o chumbo, parece haver alguma selectividade, após a lixiviação sulfúrica. Relativamente ao crómio, a percentagem de dissolução é sempre muito elevada, sendo superior a 80%.

Outro facto a destacar é que a evolução temporal da dissolução dos metais crómio, níquel e zinco, é comparável, enquanto que a solubilização do cobre, é sistematicamente mais baixa. Tal facto parece óbvio, uma vez que o ácido sulfúrico não é o solvente mais adequado para a dissolução do cobre.

#### *4.3.2.4. Tempo de lixiviação*

As curvas de solubilização dos elementos metálicos de interesse (expressos em percentagem em peso), em função do tempo, quando a lama é lixiviada pela solução de ácido sulfúrico, são apresentadas na Figura 4.2 (“a” a “f”) para as várias condições ensaiadas (1 a 6 na Tabela 4.2, respectivamente).

É possível verificar que o tempo de contacto entre as fases não constitui um parâmetro relevante, e 1h parece ser tempo suficiente para o sistema atingir o equilíbrio. De facto, para a maioria dos elementos metálicos de interesse, a sua dissolução pelo solvente ácido sulfúrico parece estar completa dentro de 1h ou menos.

Outro aspecto verificado através da Figura 4.2 é que, regra geral, para todas as condições experimentais, a percentagem relativa de dissolução dos elementos metálicos considerados não varia, significativamente, a partir da primeira hora



de ensaio. Este facto pode ser constatado pela Tabela 4.6, na qual são apresentados valores que representam as razões entre as percentagens de dissolução do metal ao fim de 1 h e após 24 h. Estes valores podem ser interpretados como taxas relativas de dissolução ao longo do tempo preestabelecido como ideal na lixiviação sulfúrica.

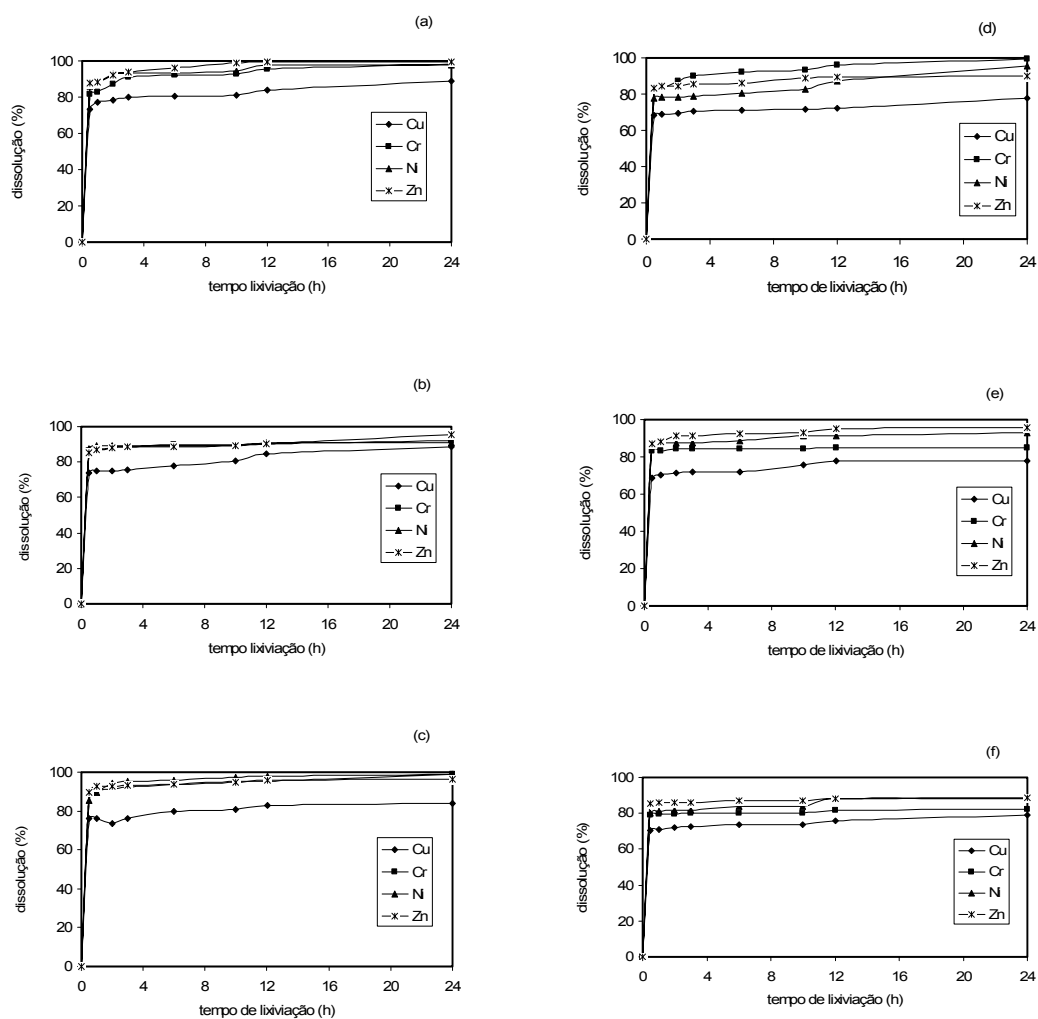


Figura 4.2 – Solubilização dos elementos metálicos em função do tempo de contacto, verificada nos ensaios de lixiviação sulfúrica: (a) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:5 e concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup>; (b) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:10 e concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup>; (c) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:20 e concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup>; (d) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:5 e concentração ácida de 200 g.L<sup>-1</sup>; (e) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:10 e concentração ácida de 200 g.L<sup>-1</sup>; (f) Lixiviação sulfúrica com razão S/L de 1:20 e concentração ácida de 200 g.L<sup>-1</sup>.

Tabela 4.6 – Taxas relativas de dissolução dos elementos metálicos de interesse, calculadas pela razão entre as percentagens de dissolução após 1 h e ao fim de 24h.

Ensaio	Metal			
	Cu	Cr	Ni	Zn
1	0,97	0,85	1,00	0,87
2	0,58	0,87	0,98	1,01
3	0,62	0,88	0,99	0,96
4	0,48	0,76	1,01	0,72
5	0,51	0,86	1,00	0,87
6	0,73	0,92	1,00	0,98

A Figura 4.3 apresenta a solubilização dos elementos metálicos, considerando apenas as primeiras 2 h de tempo de contacto, verificada para o ensaio 1 de lixiviação sulfúrica.

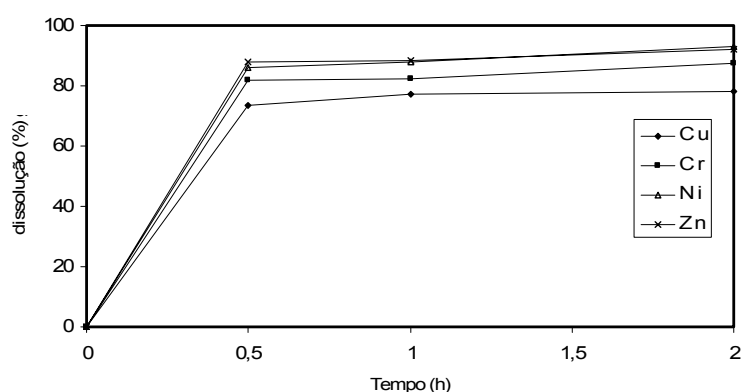


Figura 4.3 – Solubilização dos elementos metálicos, considerando apenas as primeiras 2 h de tempo de contacto, verificada no ensaio 1 de lixiviação sulfúrica.

Da Tabela 4.6 (em particular para o ensaio 1), pode depreender-se que a taxa de dissolução relativa dos metais de interesse, a partir de 1 h de lixiviação, é praticamente constante para o níquel e o cobre. Entretanto, ao observar a Figura 4.3, verifica-se que, já ao fim da primeira meia hora, as percentagens de solubilização do níquel e do zinco estão muito próximas da sua conversão máxima. As percentagens de dissolução do crómio e do cobre são ligeiramente inferiores à dissolução dos primeiros elementos citados.

Numa outra perspectiva, a Tabela 4.7 apresenta a concentração dos elementos metálicos no eluato ao fim de 1 h de lixiviação sulfúrica, para todos os ensaios realizados.

Tabela 4.7 – Concentração dos elementos metálicos no eluato ao fim de 1h, nos ensaios de lixiviação sulfúrica.

Ensaio Nº	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )			
	Cr	Cu	Ni	Zn
1	11,62	6,48	16,65	5,23
2	6,06	3,14	8,43	2,57
3	3,18	1,60	4,26	1,37
4	11,76	5,80	14,80	5,01
5	5,88	2,94	8,28	2,61
6	2,80	1,49	3,86	1,27

Pela solução obtida, em particular para o ensaio 1 (lama tratada numa concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup> e razão S/L 1:5), e considerando a ordem de grandeza das concentrações dos elementos metálicos de interesse, justifica-se o tratamento do eluato, visando a recuperação dos metais com maior interesse [53, 54, 113-117].

#### 4.3.3. Lixiviação amoniacal

##### 4.3.3.1 Efeito do pH

Como pode ser depreendido das Tabelas 4.3 e 4.5, a dissolução de cobre, níquel e zinco é mais elevada para valores médios de pH próximos de 10. Nos ensaios 1 e 3, em que os valores de pH eram algo distantes de 10, os resultados não se revelaram muito constantes (desvios padrão relativamente mais altos que os demais).

Sabe-se que o carbonato de amónio exerce um importante papel de tamponamento da solução de lixiviação, prevenindo, desta forma, que o pH possa subir a uma condição tal que o níquel e o cobre possam precipitar como hidróxidos (pH acima de 10) [109]. Além disso, os iões amónio, fornecidos pelo

sal de amónio, podem favorecer a ocorrência das reacções de formação do complexo amínico, através da remoção dos iões hidróxido [49, 118].

#### *4.3.3.2 Efeito da concentração dos reagentes*

Ao comparar os resultados obtidos nos ensaios 1 e 3 da Tabela 4.5 e observando conjuntamente as condições desses ensaios na Tabela 4.3, pode-se, a princípio, julgar que a presença do carbonato de amónio parece ter uma influência maior do que aquela exercida pelo amoníaco na dissolução dos metais. Mas, de um modo geral, verifica-se que o efeito combinado de ambos os reagentes é fundamental para assegurar eficácia na solubilização dos vários elementos metálicos. Esta suposição pode ser confirmada se as Tabelas 4.3 e 4.5 forem observadas em conjunto. Por exemplo, a extracção do níquel eleva-se muito com o aumento da força iónica da solução que contém a combinação amoníaco/carbonato de amónio, particularmente para os ensaios 4, 5 e 6 da Tabela 4.5. Burkin [118] concluiu que o cobre não poderia ser dissolvido em soluções de sais de amónio sem que estivesse presente o amoníaco livre. Entretanto, sabe-se que (devido ao equilíbrio  $\text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}^+$ ) a própria adição de iões amónio parece aumentar a taxa de amoníaco em solução, até se atingir uma determinada razão limite amoníaco/carbonato de amónio, em que adições extra já não têm mais esse efeito [46].

Face ao exposto, o mais importante aqui parece ser o compromisso crítico entre a força iónica e o pH, que deve ser buscado no sentido de aumentar a eficiência de lixiviação dos metais de valor contidos na lama, a partir do meio amoniacal.

#### *4.3.3.3 Selectividade*

Ao comparar os resultados apresentados na Tabela 4.5, pode-se observar que o cobre é o elemento metálico mais prontamente dissolvido, enquanto que o crómio parece ser o elemento metálico com o mais baixo teor de dissolução, visto que a lama apresenta, na sua constituição, uma proporção muito maior deste elemento do que dos elementos chumbo e ferro.

Os resultados obtidos para a razão  $[Cu+Ni+Zn]/[Cr+Pb]$  indicam, à partida, que o ensaio 3 da Tabela 4.5 assegura as condições óptimas de ensaio quanto à selectividade. Entretanto, esse ensaio apresenta as mais baixas concentrações em metais de valor económico, numa solução que utiliza somente amoníaco como solvente. Deste modo, a utilização dos dois reagentes (amoníaco e carbonato de amónio), nas mesmas proporções, parece aqui também causar a maior eficiência de lixiviação, apesar da queda de selectividade. Com efeito, ao considerar-se um balanço entre o consumo de reagentes e a conversão efectiva, o ensaio 6 da Tabela 4.5 corresponde às melhores condições experimentais, uma vez que as dissoluções de cobre, níquel e zinco são elevadas, enquanto as presenças de crómio e chumbo, iões metálicos indesejáveis no eluato, são mínimas.

#### *4.3.3.4 Tempo de lixiviação*

As curvas de solubilização dos elementos metálicos de interesse (expressos em percentagem em peso), em função do tempo, quando a lama é lixiviada pela solução combinada de amoníaco e carbonato de amónio, são apresentadas na Figura 4.4 (“a” a “f”) para as várias condições ensaiadas (ensaio 1 a 6 na Tabela 4.3, respectivamente).

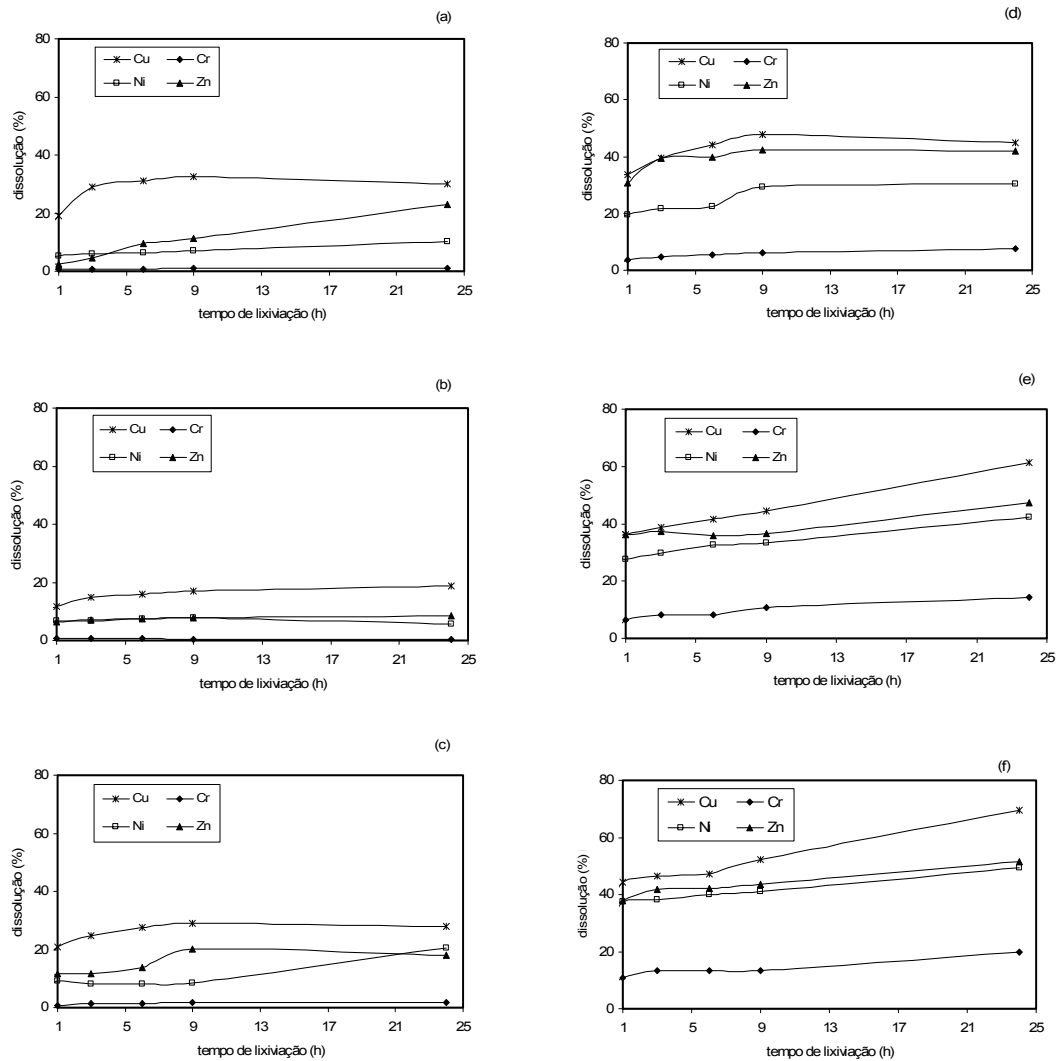


Figura 4.4 – Solubilização dos elementos metálicos em função do tempo de contacto, verificada nos ensaios de lixiviação amoniacal: (a) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 0 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (b) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 50 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (c) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 100 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 0 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (d) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 100 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 100 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (e) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 150 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 150 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio; (f) Lixiviação amoniacal com razão S/L de 1:10, 200 g.L<sup>-1</sup> de amoníaco e 200 g.L<sup>-1</sup> de carbonato de amónio.

A partir da Figura 4.4, algumas tendências importantes podem ser apontadas:

- (i) a quantidade total de todos os elementos metálicos em solução é relativamente baixa, decorridos 24h de reacção, em contraste com os resultados de quase total conversão, observada com a solução sulfúrica;
- (ii) com o sistema amoníaco/carbonato de amónio, o cobre é o elemento mais solúvel, enquanto que a dissolução do crómio foi sistematicamente mais baixa do que a dos outros metais presentes.

Considerando, de uma forma global, todas as condições experimentais testadas na lixiviação amoniacal, verifica-se que a concentração máxima dos elementos metálicos de interesse foi de  $4,75 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $2,9 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,37 \text{ g.L}^{-1}$  para níquel, cobre e zinco, respectivamente. Portanto, apesar de alguma selectividade, o eluato final apresenta concentrações muito inferiores, relativamente aos elementos metálicos de interesse, às obtidas na lixiviação sulfúrica (veja-se a Tabela 4.7).

Bell e outros [48] estudaram a lixiviação da calcopirite com soluções amoniacais e verificaram que a temperatura, a concentração do sal de amónio e a interacção entre estes dois factores são os parâmetros mais relevantes na extracção do cobre. Particularmente, a quebra do hidróxido de amónio em água e amoníaco foi considerada uma etapa crucial, visto que o amoníaco é conhecida como um contribuinte activo na reacção de dissolução do cobre. Portanto, de acordo com a literatura, o aumento da temperatura seria, provavelmente, uma boa opção a ser explorada nos próximos trabalhos, no sentido de promover a cinética de reacção de lixiviação e aumentar a quantidade de elementos metálicos em solução. Contudo, essa solução envolve custos adicionais, relacionados com o consumo de energia e pouco recomendável nos dias que correm. Outra alternativa seria a aplicação da lixiviação dinâmica em repetidos estágios, sempre com a renovação do agente de lixiviação, no sentido de aumentar a eficiência do processo, mantendo um alto índice de selectividade. No entanto, esta operação, para ser adoptada,

deitaria de se trabalhar em escala piloto, com um circuito definido, onde poderia ser explorado, ainda, um processo de regeneração do amoníaco.

#### 4.4. Avaliação do resíduo resultante da lixiviação sulfúrica da lama

Da etapa de lixiviação resulta uma fracção sólida, que corresponde, em média, a 60% da massa de lama inicial, contendo ainda teores significativos de elementos metálicos na sua composição. Como foi seleccionada a lixiviação sulfúrica, como a mais vantajosa para atingir os objectivos preestabelecidos, apresenta-se, a seguir, a caracterização de uma fracção sólida (denominada aqui bolo 1) remanescente do processo de lixiviação sulfúrica.

A Tabela 4.8 apresenta a composição química do bolo 1 (% em peso do resíduo resultante da lixiviação sulfúrica da lama galvânica).

Tabela 4.8 – Composição química do bolo 1 (% em peso).

	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al, Ca, Cl, P, S,...
(%)	0,91	1,90	2,21	3,38	2,04	0,25	79,20	Resto

Como pode ser observado, a quantidade de elementos metálicos no bolo 1 ainda é muito significativa. Por isso, resolveu-se efectuar uma segunda lixiviação sulfúrica do bolo 1 no sentido de verificar a viabilidade de recuperar os metais de valor económico restantes. A lama remanescente foi denominada de bolo 2.

A lixiviação sulfúrica de 200 g do bolo 1 decorreu durante 24 h, à temperatura ambiente num copo de vidro com 2000 mL de capacidade, estando a mistura, bolo 1 + solução sulfúrica (1000 mL), sob uma agitação de 700 rpm (barra e agitador magnéticos). As condições utilizadas foram as mesmas seleccionadas para a lama original, ou seja, concentração ácida (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de 100 g.L<sup>-1</sup> e razão S/L de 1:5. Após a filtração da mistura, o retido (bolo 2) foi exaustivamente lavado com água destilada, filtrado, seco, pesado, desagregado, crivado a 1mm, homogeneizado e submetido a análise química, por espectrometria de fluorescência de raios X. O eluato obtido foi submetido à análise química,



quanto aos elementos metálicos de interesse, por espectrometria de absorção atómica.

A Tabela 4.9 apresenta, a título de comparação, a concentração, para alguns metais, dos eluatos 1 e 2, produzidos após a lixiviação sulfúrica da lama original e após a lixiviação sulfúrica do bolo 1, respectivamente.

Tabela 4.9 – Comparação entre os eluatos 1 e 2, produzidos após a lixiviação da lama original e após a lixiviação do bolo 1, respectivamente.

Elemento	Eluato 1 (g.L <sup>-1</sup> )	Eluato 2 (g.L <sup>-1</sup> )
Cr	10,70	0,92
Cu	5,50	2,15
Ni	18,0	3,35
Pb	0,04	0,05
Zn	2,70	0,03

Do ponto de vista da recuperação de metais, verifica-se que, com a adopção de uma segunda etapa de lixiviação sulfúrica, a solubilização dos metais (eluato 2) ainda foi significativa, pelo menos para metais de valor económico como cobre e níquel.

A Tabela 4.10 apresenta a composição química do bolo 2 (% em peso do resíduo resultante da lixiviação sulfúrica do bolo 1).

Tabela 4.10 – Composição química do bolo 2 (% em peso).

	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al, Ca, Cl, P, S,...
(%)	0,71	0,62	1,29	0,93	2,21	0,09	80,19	Resto

Ao lixiviar o bolo 1, verificou-se que somente 8% da sua massa inicial foi solubilizada, ou seja, 92% da massa do bolo 1, agora transformado em bolo 2, permaneceu sólida. Uma diferença muito significativa, quando comparada com a fracção média de resíduo remanescente, após a lixiviação da lama fresca, original, que é de aproximadamente 60%, como já foi referido.

Feita a lixiviação sulfúrica do bolo 1, que deu origem ao bolo 2, partiu-se para uma fase de avaliação do carácter de perigosidade (bolo 1 e bolo 2), que é descrito a seguir.

Conforme referido no capítulo da introdução, a Decisão 2003/33/CE, de 19 de Dezembro de 2002, passou a definir, juntamente com a Lista Europeia de Resíduos, presente na Portaria nº 209/2004, de 3 de Março [25], as características dos resíduos, para efeitos de deposição em aterro. Portanto, no sentido de avaliar se as lamas poderiam vir a sofrer alteração do seu carácter de perigosidade, para efeito de deposição em aterro, após terem sido submetidas a lixiviação sulfúrica, e delas ser extraída uma fracção significativa dos metais pesados, amostras dos bolos 1 e 2 foram submetidas a ensaios de lixiviação, em conformidade com a norma europeia EN 12457-2 [30], recomendada pela Decisão 2003/33/CE [28] (no ponto 3 do seu anexo).

Após os ensaios de lixiviação, o filtrado apurado foi analisado, quanto a determinadas espécies. A Tabela 4.11 apresenta os valores de concentração obtidos para os eluatos dos bolos 1 e 2, e estabelece uma comparação com os mesmos parâmetros que constam da Decisão 2003/33/CE [28], para as três classes de aterros.

Tabela 4.11 – Comparação entre as concentrações obtidas para determinadas espécies contidas nos eluatos dos bolos 1 e 2 e que constam na Decisão 2003/33/CE [28], para as três classes de aterros.

Parâmetro	Classes de aterros (mg.kg <sup>-1</sup> ); L/S = 10L.kg <sup>-1</sup>			mg.kg <sup>-1</sup> de matéria seca			Método Analítico
	Inertes	Não Perigosos	Perigosos	Bolo 1	Bolo 2	LD	
As	0,5	2	25	< LD	< LD	0,018	SM 3500 As B
Ba	20	100	300	< LD	< LD	1,8	EAA
Cd	0,04	1	5	< LD	< LD	0,09	EAA
Cr total	0,5	10	70	1,81	1,19	0,5	EAA
Cu	2	50	100	84,0	12,51	0,25	EAA
Hg	0,01	0,2	2	< LD	< LD	0,1	SM 3500 Hg
Mo	0,5	10	30	< LD	< LD	1,1	EAA
Ni	0,4	10	40	68,1	6,36	0,4	EAA
Pb	0,5	10	50	3,09	8,45	0,6	EAA
Sb	0,06	0,7	5	< LD	< LD	2,6	EAA
Se	0,1	0,5	7	< LD	< LD	10	EAA
Zn	4	50	200	7,42	5,03	0,08	EAA
Cloreto	800	15000	25000	424	122	10	SM 4500 Cl <sup>-</sup> B
Fluoreto	10	150	500	< LD	< LD	0,2	SM 3500 F <sup>-</sup> D
Sulfato	1000	20000	50000	5500	3988	100	EAM

LD – limite de detecção (mg.kg<sup>-1</sup>).

Método analítico utilizado: EAA – espectrometria de absorção atômica; SM – Standard Methods [119]; EAM – espectrometria de absorção molecular.

Relativamente à Decisão 2003/33/CE, pode-se verificar que ambos os bolos possuem valores de concentração em metais pesados muito superiores aos valores-limite exigidos para a classe de aterros que pode receber resíduos inertes. Portanto, uma eventual transformação da lama num resíduo que possa ser depositado numa classe de aterros deste tipo parece completamente inviável.

Verifica-se que o bolo 1 contém também valores de concentração de algumas espécies, como cobre e níquel, muito superiores aos valores-limite exigidos para que o resíduo pudesse vir a ser depositado em aterros para resíduos industriais não perigosos. Já o bolo 2 parece apresentar uma composição química perfeitamente compatível com a exigência da classe de aterros para resíduos industriais não perigosos.

Em relação ao outro diploma, a Portaria 209/2004 de 3 de Março [25], quando observado o ponto 2 do seu capítulo 3º, pode ser verificado que o valor obtido para qualquer dos parâmetros, quer seja do bolo 1, quer seja do bolo 2, encontra-se numa concentração muito inferior aos 250 000 mg.kg<sup>-1</sup>, que eventualmente poderia enquadrá-los como substâncias nocivas. Além disso, a concentração dos parâmetros apresentados, para ambos os bolos, após a operação de valorização do resíduo visando a recuperação de metais e outras matérias inorgânicas, com os códigos R4 e R5, conforme consta no anexo III (B – operações de valorização de resíduos) do mesmo diploma, não põe em causa a geração de qualquer substância com característica de perigo atribuível ao resíduo.

Face ao exposto, com base nas características da lama tratada e, para as condições experimentais testadas, seria desejável uma segunda operação de lixiviação sulfúrica no sentido de promover uma recuperação dos metais remanescentes com maior valor económico e a consequente transformação do bolo, retido no sistema de filtração, num resíduo industrial não perigoso, para efeitos de deposição em aterro, relativamente à presença de metais pesados.

#### *4.5. Resumo dos resultados*

Para as condições estudadas, a eficiência de lixiviação de elementos metálicos como níquel, zinco e cobre, a partir de uma lama galvânica, utilizando como solvente uma solução sulfúrica, é muito maior do que a observada utilizando o meio lixiviante amoníaco/carbonato de amónio. De facto, a dissolução dos metais pelo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é quase total em menos de 1h, enquanto que os níveis de solubilização após 24 horas de contacto dos mesmos elementos metálicos, alcançados com a solução amoniacal, são de somente metade para níquel e zinco, e apenas dois terços para o cobre, dos registados em meio ácido.

Entre todos os ensaios efectuados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, as condições adoptadas no ensaio 1 (concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup>; razão S/L de 1:5) garantiram a alternativa mais favorável e económica. Com efeito, o ensaio 1 da Tabela 4.4 promoveu o tratamento mais eficaz, por tratar com eficiência a maior

quantidade de lama com o menor consumo de  $H_2SO_4$ . Além disso, verificou-se que um aumento da concentração ácida, acima do estequiométrico, resultou numa dissolução de elementos indesejáveis presentes na lama, como o ferro, e esta consequência pode comprometer a recuperação dos elementos metálicos de maior valor nas etapas subsequentes.

O único aspecto positivo observado na lixiviação em meio amoniacal foi a obtenção de uma selectividade mais significativa na remoção de crómio. De qualquer forma, não se pode pôr de parte a aplicação desta combinação de reagentes para uma lama galvânica que, por exemplo, possa ser constituída maioritariamente por cobre, que é o elemento metálico que mais se solubiliza nesta condição. Isto se houver, no ciclo produtivo, regeneração do amoníaco utilizada.

Apesar de se ter verificado que somente uma pequena fracção da lama resultante da lixiviação sulfúrica (bolo 1) é dissolvida após uma segunda lixiviação, a adopção desta operação adicional poderá ser conveniente no sentido de aliar a recuperação de metais de valor económico, remanescentes, à modificação do carácter da perigosidade da lama, tornando-a apta, no que respeita à presença de metais pesados, a ser depositada em aterros para resíduos industriais não perigosos.

## 5. TRATAMENTO DO ELUATO

Como referido no capítulo anterior, da etapa de lixiviação da lama galvânica resulta um eluato com elevada concentração nos elementos metálicos: níquel, cobre, zinco e crómio. Portanto, a etapa seguinte consiste na extracção dos metais com maior valor económico, nomeadamente, níquel, cobre e zinco. Para uma conveniente separação e consequente recuperação destes metais, é necessário recorrer-se a uma ou mais técnicas hidrometalúrgicas.

Estudos preliminares (referidos no capítulo 6, onde são apresentados resultados obtidos através da aplicação da técnica de extracção por solventes) mostraram que a complexidade da composição química do eluato inviabiliza a obtenção dos metais com grau de pureza desejado. Em particular, como será apresentado em capítulos subsequentes, técnicas hidrometalúrgicas como a extracção por solventes ou a cristalização de sais metálicos não podem ser aplicadas directamente a soluções aquosas de composição tão complexa como as que são obtidas logo após a etapa de lixiviação.

Desta forma, foi estabelecido um programa sequencial de precipitação, com consequente purificação do eluato, no sentido de possibilitar a extracção dos diversos elementos metálicos com elevado grau de pureza.

Face ao exposto, este capítulo está dividido em duas partes. Numa primeira, são apresentadas as três técnicas iniciais de tratamento do eluato:

- (i) neutralização da solução lixiviada;
- (ii) cementação de cobre;
- (iii) precipitação de crómio.

Em cada uma das operações referidas, foram realizados vários ensaios para a optimização dos parâmetros experimentais.

Na segunda parte são apresentados os resultados obtidos em ensaios nos quais foram aplicados, de forma sequencial, as operações para o tratamento do eluato anteriormente optimizadas.

## 5.1. TÉCNICAS DE PRECIPITAÇÃO

### 5.1.1. NEUTRALIZAÇÃO

A neutralização foi utilizada com o objectivo de elevar o valor do pH da solução de lixiviação, condicionando-o ao valor mais favorável às reacções envolvidas nas etapas seguintes de separação e recuperação dos elementos metálicos de interesse.

Para isso foram testadas duas vias alternativas:

- (i) neutralização com adição de NaOH;
- (ii) neutralização com adição de lama.

#### 5.1.1.1. Procedimento Experimental

##### 5.1.1.1.1. Neutralização do eluato com NaOH 2M

Adicionaram-se, gradualmente, num volume de 875 mL do eluato gerado na etapa de lixiviação sulfúrica, à temperatura ambiente, pequenos volumes conhecidos de uma solução de NaOH 2M, medindo-se simultaneamente o pH da mistura sob agitação (100 rpm com barra e agitador magnéticos). A adição de NaOH era interrompida após estabilização do pH nos valores preestabelecidos. Ao atingir os valores de pH 1,0 e pH 2,0, o eluato foi filtrado em cada uma das condições, mas não se verificou qualquer precipitação. O eluato voltou a ser filtrado somente após ter atingido o pH 3,5, quando, então, se verificou a ocorrência de precipitação. Após filtração, o eluato foi recolhido para análise química dos elementos metálicos de interesse por espectrometria de absorção atómica. O bolo, retido no papel de filtro, foi exaustivamente lavado com água destilada e, a seguir, seco em estufa a 105 °C. Uma vez

seco, desagregado num almofariz de porcelana, homogeneizado e amostrado, o bolo foi submetido a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. Tabela 5.1 apresenta um resumo dos ensaios da etapa de neutralização efectuada com NaOH 2M.

Tabela 5.1 – Resumo dos ensaios da etapa de neutralização do eluato, efectuada com NaOH 2M.

pH		Massa precipitada (g)	Consumo NaOH 2M (L)	Massa NaOH adicionada (g)	Volume de eluato (L)
Inicial	Final				0,87
0,4	1,0	Sem precipitado	0,28	22,8	1,16
1,0	2,0	Sem precipitado	0,09	7,2	1,25
2,0	3,5	8,7	0,08	6,4	1,33
Total		8,7	0,45	36,4	1,33

#### 5.1.1.1.2. Neutralização do eluato com lama

A um volume de 1000 mL de eluato gerado, a pH 0,3, foi adicionada, gradativamente, sob agitação, uma determinada massa de lama, seca e com granulometria <1mm, até a mistura atingir um valor de pH próximo de 1,0. Em seguida, após estabilização do pH, a mistura foi filtrada. O bolo, retido após filtração, foi lavado com água destilada, seco em estufa a 105 °C, desagregado em almofariz de porcelana, homogeneizado e amostrado para análise química, por espectrometria de fluorescência de raios X. Ao eluato, após medição do pH, foi-lhe adicionada nova massa de lama fresca até a mistura atingir um valor de pH próximo de 2,0. Este procedimento foi repetido até se atingirem os valores de pH preestabelecidos, mantendo sempre o mesmo eluato após as filtrações. Após a última filtração, o eluato foi recolhido e submetido a análise química dos elementos metálicos de interesse, por espectrometria de absorção atómica. A Tabela 5.2 apresenta um resumo dos ensaios da etapa de neutralização efectuada com lama.



Tabela 5.2 – Resumo dos ensaios da etapa de neutralização do eluato, efectuada com lama.

pH		Lama adicionada (g)	Massa precipitada (g)	Lama dissolvida (g)	Volume de eluato (L)
Inicial	Final				1,0
0,3	1,3	259,15	175,30	83,85	0,76
1,6	2,5	70,34	62,11	8,23	0,67
2,6	3,0	77,56	76,12	1,44	0,59
3,0	3,6	131,77	128,58	3,19	0,46
Total		538,82	442,11	96,71	0,46

### 5.1.1.2. Resultados e Discussão

Ao comparar os dados dos ensaios apresentados nas Tabelas 5.1 e 5.2, para as condições de neutralização, efectuada com NaOH 2M e com lama, respectivamente, verificou-se que, na primeira, ao elevar-se o valor de pH de 0,4 para 3,5, houve um consumo de NaOH da ordem de  $27 \text{ g.L}^{-1}$ , enquanto que na neutralização com adição de lama no final dos quatro estágios (com valores de pH de 0,3 para 3,6), consumiu-se uma massa de aproximadamente 97 g do resíduo industrial que se deseja eliminar, para tratar 1 L de solução lixiviada.

Os resultados da análise química do eluato (analisado por espectrometria de absorção atómica), antes e após a sua neutralização, bem como da massa precipitada ou retida no filtro (analisada por espectrometria de fluorescência de raios X), ao fim de cada estágio, no que se refere aos elementos metálicos de interesse, são apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Tabela 5.3 – Resultados da análise química para os elementos metálicos de interesse, antes e após neutralização do eluato, efectuada com NaOH 2M.

		Concentração dos metais de interesse			Cu	Cr	Na	Ni	Zn
		Inicial	Final	(g.L <sup>-1</sup> )	5,5	10,7	0,56	18,0	2,7
ELUATO	0,4	1,0		na	na	na	na	na	na
	1,0	2,0		na	na	na	na	na	na
	2,0	3,5	(g.L <sup>-1</sup> )	3,2	6,2	9,0	10,6	1,6	
	Percentagem <sup>(1)</sup> dos metais de interesse								
RETIDO			(%)	11,18	30,21	-	2,63	1,65	

\*Os elementos apresentam-se combinados com enxofre e fósforo. Foram detectados, ainda, vestígios de outros compostos contendo ferro, chumbo e alumínio.

na – não analisado.

Tabela 5.4 – Resultados da análise química para os elementos metálicos de interesse, antes e após neutralização do eluato, efectuada com lama.

		Concentração dos metais no eluato (g.L <sup>-1</sup> )			Cu	Cr	Na	Ni	Zn
		pH inicial	pH final		5,4	9,3	0,5	18,9	2,7
ELUATO	0,3	1,3		na	na	na	na	na	na
	1,3	2,5		na	na	na	na	na	na
	2,5	3,0		na	na	na	na	na	na
	3,0	3,6		9,1	13,5	2,0	40,0	7,6	
	Percentagem <sup>(1)</sup> dos metais no bolo (%)								
RETIDO									

\*Os elementos apresentam-se combinados com enxofre e fósforo. A massa retida também contém uma grande proporção de sílica na sua composição e foram detectados, ainda, outros compostos contendo ferro, chumbo e alumínio.

na – não analisado.

Num processo de precipitação de hidróxidos metálicos, com a utilização de agentes hidrolisantes, o fenómeno de hidrólise do ião metálico, que representa o caminho da precipitação iónica, é dependente, basicamente, da concentração

do ião e do pH da solução [58]. De acordo com Jackson [112], que, por sua vez, adaptou os dados de Smith e Martell, os valores da constante do produto de solubilidade ( $K_s$ ) para os hidróxidos metálicos de interesse no presente trabalho, estão indicados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Valores da constante do produto de solubilidade dos hidróxidos metálicos de interesse, adaptados de Jackson [112], que, por sua vez, os adaptou de Smith e Martell.

Hidróxido metálico	$K_s$	Log $K_s$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$[Cr^{3+}].[OH^-]^3 = 1,58 \times 10^{-30}$	-29,8
Cu(OH) <sub>2</sub>	$[Cu^{2+}].[OH^-]^2 = 4,79 \times 10^{-20}$	-19,32
Zn(OH) <sub>2</sub>	$[Zn^{2+}].[OH^-]^2 = 3,47 \times 10^{-17}$	-16,46
Ni(OH) <sub>2</sub>	$[Ni^{2+}].[OH^-]^2 = 6,31 \times 10^{-16}$	-15,2

Com base na concentração final dos iões metálicos (Tabelas 5.3 e 5.4) e nas constantes do produto de solubilidade dos hidróxidos (Tabela 5.5), pode-se calcular os valores de pH de equilíbrio da solução para ocorrência de precipitação desses iões, ou melhor, o pH, a partir do qual, haveria uma tendência termodinâmica do metal precipitar na forma do hidróxido respectivo.

Os valores do pH de equilíbrio calculados são apresentados na Tabela 5.6. Com base nesses valores indica-se também a ordem mais provável de precipitação dos metais.

Tabela 5.6 – Valores de pH de equilíbrio, calculados com base na concentração final dos elementos metálicos, para os ensaios de neutralização com NaOH e com lama, e ordem de precipitação mais provável dos metais na forma de hidróxidos.

Elemento metálico	pH de equilíbrio (NaOH)	pH de equilíbrio (lama)
Cr	4,44	4,26
Cu	4,99	4,76
Zn	6,58	6,24
Ni	6,77	6,48

-----

Ordem de precipitação mais provável: Cr > Cu > Zn > Ni

Entretanto, após um balanço material, foi feito um resumo, apresentado na Tabela 5.7, da variação percentual de massa dos elementos metálicos de interesse, após a neutralização do eluato com NaOH e com lama. Para os

dados da neutralização com lama apresenta-se ainda a Figura 5.1, com as curvas referentes à variação de massa dos íons metálicos de interesse. Com base nesta variação de massa, foi feita uma extrapolação quanto à ordem de precipitação mais provável para os elementos metálicos de interesse.

Tabela 5.7 – Variação percentual da massa dos elementos metálicos de interesse nos ensaios de neutralização com NaOH e com lama, e ordem provável de precipitação dos metais no sistema.

pH		Variação da massa dos elementos* (%)							
		Adição de NaOH				Adição de lama			
Inicial	Final	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn
0,3	1,3					57,42	39,38	130,77	285,79
1,3	2,5					27,53	-28,98	138,56	374,02
2,5	3,0					-53,35	-138,27	128,38	469,59
3,0	3,6					-180,43	-253,34	101,48	631,50
0,4	3,5	-20,21	-28,07	-1,45	-6,08				

\*A variação negativa (-) significa precipitação do elemento a partir do eluato.

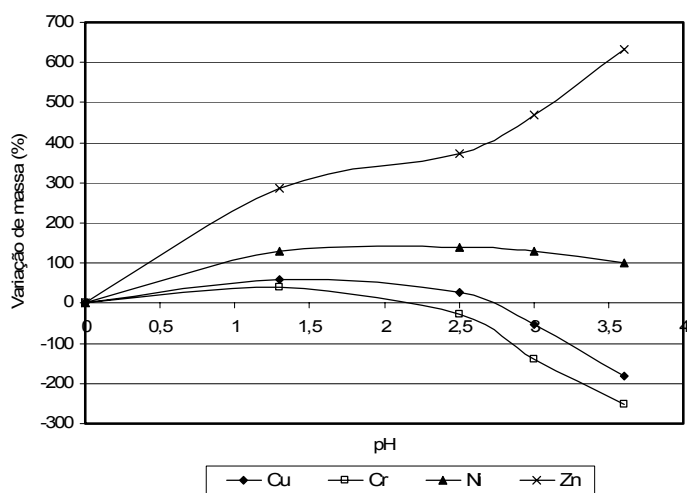


Figura 5.1 – Variação de massa dos íons metálicos de interesse, em função do pH, na neutralização do eluato usando lama galvânica.

Relativamente à neutralização do eluato com NaOH 2M, não foi verificada qualquer precipitação até se atingir o pH 3,5. Para este valor houve formação de uma massa de 8,7 g de precipitado, constituído, essencialmente, por crómio e cobre. No final da operação de neutralização, verificou-se um decréscimo na

massa dos elementos metálicos de interesse presentes na solução neutralizada (Tabela 5.7) cuja ordem decrescente sugere:  $Cr > Cu > Zn > Ni$ , que coincide com a ordem de precipitação mais provável, calculada baseando-se no valor de pH de equilíbrio (Tabela 5.6).

De acordo com a Tabela 5.7 e Figura 5.1, na neutralização do eluato com lama, inicialmente houve dissolução dos elementos metálicos. Contudo, para valores acima do pH 2,5 começou haver precipitação cada vez mais significativa de crómio e, a partir do pH 3,0, também de cobre. À medida que a solução foi sendo neutralizada verificou-se um aumento contínuo da massa de zinco, um decréscimo da massa de níquel, enquanto foram confirmadas precipitações significativas de crómio e de cobre, apesar de, aparentemente, pela concentração final destes dois últimos elementos (Tabela 5.4) parecer ter havido um aumento de sua massa. Devido a este facto e à acentuada redução de volume da solução à medida que é adicionada lama, é importante limitar o valor final do pH da solução, visto não ser estes os objectivos da etapa de neutralização do eluato.

Relativamente ao bolo resultante da adição de lama, notou-se que o resíduo contém ainda teores muito significativos em metais, principalmente em níquel e cobre. Este resíduo deve retornar à etapa inicial para se juntar à lama fresca de alimentação do processo de lixiviação sulfúrica para recuperar os metais remanescentes, apesar do inconveniente de, simultaneamente, estar a concentrar a lama em crómio.

#### *5.1.1.3. Resumo dos resultados*

A neutralização do eluato utilizando lama fresca parece vantajosa em relação à efectuada com NaOH. Se, por um lado, se consome cerca de  $27 \text{ g.L}^{-1}$  do reagente químico para a neutralização do eluato, por outro, consome-se uma massa de cerca de 97 g do resíduo industrial que se deseja eliminar para tratar 1 L de solução lixiviada. Além disso, o eluato resultante da neutralização com adição de lama torna-se mais concentrado nos elementos metálicos existentes na lama, nomeadamente, níquel e zinco. Contudo, devido à redução do volume

de solução e da eventual precipitação de metais de interesse, é importante limitar o pH final da solução neutralizada.

A ordem de precipitação para os elementos metálicos baseada na sua massa presente no precipitado (com excepção do zinco, durante a neutralização com lama) parece corresponder à estimada com base no valor de pH de equilíbrio ( $Cr > Cu > Ni$ ).

Relativamente ao bolo resultante da lama adicionada durante a neutralização, dever-se-ia fazer retornar o resíduo ao início do circuito, juntando-o à lama de alimentação para a recuperação dos metais remanescentes com valor económico.

#### *5.1.2. CEMENTAÇÃO DE COBRE*

A cementação, ou precipitação por redução, é uma técnica largamente empregue na hidrometalurgia. São apresentados, nesta secção, os primeiros ensaios realizados para precipitar e recuperar o cobre presente na solução lixiviada. Numa primeira fase, testou-se o ferro e o zinco como agentes redutores de cobre, em soluções sintéticas e reais, além de se avaliar o efeito da existência de outros iões metálicos na solução de cementação. Na segunda fase, já com o agente precipitante definido e, a partir de soluções reais, foram avaliados parâmetros de processo, como pH e tempo de reacção. Com estes ensaios, pretendeu-se estabelecer as melhores condições experimentais para a extracção e recuperação do cobre presente no eluato.

### *5.1.2.1. Ensaios com soluções sintéticas*

#### *5.1.2.1.1. Efeito dos agentes precipitantes, zinco e ferro, na cementação do cobre*

No sentido de seleccionar o agente precipitante mais adequado à cementação de cobre, tendo por base os mais divulgados na literatura, zinco e ferro [64, 65-67, 69, 74, 75, 77, 82, 83, 120], efectuaram-se várias experiências utilizando chapas de zinco e de aço de baixo carbono.

As chapas de zinco foram previamente polidas com lixa fina (Nº 1200), lavadas com uma solução diluída de ácido clorídrico, seguida de lavagem com água destilada, secagem com lenço de papel e utilizadas logo a seguir.

Para os ensaios com chapa de zinco, preparou-se uma solução contendo sulfatos de cobre, cromo e níquel com as seguintes concentrações em elementos metálicos:  $\text{Cu}^{2+} = 5,6 \text{ gL}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{3+} = 7,3 \text{ gL}^{-1}$  e  $\text{Ni}^{2+} = 20,3 \text{ gL}^{-1}$ . A concentração da solução, preparada com adição dos sais, aproximava-se da existente no eluato resultante da etapa de lixiviação sulfúrica. Cada chapa de zinco, com elevado grau de pureza e área exposta de  $2,56 \text{ cm}^2$ , foi mergulhada num volume de 50 mL de solução, acondicionada num frasco plástico com capacidade de 100 mL.

Os frascos, rotulados por ensaios “A” a “H”, foram hermeticamente fechados e, imediatamente a seguir, foram colocados sob agitação (25 rpm), permitindo um contacto permanente entre a chapa e a solução, à temperatura ambiente.

Ao fim de cada intervalo de tempo preestabelecido, cada frasco foi retirado do equipamento, segundo a ordem alfabética rotulada no frasco (“A” a “H”). Após filtração, as soluções foram submetidas à análise química, por espectrometria de absorção atómica, para os elementos cobre, cromo, níquel e zinco. As chapas de zinco foram separadas da solução e depois de lavadas e secas, foram raspadas para retirar todo o material depositado. O depósito raspado e o precipitado retido no papel de filtro, resultante da filtração da solução, foram

misturados. O cimento obtido foi submetido à análise química por espectrometria de fluorescência de raios X.

Para a cementação de cobre com ferro (chapa de aço de baixo carbono), o procedimento experimental foi semelhante ao utilizado para a cementação com chapas de zinco. Entretanto adicionou-se à solução, além dos sulfatos de cobre, crômio e níquel, também sulfato de zinco. A solução continha as seguintes concentrações em elementos metálicos:  $\text{Cu}^{2+} = 5,6 \text{ gL}^{-1}$ ;  $\text{Cr}^{3+} = 7,3 \text{ gL}^{-1}$ ,  $\text{Ni}^{2+} = 20,3 \text{ gL}^{-1}$  e  $\text{Zn}^{2+} = 6,2 \text{ gL}^{-1}$ . Cada chapa de aço de baixo carbono continha uma área exposta de  $3,24 \text{ cm}^2$ .

As Tabelas 5.8 e 5.9 apresentam a identificação da amostra, o tempo decorrido, os valores de pH registrados, além da concentração dos íons metálicos nas soluções analisadas para o ensaio com chapas de zinco (Tabelas 5.8) e com chapas de aço (Tabela 5.9), além da percentagem (obtida por análise química) dos metais presentes no precipitado. As Figuras 5.2 e 5.3 ilustram a evolução do comportamento dos metais presentes nas soluções, ao longo do tempo, para os ensaios de cementação de cobre com chapas de zinco e chapas de aço, respectivamente.

Tabela 5.8 – Identificação do ensaio, tempo decorrido, valores de pH registrados, concentração dos íons metálicos em solução na presença da chapa de zinco e percentagem dos metais presentes no precipitado.

Ensaio	Tempo (min.)	pH		Solução ( $\text{g.L}^{-1}$ )				Precipitado (%)			
		inicial	final	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn
	0	-	-	5,60	7,30	20,30	0	-	-	-	-
A	5	1,71	1,73	4,70	6,45	20,31	1,22	91,36	2,65	1,68	4,32
B	10	1,71	1,77	4,03	6,41	19,88	2,12	91,55	1,52	0,45	6,49
C	15	1,71	1,79	2,44	6,65	20,05	4,11	94,15	0,73	0,27	4,85
D	30	1,71	1,93	0,92	6,53	19,62	5,88	96,06	0,78	0,23	2,93
E	60	1,71	2,17	1,01	6,54	19,63	7,27	93,76	1,67	0,42	4,14
F	120	1,71	2,39	0,29	6,81	19,82	7,35	95,34	1,10	0,40	3,16
G	180	1,71	2,51	0,11	6,83	19,92	7,65	89,10	3,35	0,58	6,98
H	240	1,71	2,49	0,08	6,97	20,43	8,26	94,54	1,60	0,27	3,59



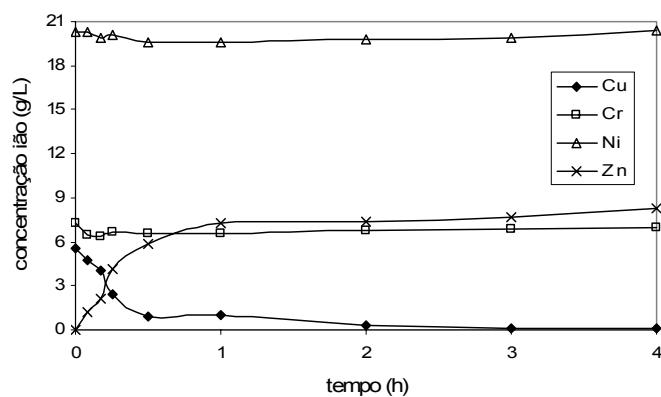


Figura 5.2 – Evolução da concentração dos íons metálicos ao longo do tempo, para os ensaios de cementação de cobre utilizando chapas de zinco.

Tabela 5.9 – Identificação do ensaio, tempo decorrido, valores de pH registados, concentração dos íons metálicos em solução na presença da chapa de aço e percentagem dos metais presentes no precipitado.

Ensaio	Tempo (min.)	pH		Solução (g.L <sup>-1</sup> )					Precipitado (%)				
		inicial	final	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn	Cu	Cr	Fe	Ni	Zn
	0	-	-	5,60	7,30	0	20,30	6,20	-	-	-	-	-
A	5	1,85	1,84	4,51	7,31	0,11	20,35	6,21	61,62	5,49	22,72	4,58	5,59
B	10	1,85	1,85	4,13	7,29	0,43	20,41	6,21	72,97	4,39	12,33	4,92	5,40
C	15	1,85	1,87	4,03	7,21	0,34	20,19	6,19	73,98	5,85	8,45	6,33	5,39
D	30	1,85	1,91	3,98	7,19	0,79	19,89	6,1	77,77	4,74	9,34	3,87	4,28
E	60	1,85	2,05	3,85	7,23	1,53	20,34	6,23	80,46	3,96	9,59	2,77	3,22
F	120	1,85	2,02	3,56	7,18	1,89	20,31	6,34	76,51	4,92	10,29	4,61	3,67
G	180	1,85	2,07	2,23	7,10	3,13	20,35	6,13	74,42	5,71	12,82	4,53	2,52
H	240	1,85	2,17	0,34	7,15	4,32	20,22	6,10	81,93	3,31	11,73	1,85	1,18

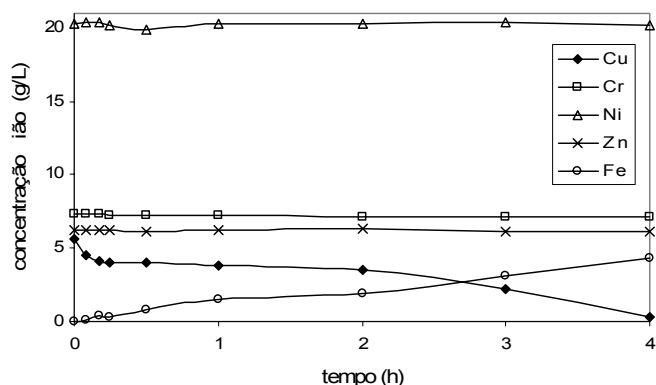
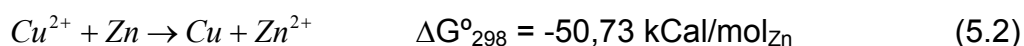
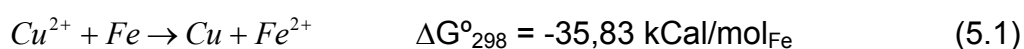


Figura 5.3 – Evolução da concentração dos íons metálicos ao longo do tempo, para os ensaios de cementação de cobre utilizando chapas de aço.

A cementação de cobre, efectuada com chapa de aço, utilizando o ferro como agente de precipitação, revelou-se menos eficaz do que aquela feita com chapa de zinco, visto que, para as condições testadas, os valores de precipitação de cobre por ferro foram significativamente inferiores aos obtidos com zinco. Além disso, verifica-se, pelas Figuras 5.2 e 5.3, que ao comparar o ponto de intersecção entre as curvas de cobre/zinco e cobre/ferro, respectivamente, o fenómeno de cementação de cobre utilizando ferro parece ter decorrido a uma velocidade de reacção mais baixa. Ambos os elementos metálicos podem precipitar cobre segundo as seguintes reacções e respectivos valores de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  [58]:



De acordo com os valores de  $\Delta G^{\circ}_{298}$  para ambas as reacções, verifica-se que a precipitação de cobre com zinco, através de uma redução catódica mais efectiva, é a mais favorável. Ao observar a disposição dos elementos na tabela de potenciais de eléctrodo padrão ( $T = 25^{\circ}C$ , actividades unitárias), verificar-se-á que, e de acordo com Sedzimir [65], quanto menos nobre é o metal agente de precipitação, mais baixo é o potencial de redução catódica dos íons a precipitar, e de forma similar, maior é a taxa de cementação destes íons.

Conforme pode ser verificado nas Tabelas 5.8 e 5.9, a cementação com ferro (chapas de aço) resultou num cimento com percentagens relativas dos elementos metálicos, com excepção do cobre, mais elevadas do que as percentagens apresentadas pelo depósito obtido a partir da cementação de cobre com chapa de zinco.

#### *5.1.2.1.2. Efeito da presença de outros iões metálicos na solução de cementação de cobre*

Relativamente ao efeito de outros iões metálicos presentes na solução de cementação de cobre, testaram-se os elementos crómio e níquel. Planeou-se uma preparação de quatro soluções em que cada uma contivesse, além do elemento cobre, numa concentração de  $5 \text{ g.L}^{-1}$ , através da adição do sal sulfato correspondente, combinações de concentrações de 5 e  $10 \text{ g.L}^{-1}$  dos elementos crómio e níquel, a partir da adição dos respectivos sulfatos.

Como, na secção anterior, sobre o efeito do agente precipitante, constatou-se a vantagem da utilização do zinco sobre o ferro, na redução de iões  $\text{Cu}^{2+}$ , e decidiu-se fazer ensaios utilizando unicamente chapas de zinco.

Em cada ensaio envolvendo um volume de 50 mL de solução, acondicionada num frasco plástico com 100 mL de capacidade, usou-se uma chapa de zinco, com área de  $2,56 \text{ cm}^2$ , previamente preparada e pesada. Depois de fechados, os frascos foram colocados sob agitação (25 rpm) durante 24 h.

No final, as chapas de zinco foram retiradas dos frascos e lavadas com água destilada. O depósito acumulado na chapa de zinco (cimento) foi raspado e misturado ao precipitado resultante da filtração da solução. Após lavagem com água destilada e secagem em estufa, o cimento foi submetido a análise química, por espectrometria de fluorescência de raios X. As soluções finais foram analisadas, através de espectrometria de absorção atómica, quanto aos elementos metálicos presentes. A Tabela 5.10 reúne o resumo do plano de ensaios, a concentração das soluções, quanto aos elementos metálicos, após os ensaios, e a percentagem destes metais presentes no precipitado.

Tabela 5.10 – Resumo das condições experimentais adoptadas, concentração dos elementos metálicos nas soluções, após a cementação, e percentagem dos metais no cimento.

Plano de ensaios Nº	Plano de ensaios (g.L <sup>-1</sup> )			Solução (g.L <sup>-1</sup> ) após cementação				Composição química do cimento (% em peso)			
	Cu	Cr	Ni	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn
1	5	5	10	0,003	1,318	7,960	8,706	77,64	7,03	11,06	4,27
2	5	10	10	0,094	6,191	8,931	14,440	56,75	32,49	7,52	3,24
3	5	10	5	0,107	5,920	4,452	10,280	65,28	28,80	0,55	5,36
4	5	5	5	0,010	2,942	8,650	11,362	83,59	12,91	0,36	3,14

Em geral, os valores de concentração do cobre na solução final são muito baixos (Tabela 5.10), com diferenças entre eles que se encontram dentro da gama de erros da análise química. No entanto, foi possível deduzir que:

- (i) para uma concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> de níquel, ao aumentar a concentração de crómio de 5 para 10 g.L<sup>-1</sup>, houve uma queda na percentagem de cobre no cimento de 18,31%, enquanto que para a solução com 10 g.L<sup>-1</sup> de níquel, aumentando a concentração de crómio de 5 para 10 g.L<sup>-1</sup>, o decréscimo da percentagem de cobre foi de 20,89%;
- (ii) para uma concentração de 5 g.L<sup>-1</sup> de crómio, ao aumentar a concentração de níquel de 5 para 10 g.L<sup>-1</sup>, houve uma queda na percentagem de cobre do cimento de 5,95%, enquanto que para a solução com 10 g.L<sup>-1</sup> de crómio, aumentando a concentração de níquel de 5 para 10 g.L<sup>-1</sup>, o decréscimo na percentagem de cobre foi maior, de 8,53%;

Face aos valores percentuais supracitados, que representariam a queda no grau de pureza do cimento, apesar de, aparentemente, se constatar algum efeito do níquel, o crómio parece ter um efeito mais significativo no processo de cementação do cobre.

### *5.1.2.2. Ensaios com soluções reais*

#### *5.1.2.2.1. Cementação com pó de zinco*

Após concluir que o zinco é o agente precipitante mais eficaz para cementar o cobre em solução, optou-se pela utilização deste agente na forma de pó metálico (disponível com um grau de pureza de 99,6% Zn e granulometria <100 µm). O pó de zinco trata-se de um subproduto gerado na indústria dos tratamentos de superfície, oferecendo protecção contra a corrosão. Desta forma, a sua aplicação permitiu aumentar a área de contacto sólido-líquido e, conseqüentemente, o rendimento da reacção de cementação.

Nesta fase, foram feitos vários ensaios de cementação com a adição de pó de zinco, variando o pH inicial da solução e o tempo de reacção.

##### *5.1.2.2.1.1. Efeito do pH da solução de cementação*

Para avaliar o efeito do pH da solução sobre a reacção de cementação, tomou-se um determinado volume de solução, resultante da lixiviação sulfúrica da lama galvânica, que foi fraccionada em três amostras, "A", "B" e "C". As três amostras foram neutralizadas com adição de lama galvânica (fresca, seca e com granulometria <1mm) até se atingirem os valores de pH de 2,2; 2,8 e 4,7; respectivamente. Após a neutralização, as amostras foram filtradas, tiveram o seu pH medido e registado, e foram submetidas a análise química dos elementos cobre, crómio, níquel e zinco, através da espectrometria de absorção atómica.

O ensaio de cementação, para cada uma das três amostras, consistiu em adicionar, a um volume de 80 mL de solução (acondicionada num copo de plástico com 200 mL de capacidade), sob agitação (agitador e barra magnéticos), uma quantidade estequiométrica (acrescida de uma margem de segurança de 10%) de pó de zinco. Terminado o tempo preestabelecido do ensaio (1h), a solução, filtrada, teve o seu pH medido e registado, e foi submetida a análise química quanto aos elementos metálicos cobre, cobre,

crómio, níquel e zinco, por espectrometria de absorção atómica. O cimento foi lavado, seco e submetido a análise química por espectrometria de fluorescência de raios X. A Tabela 5.11 indica os valores de pH (inicial e final) da solução, concentração (nos eluatos inicial e final) e percentagem (no cimento) dos elementos metálicos de interesse.

Tabela 5.11 – Valores de pH (inicial e final) da solução, concentração no eluato (inicial e final) e percentagem (no cimento) dos elementos metálicos de interesse referentes ao estudo do efeito do pH de cementação.

Ensaio	pH		Eluato inicial (g.L <sup>-1</sup> )				Eluato final (g.L <sup>-1</sup> )				Composição química do cimento (% em peso)			
	inicial	final	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn
A	1,9	2,3	8,53	15,53	42,35	7,08	0,43	16,57	41,29	21,43	78,6	13,4	0,5	2,1
B	2,5	2,8	9,16	13,52	40,39	7,63	1,44	15,18	43,03	23,73	82,6	8,4	0,1	1,6
C	4,5	5,1	9,50	16,41	52,56	7,11	1,89	16,52	51,21	19,98	58,2	28,7	2,9	8,2

Foram ainda detectados, no cimento, outros elementos vestigiais como enxofre, fósforo, cloro, estanho e ferro.

Relativamente ao rendimento da conversão do cobre à condição de cimento, considerando as concentrações inicial e final do eluato, com valores iguais a 95%, 84% e 80% para os ensaios A, B e C, respectivamente, concluiu-se que há um decréscimo na recuperação do cobre para valores mais elevados de pH.

A partir da composição química do cimento verificou-se também uma diminuição do teor relativo de cobre com o aumento do pH. Para o pH mais elevado testado, o somatório das percentagens dos elementos, crómio, níquel e zinco, aproximou-se dos 40% da composição do cimento, enquanto que, para os outros dois pH's, esse somatório não ultrapassou os 16%.

A incorporação de uma quantidade crescente de crómio no cimento, verificada numa gama de pH mais elevada, pode indiciar uma contaminação cada vez mais grave do cimento de cobre por aquele elemento metálico. A hipótese da precipitação conjugada cobre/crómio pôde ser confirmada por SEM/EDS de uma amostra do cimento (obtida no ensaio de cementação "C", efectuado a pH 4,5), conforme ilustram a Figura 5.4 e a Tabela 5.12.

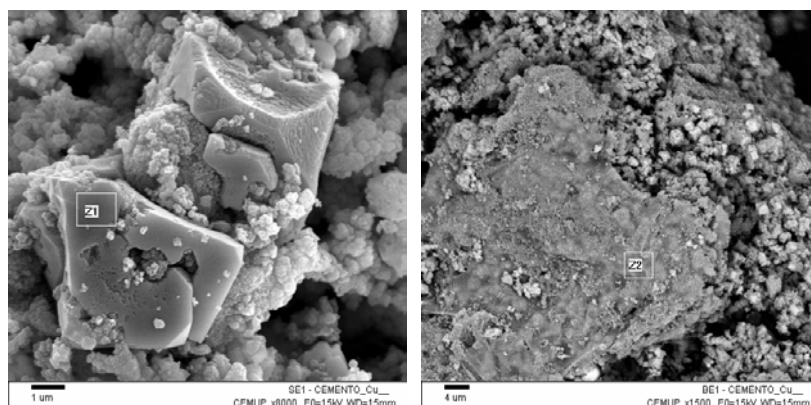


Figura 5.4 – Presença de contaminação do crómio numa amostra de cimento, em duas zonas distintas: a zona Z1 ilustra a presença do cobre no cimento, com um elevado grau de pureza em cobre metálico e com uma pequena contaminação do crómio; a zona Z2 apresenta uma zona com elevada contaminação em crómio, o que baixou significativamente o grau de pureza do cobre metálico.

Tabela 5.12 – Análise química da amostra do cimento em duas zonas específicas, Z1 e Z2.

Elemento	Zonas (% em peso)	
	Z1	Z2
Cu	96,12 ± 3,54	30,52 ± 3,14
Cl	0,94 ± 0,17	0,01 ± 0,13
Cr	1,53 ± 0,28	31,07 ± 0,86
P	0,03 ± 0,16	3,04 ± 0,18
Si	0,11 ± 0,14	0,40 ± 0,10
S	0,08 ± 0,18	3,06 ± 0,21
Sn	0,52 ± 0,41	0,03 ± 0,39
Pb	0,68 ± 0,66	0,81 ± 0,68

A Figura 5.4 apresenta duas zonas, Z1 e Z2, com graus de pureza completamente distintos (conforme pode ser constatado pela Tabela 5.12), ocorridas na mesma amostra de cimento. Na imagem onde está focada a zona Z1, observa-se a presença de crómio na estrutura do cobre metálico quase puro, enquanto na imagem onde está focada a zona Z2, o crómio ocorre na forma de hidróxido, com cor verde característica, detectável a olho nu.

A Tabela 5.12, ao apresentar uma comparação de análises químicas obtidas nas duas zonas distintas, Z1 e Z2, da mesma amostra de cimento, realça as fortes variações: uma zona da amostra pode chegar a ter 99% de cobre, enquanto outra não passa de 30% com uma contaminação de até 32% de crómio, o que compromete o grau de pureza desejado da amostra de cimento.

Quanto ao aspecto dos precipitados produzidos, observou-se que o ensaio C originou um cimento com partículas cujos tamanhos atingiam 300  $\mu\text{m}$ , enquanto que os cimentos resultantes dos ensaios A e B originaram um cimento de granulometria fina. Kuntty [120] constatou que a acidez da solução aumenta a taxa de nucleação do cobre precipitado, baixando a taxa de crescimento dos grãos. Entretanto, sabe-se que há um limite mínimo do grau de acidez do eluato para que ocorra a cementação de cobre, visto que a formação de hidrogénio ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ ) é uma reacção paralela inerente ao processo de cementação que pode consumir agente precipitante, competindo com a reacção catódica principal e baixando a sua eficiência [58,112].

O pH óptimo para a cementação do cobre com adição de pó de zinco, considerando a solução disponível e as condições experimentais testadas, parece estar próximo do valor 2. Quanto a este ponto, a literatura consultada apresenta diversos valores. Enquanto Dvořák e Jandová [78] indicaram o pH 4, como valor que assegura a cementação de cobre, Karavasteva [74] recomenda o uso de pH não superior a 1 para evitar a deposição de precipitados na forma de hidróxidos metálicos. No mesmo sentido, Gupta [58] afirma que, em processos de cementação de cobre com ferro e alumínio ocorre a precipitação na forma de hidróxidos, fosfatos e outros sais complexos, quando o pH da solução é superior a 3. Uma vez que não será economicamente viável purificar previamente a solução, os sais deverão manter-se dissolvidos com a correcta escolha do grau de acidez da solução de cementação.

Conforme foi verificado na secção anterior, neutralização com lama, com o aumento do pH até 2 há uma concentração dos elementos metálicos de interesse dissolvidos na solução. Para as características físico-químicas da lama galvânica utilizada na neutralização, recorrendo às equações que descrevem as curvas apresentadas na Figura 5.1, para uma solução com pH 2 (pH óptimo para a cementação do cobre com adição de pó de zinco) ter-se-ia, do pH 0 ao pH 2, um acréscimo da massa dos elementos metálicos de interesse dissolvidos na solução da seguinte ordem:  $\Delta\text{Cu} = 54\%$ ;  $\Delta\text{Cr} = 10\%$ ,  $\Delta\text{Ni} = 140\%$  e  $\Delta\text{Zn} = 340\%$ .



Em todos os casos e também nas condições actuais, o controlo do pH é crucial para conter a precipitação conjugada cobre/crómio e a consequente contaminação do cimento.

#### 5.1.2.2.1.2. Efeito do tempo sobre a cementação de cobre

Resolveu-se avaliar o tempo mínimo necessário para que ocorra a reacção de cementação de cobre, de forma eficaz, tendo por base a concentração inicial e final deste elemento. Para isso, tomaram-se 7 amostras (de 80 mL cada) da mesma solução, que foram colocadas em 7 copos plásticos (com capacidade de 200 mL, numerados de 1 a 7). Adicionou-se depois uma massa de 0,8 g de pó de zinco e imediatamente a seguir promoveu-se a agitação das soluções (a 100 rpm com barras e agitadores magnéticos). Ao fim de cada tempo preestabelecido para cada ensaio (1, 2, 5, 10, 60, 180 e 360 min. para o ensaio 1, 2,..., 7, respectivamente), interrompeu-se a agitação e a solução foi filtrada. Desta, mediu-se o valor de pH e fez-se a análise química dos elementos metálicos cobre, cobre, crómio, níquel e zinco, através da espectrometria de absorção atómica. A Tabela 5.13 apresenta as condições experimentais testadas, enquanto a Tabela 5.14 exhibe os resultados obtidos em cada ensaio.

Tabela 5.13 – Condições experimentais testadas para a verificação do efeito do tempo na cementação do cobre.

Ensaio Nº	pH		Tempo total (min)	Eluato inicial (g.L <sup>-1</sup> )			
	inicial	final		Cu	Cr	Ni	Zn
1	1,9	2,1	1	8,53	15,53	42,35	7,08
2	1,9	2,3	2	«	«	«	«
3	1,9	2,2	5	«	«	«	«
4	1,9	2,5	10	«	«	«	«
5	1,9	2,3	60	«	«	«	«
6	1,9	2,3	180	«	«	«	«
7	1,9	2,6	360	«	«	«	«

Tabela 5.14 – Evolução da concentração dos elementos de interesse no eluato e no cimento com o tempo de cementação.

Tempo total (min)	Eluato final (g.L <sup>-1</sup> )				Composição química do cimento (% em peso)			
	Cu	Cr	Ni	Zn	Cu	Cr	Ni	Zn
1	0,28	15,75	41,56	16,21	79,21	12,12	0,76	3,40
2	0,23	15,61	42,46	16,45	78,54	13,36	0,51	2,09
5	0,21	15,25	42,33	16,03	82,67	12,89	0,38	1,54
10	0,23	14,95	42,93	16,28	83,21	13,02	0,09	2,00
60	0,31	15,34	42,15	16,14	79,29	14,32	1,02	3,16
180	0,43	14,97	44,29	17,43	72,15	17,33	0,99	2,32
360	1,09	15,63	44,39	16,13	67,19	16,49	2,03	2,67

Foram ainda detectados, no cimento, outros elementos vestigiais como enxofre, fósforo, cloro, estanho e ferro.

Verificou-se, pelos valores de concentração final de cobre e teor nos precipitados (Tabela 5.14), que ao fim dos primeiros 5 min. de reacção (10 min. no máximo), o cobre sofre máxima redução e transferência para o cimento traduzida pela maior percentagem obtida (83,21% Cu). Reis e Carvalho [82] concluíram que a cementação de cobre com pó de zinco está sempre completa ao fim de 5 min. de reacção. Entretanto, parece inevitável alguma coprecipitação de crómio, além da presença, menos expressiva, de zinco, e vestigial de níquel.

Observou-se ainda que, no final da primeira hora de reacção, a concentração do cobre voltou a elevar-se, indiciando a ocorrência de um processo de redissolução deste elemento. Esta tendência veio a confirmar-se após 3 e 6 horas de ensaio, com concentrações finais cada vez mais elevadas e, conseqüentemente, com teores percentuais em cobre nos precipitados mais baixos. Stole-Hansen [67], ao implementar um modelo de controlo do processo de cementação de cobre na empresa de produção de zinco, Falconbridge Kidd Creek, usando soluções reais, afirmou que o tempo óptimo de residência da solução no reactor variava entre 30 min. e 1 hora. Gupta [58] apresenta uma comparação alargada entre vários processos de cementação, em várias empresas, com tempos de contacto que variam entre 3 e 80 min.

### *5.1.2.3. Resumo dos resultados*

O zinco revelou ser, nas condições experimentais testadas, um agente precipitante mais adequado à cementação de cobre do que o ferro.

O valor de pH óptimo para a cementação de cobre, com adição de pó de zinco, considerando a solução e as condições experimentais estudadas, parece estar próximo do valor 2.

Para que ocorra a completa reacção de cementação de cobre utilizando pó de zinco não são necessários mais do que 5 min. de tempo de contacto, sob agitação. Parece ser importante não usar tempos de contacto superiores a 1h, devido ao risco da ocorrência de redissolução do cobre.

### *5.1.3. PRECIPITAÇÃO DE CRÓMIO*

Como mencionado, na introdução deste capítulo, foi verificado experimentalmente que a presença de crómio no eluato inviabiliza a recuperação dos elementos com maior valor económico, a partir dos processos hidrometalúrgicos tradicionais.

Portanto, seguida das etapas de lixiviação e neutralização do eluato, a precipitação de crómio, assim como a cementação de cobre, são etapas que aumentam o grau de pureza do eluato, facilitando as operações subsequentes de recuperação dos elementos níquel e zinco.

O objectivo, nesta primeira fase, foi acompanhar o comportamento do ião crómio face a alguns parâmetros experimentais (valores de pH, agentes precipitantes e temperatura), no sentido de conhecer os factores que determinam a sua precipitação, de forma mais ou menos selectiva, a partir de um sistema tão complexo.

Na escassa literatura encontrada, que aborda a precipitação industrial de crómio trivalente por agentes alcalinos, nomeadamente o calcário, há pouca

informação respeitante às condições de realização desta operação [45,93,121,122].

Os ensaios e resultados descritos nesta secção referem-se a operações de precipitação com o eluato resultante da primeira etapa, a lixiviação sulfúrica, ou seja, o eluato testado não sofreu qualquer tratamento prévio (como, por ex., neutralização).

#### *5.1.3.1. Procedimento experimental*

Numa primeira fase, foram feitos vários ensaios, utilizando, como agentes de precipitação, duas suspensões aquosas de CaO 2M e de CaCO<sub>3</sub> 1,5 M, à temperatura ambiente.

A um volume de 1000 mL de eluato, num copo de 2000 mL de capacidade, foram adicionados, gradativamente, por meio de uma pipeta, pequenos volumes da suspensão, contendo o reagente, enquanto se media, em simultâneo, o valor do pH do sistema, sempre sob agitação. O eluato foi agitado a 100 rpm ao longo de todo o ensaio, utilizando-se agitador e barra magnéticos. A suspensão que continha o agente precipitante foi, também, continuamente agitada (através de um agitador e barra magnéticos) para assegurar homogeneidade. Este procedimento foi mantido até a solução atingir um valor preestabelecido de pH.

Nesta altura, interrompeu-se o ensaio, o volume consumido de suspensão reagente foi registado e a mistura filtrada. O precipitado retido, após exaustiva lavagem com água destilada, foi seco, desagregado e homogeneizado para a realização de análise química, por espectrometria de fluorescência de raios X. Ao filtrado, após registo do pH e amostragem, para efectuar a análise química dos elementos metálicos de interesse por espectrometria de absorção atómica, foram adicionados gradativamente, e, sob agitação, novos volumes de suspensão reagente até a mistura atingir um novo valor de pH. Este procedimento foi repetido até que os valores de pH preestabelecidos fossem atingidos, mantendo sempre o mesmo eluato após as filtrações.

### 5.1.3.2. Resultados e discussão

A Tabela 5.15 apresenta a concentração, no eluato, dos elementos metálicos de interesse, após cada teste com os dois agentes precipitantes.

A Tabela 5.16 apresenta a massa do precipitado, a percentagem e a massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtidos para cada gama de pH, e com os dois agentes precipitantes.

Tabela 5.15 – Concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos metálicos presentes em solução, em cada gama de pH, com os dois agentes precipitantes testados.

Agente precipitante	pH do eluato		Eluatos ( $\text{g.L}^{-1}$ )			
	inicial	final	Cr	Cu	Ni	Zn
	(Eluato inicial)		11,0	5,0	18,0	3,0
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M	0,4	2,2	10,80	4,98	17,91	2,98
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M	2,0	3,5	10,10	4,83	17,89	2,96
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M	4,0	5,5	4,57	2,16	17,38	2,32
CaO 2 M	0,4	2,2	10,48	4,80	17,78	2,92
CaO 2 M	2,0	3,5	9,44	4,63	17,73	2,89
CaO 2 M	4,0	5,5	4,50	2,12	12,85	0,95

Tabela 5.16 – Massa do precipitado, percentagem e massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtidos para cada gama de pH e com os dois agentes precipitantes testados.

Agente precipitante	pH		Massa do precipitado (g)	Cr		Ni		Cu		Zn		Ca		S		P	
	inicial	final		(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M 25°C	0,4	2,2	7,2	0,09	0,006	0,03	0,002	0,01	0,001	0,01	0,001	32,47	2,338	20,39	1,468	0,08	0,006
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M 25°C	2,0	3,5	0,5	20,93	0,105	0,53	0,003	5,54	0,028	0,84	0,004	20,93	0,105	1,04	0,005	6,65	0,033
CaCO <sub>3</sub> 1,5 M 25°C	4,0	5,5	10,34	2,10	0,217	0,20	0,021	1,51	0,156	0,39	0,040	67,45	6,974	0,26	0,027	0,13	0,013
CaO 2 M 25°C	0,4	2,2	6,9	0,25	0,017	0,08	0,006	0,12	0,008	0,05	0,003	34,21	2,36	19,76	1,363	0,14	0,01
CaO 2 M 25°C	2,0	3,5	0,25	18,14	0,045	0,67	0,002	3,53	0,009	0,69	0,002	20,77	0,052	9,59	0,024	5,76	0,014
CaO 2 M 25°C	4,0	5,5	1,93	13,33	0,257	10,18	0,196	8,23	0,159	6,46	0,125	14,76	0,285	13,92	0,269	1,65	0,032

Os elementos encontram-se provavelmente ligados às formas carbonato e sulfato, e também a algum fosfato.

De acordo com a Tabela 5.15, verificou-se uma tendência de descida gradual da concentração dos elementos metálicos no eluato, com os dois reagentes testados, à medida que o pH aumentou. Notou-se que a adição de  $\text{CaCO}_3$  1,5 M, na gama de pH 4,0/5,5, garante uma mais significativa precipitação selectiva do crómio do que a conseguida utilizando  $\text{CaO}$  2 M. No entanto, verificou-se que o elemento cobre também precipita-se significativamente, acompanhando o crómio em ambas as condições experimentais testadas.

Relativamente à natureza do precipitado formado, a análise dos teores percentuais de cálcio e de enxofre, da Tabela 5.16, indica que ocorreu uma precipitação preferencial de sulfato de cálcio na gama de pH 0,4/2,2.

Chong e Sheikholeslami [123] admitem que no processo de precipitação de uma mistura de carbonato de cálcio e sulfato de cálcio, o comportamento termodinâmico é muito complexo, mas a solubilidade do carbonato de cálcio aumenta com o aumento do ião sulfato, até um certo valor limite. Este limite pode resultar da presença de impurezas, para além do efeito obvio da concentração de ambos os compostos ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ ). Apesar dos autores partirem de soluções puras, contendo somente estes dois compostos (para investigarem o processo de coprecipitação entre  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{CaSO}_4$ , quando o  $\text{CaCO}_3$  é dominante), admitem que a presença de impurezas (outros catiões e aniões em solução) pode aumentar a força de precipitação de espécies sulfatadas. É provável que esta seja a explicação para a ordem de precipitação constatada: primeiro forma-se exclusivamente sulfato de cálcio e, só após se ultrapassar um valor limite, começa a ocorrer precipitação dos elementos metálicos.

Quando se compara a massa e a percentagem precipitada dos vários elementos na Tabela 5.16, pode-se concluir que:

- (i) na gama de pH mais baixa (pH 0,4/2,2), ocorre conversão quase completa e, na mesma proporção, tanto de  $\text{CaO}$  como de  $\text{CaCO}_3$ , em  $\text{CaSO}_4$ ;

(ii) na gama intermédia de pH (pH 2,0/3,5), apesar da massa precipitada ser muito menor, o crómio precipitou de forma mais significativa, tal como o fósforo;

(iii) na gama de pH mais elevada (pH 4,0/5,5), produziu-se, no ensaio com adição de  $\text{CaCO}_3$  1,5 M, uma massa muito superior (cerca de 5 vezes) à obtida com  $\text{CaO}$  2M. A adição de  $\text{CaO}$  2 M promoveu a precipitação generalizada de metais, não assegurando eficaz selectividade. Já a adição de  $\text{CaCO}_3$  1,5 M parece ter aumentado o carácter selectivo da precipitação de crómio, apesar de ser acompanhada de significativa precipitação de cobre, sendo por isso o agente precipitante mais adequado.

Realizaram-se então novos ensaios utilizando somente o agente  $\text{CaCO}_3$ , numa concentração 2M, com o objectivo de otimizar a precipitação iónica, uma vez que os valores máximos atingidos (rendimento ~58%) eram ainda insuficientes para permitir obter um eluato suficientemente puro e adequado para o processo de extracção dos elementos metálicos de interesse. Por isso, foram planeados novos ensaios, dentro das seguintes condições experimentais:

- (i) adição de  $\text{CaCO}_3$  2M à temperatura ambiente;
- (ii) adição de  $\text{CaCO}_3$  2M à temperatura de 40 °C (eluato e  $\text{CaCO}_3$  2M a 40 °C);
- (iii) adição directa (em pó) de  $\text{CaCO}_3$ , à temperatura ambiente.

O procedimento experimental foi igual ao descrito anteriormente, com excepção dos ensaios à temperatura de 40°C, onde o copo contendo a mistura (suspensão+eluato) e o balão, contendo a suspensão reagente, permaneceram imersos em banho-maria para que fosse mantida constante a temperatura. Foram utilizados volumes de eluato de 2000 mL. A mistura esteve sob agitação, utilizando-se uma hélice de vidro acoplada a um agitador mecânico.

A Tabela 5.17 apresenta a concentração dos elementos metálicos presentes no eluato, em cada gama de pH, para as condições experimentais testadas. A



Figura 5.5 ilustra, através dos gráficos “a”, “b” e “c”, a percentagem acumulada de metal de interesse em função do pH final da solução.

A Tabela 5.18 reúne a massa do precipitado, a percentagem e massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtidos em cada ensaio.

A Tabela 5.19 apresenta o consumo de  $\text{CaCO}_3$  para cada gama de pH e o consumo total em cada ensaio.

Tabela 5.17 – Concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos metálicos presentes no eluato, em cada gama de pH, para as condições experimentais testadas.

pH		$\text{CaCO}_3$ 2M, 25°C				$\text{CaCO}_3$ 2M, 40°C				$\text{CaCO}_3$ em pó, 25°C			
Inicial	Final	Eluato ( $\text{g.L}^{-1}$ )				Eluato ( $\text{g.L}^{-1}$ )				Eluato ( $\text{g.L}^{-1}$ )			
		Cr	Ni	Cu	Zn	Cr	Ni	Cu	Zn	Cr	Ni	Cu	Zn
-	-	11,0	18,0	5,0	3,0	11,0	18,0	5,0	3,0	11,0	18,0	5,0	3,0
0,5	2,0	10,83	17,94	4,98	2,98	10,60	18,0	4,98	3,0	10,62	18,00	5,00	3,0
2,0	3,5	10,22	17,92	4,80	2,96	4,24	17,80	1,81	2,67	9,30	17,97	4,46	2,90
3,5	4,0	8,82	17,92	4,46	2,91	3,23	17,74	1,02	2,66	8,57	17,93	4,09	2,80
4,0	4,5	4,36	17,54	1,36	2,16	2,79	17,62	0,55	2,65	7,60	17,87	3,53	2,73
4,5	5,5	3,63	17,36	1,28	1,74	2,78	17,60	0,54	2,65	7,43	17,80	3,44	2,67

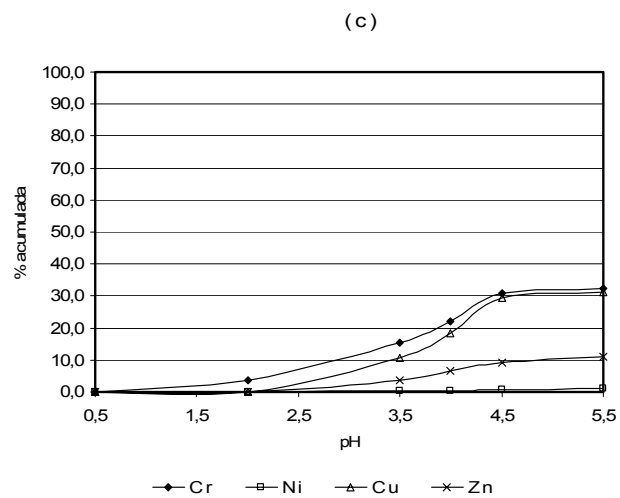
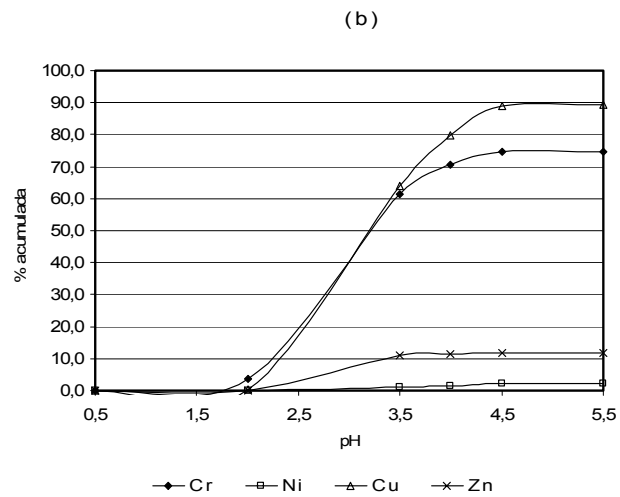
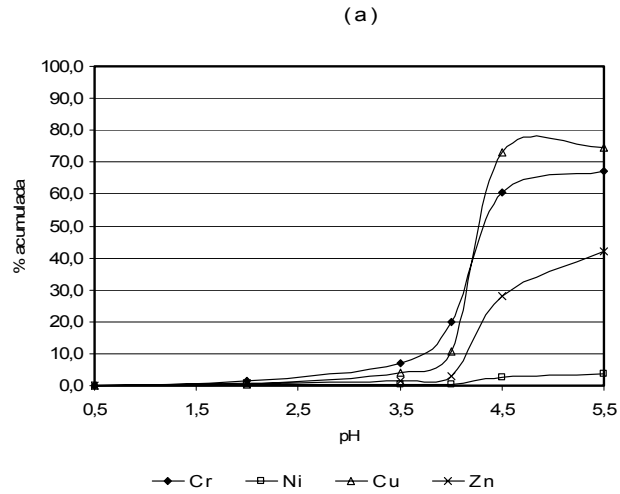


Figura 5.5 – Percentagem (em peso) acumulada de remoção de metais em função do pH final da solução, obtida com os ensaios: (a) adição de  $\text{CaCO}_3$  2M a 25°C; (b) adição de  $\text{CaCO}_3$  2M, a 40°C; (c) adição de e  $\text{CaCO}_3$ , na forma de pó, a 25°C.

Tabela 5.18 – Massa de precipitado, percentagem (em peso) e massa correspondente dos elementos presentes no precipitado, obtidos em cada condição experimental testada.

Agente precipitante	pH		Massa do precipitado (g)	Cr		Ni		Cu		Zn		Ca		S		P	
	inicial	final		(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)
CaCO <sub>3</sub> 2 M 25°C	0,5	2,0	19,07	0,83	0,158	0,02	0,004	0,08	0,015	0,02	0,004	29,22	5,572	29,32	5,591	0,41	0,078
CaCO <sub>3</sub> 2 M 25°C	2,0	3,5	2,54	21,38	0,543	0,35	0,009	5,00	0,127	0,66	0,017	26,46	0,672	1,12	0,028	7,42	0,188
CaCO <sub>3</sub> 2 M 25°C	3,5	4,0	13,42	11,21	1,504	1,64	0,220	7,32	0,982	1,82	0,244	29,44	3,951	14,14	1,898	2,12	0,285
CaCO <sub>3</sub> 2 M 25°C	4,0	4,5	3,13	9,23	0,289	7,85	0,246	2,60	0,081	6,86	0,215	24,56	0,769	17,24	0,540	0,76	0,024
CaCO <sub>3</sub> 2 M 25°C	4,5	5,5	2,14	0,20	0,004	19,87	0,425	0,03	0,001	11,06	0,237	34,41	0,736	6,70	0,143	0,02	0
CaCO <sub>3</sub> 2 M 40°C	0,5	2,0	16,15	0,95	0,153	0	0	0,05	0,008	0,01	0,002	30,52	4,929	23,33	3,768	0,34	0,055
CaCO <sub>3</sub> 2 M 40°C	2,0	3,5	2,54	30,47	0,774	1,53	0,039	21,31	0,541	1,33	0,034	13,59	0,345	7,66	0,195	1,94	0,049
CaCO <sub>3</sub> 2 M 40°C	3,5	4,0	28,03	14,27	4,0	0,41	0,115	6,31	1,769	1,09	0,306	38,95	10,918	5,45	1,528	2,53	0,709
CaCO <sub>3</sub> 2 M 40°C	4,0	4,5	2,51	12,32	0,309	2,95	0,074	11,51	0,289	2,77	0,070	42,81	1,075	2,30	0,058	0,41	0,010
CaCO <sub>3</sub> 2 M 40°C	4,5	5,5	0,50	0,16	0,001	5,67	0,028	0,09	0	7,08	0,035	55,14	0,276	5,39	0,027	1,67	0,008
CaCO <sub>3</sub> pó	0,5	2,0	15,25	0,55	0,084	0	0	0	0	0	0	29,58	4,511	27,73	4,229	0,28	0,043
CaCO <sub>3</sub> pó	2,0	3,5	21,35	2,20	0,470	0,05	0,011	0,80	0,171	0,16	0,034	66,03	14,097	0,56	0,120	0,55	0,117
CaCO <sub>3</sub> pó	3,5	4,0	45,10	0,57	0,257	0,02	0,009	0,26	0,117	0,06	0,027	70,37	31,737	0,06	0,027	0,09	0,041
CaCO <sub>3</sub> pó	4,0	4,5	35,41	0,50	0,177	0,06	0,021	0,50	0,177	0,07	0,025	69,35	24,557	0,32	0,113	0,07	0,025
CaCO <sub>3</sub> pó	4,5	5,5	5,24	1,21	0,063	0,38	0,020	0,54	0,015	0,32	0,017	68,77	3,604	0,33	0,017	0,04	0,002

Os elementos encontram-se na forma de carbonato e sulfato, e possivelmente algum fosfato.

Tabela 5.19 – Consumo de CaCO<sub>3</sub> para cada gama de pH e consumo total em cada ensaio.

pH		Consumo CaCO <sub>3</sub> (g.L <sup>-1</sup> )		
inicial	final	2M 25°C	2M 40°C	Pó 25°C
0,5	2,0	50,04	50,04	51,90
2,0	3,5	4,00	55,05	96,15
3,5	4,0	70,06	5,00	208,13
4,0	4,5	86,08	11,00	154,30
5,0	5,5	16,01	2,00	25,19
Total		226,20	123,11	535,67

Como se verifica na Tabela 5.17 e Figura 5.5, entre as três condições experimentais testadas, a adição de CaCO<sub>3</sub> 2M a 40 °C (gráfico “b”) parece ser a via mais adequada para a precipitação de crómio. É notória a selectividade, pelo menos quanto aos elementos níquel e zinco. Entretanto, tal como foi verificado nos ensaios anteriores, continua a haver coprecipitação de cobre, que parece inevitável, nas condições experimentais testadas.

Ainda de acordo com as curvas do gráfico “b” da Figura 5.5, o valor ideal de pH parece ser 4,5, pois na condição de adição de CaCO<sub>3</sub> 2M a 40 °C, a precipitação de crómio é a máxima possível, sem comprometer a permanência dos elementos níquel e zinco em solução.

Wirojanagud et al. [124] utilizou uma lama de cal, rica em CaCO<sub>3</sub>, gerada no processo de produção de pasta de papel, para precipitar os metais pesados: (i) numa solução sintética, contendo 0,5 g.L<sup>-1</sup> de crómio, para além de chumbo, cádmio e mercúrio, e, (ii) num efluente da indústria dos curtumes, onde o teor de crómio era de cerca de 75 mg.L<sup>-1</sup>. A remoção de crómio foi completa (100% de eficiência) nos dois casos, uma vez ajustado o pH da solução sintética numa gama de pH de 2-5, sendo naturalmente de 4,6 na solução real. Os valores de pH são próximos dos obtidos no estudo actual.

Relativamente à massa e composição dos precipitados formados, apresentados na Tabela 5.18, para cada condição experimental testada, observou-se que:

- (i) apesar de ser grande a massa de precipitado total acumulada com a adição de  $\text{CaCO}_3$  na forma de pó (igual a 122,35 g, i.e., cerca de 3 vezes o valor da massa precipitada acumulada nas outras duas condições), o carbonato de cálcio adicionado parece não ter promovido qualquer reacção de precipitação significativa com o crómio;
- (ii) como já havia sido verificada em ensaios anteriores, ocorreu, na gama de pH 0,5/2,0, em todas as condições experimentais testadas, a formação quase exclusiva de sulfato de cálcio;
- (iii) os precipitados formados com a adição de suspensões de  $\text{CaCO}_3$  2 M a 25°C e a 40°C continham quantidades de crómio semelhantes em cada uma das gamas de pH, com excepção da região 3,5/4,0. Nestes casos, a adição do reagente a 40°C originou maior produção de massa precipitada total (28,03 g contra 13,42 g), com uma consequente massa superior de crómio precipitada, relativamente á obtida com a adição de  $\text{CaCO}_3$  a 25°C (4,0 g contra 1,504 g);

Face ao exposto e ainda de acordo com a Tabela 5.19, a adição de  $\text{CaCO}_3$  2M a 40 °C revelou ser a condição experimental mais adequada para a remoção de crómio. Esta condição aliou a precipitação selectiva com mínimo consumo de reagente.

Relativamente à coprecipitação de cobre, uma solução possível envolverá a sua cementação antes da precipitação de crómio.

Apesar da preocupação no desenvolvimento de processos baratos, a utilização de uma temperatura mais elevada parece justificável, uma vez que a presença de crómio inviabiliza as etapas seguintes de recuperação dos metais de interesse, com eficiência e grau de pureza desejados.

### 5.1.3.3. *Resumo dos resultados*

O  $\text{CaCO}_3$  constitui um agente mais eficaz do que o  $\text{CaO}$  na precipitação selectiva de crómio. Dentre as condições experimentais em que foi empregue, a que melhores resultados produziu envolve o uso de  $\text{CaCO}_3$  em suspensão (numa concentração 2M), à temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e sob agitação (100 rpm).

O pH 4,5 parece ser o valor que assegura máxima remoção de crómio, sem comprometer a permanência dos outros elementos metálicos no eluato, com excepção do cobre, cuja coprecipitação parece inevitável. A solução, neste caso, passa por efectuar a cementação de cobre antes da precipitação de crómio.

## 5.2. ENSAIO SEQUENCIAL

Depois de avaliada cada uma das técnicas de precipitação, adequadas ao tratamento da solução resultante da lixiviação sulfúrica, foram realizados ensaios sequenciais, com aplicação dos métodos anteriormente seleccionados. Pretendeu-se, nesta fase, avaliar a viabilidade do tratamento do eluato de acordo com a sequência proposta na Figura 5.6, ou seja, utilizando, em cada etapa, o eluato resultante da etapa anterior.

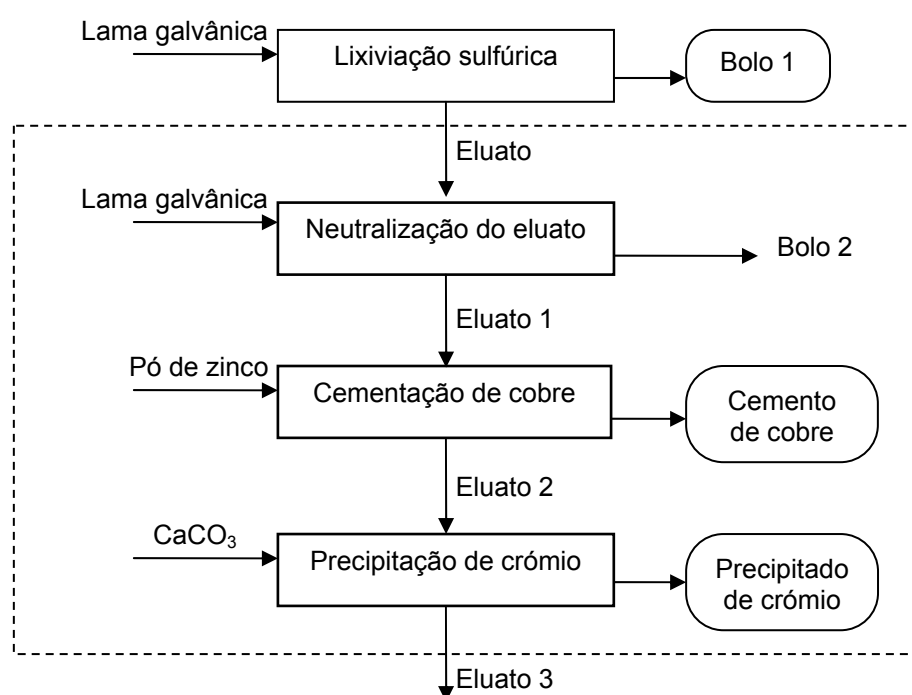


Figura 5.6 – Esquema do Ensaio Sequencial.

Apesar das condições experimentais testadas terem revelado a seguinte ordem de precipitação, entre os metais de interesse:  $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Ni}$ , resolveu-se promover a cementação de cobre antes da precipitação de crómio. Foi verificado experimentalmente, em secções anteriores deste capítulo, que as etapas de cementação de cobre e precipitação de crómio ocorrem, com rendimentos e selectividades máximas em gamas de pH's distintos. Como a cementação de cobre decorre a pH mais baixo e como nos ensaios de precipitação de crómio, se verificou coprecipitação indesejável de cobre,

decidiu-se efectuar a etapa de cementação antes da precipitação de crómio, como sugere a Figura 5.6. Com este procedimento, ocorre um aumento contínuo do pH do eluato, que atinge valores mais adequados para cada etapa.

### *5.2.1. Procedimento Experimental*

#### *5.2.1.1. Neutralização inicial*

Inicialmente, o eluato, que alimentou ambas as sequências de ensaios realizadas, foi submetido a uma neutralização prévia, descrita a seguir, para reduzir o grau de acidez e favorecer a condição termodinâmica dos processos de precipitação.

A um volume de 2,0 L de eluato adicionou-se, num copo plástico, sob agitação, lama galvânica fresca para elevar o valor de pH, que era aproximadamente zero. Após cerca de 30 min. e adição de 170 g de lama fresca, o pH da mistura registava o valor 1,2. Nesse momento deu-se por encerrada a neutralização, a mistura foi filtrada, e o filtrado foi submetido a análise química, por espectrometria de absorção atómica, relativamente aos elementos metálicos de interesse. No final, foi produzido um volume de 1,5 L de eluato neutralizado a pH 1,0.

O procedimento experimental para a sequência de etapas: neutralização do eluato, cementação de cobre e precipitação de crómio, é descrita, de forma genérica, a seguir.

#### *5.2.1.2. Etapa de neutralização do eluato*

A um determinado volume de eluato adicionaram-se, gradualmente, e sob agitação, pequenas massas conhecidas de lama seca, com granulometria <1mm, caracterizada por conter elevados teores de níquel e crómio (Ni = 40,09%, Cr = 21,97%, Cu = 3,61% e Zn = 3,16%). O pH da mistura foi medido simultaneamente. A agitação foi feita através de um agitador e barra magnéticos. Ao atingir o valor do pH objectivado, encerrou-se a operação, a



solução foi filtrada, o filtrado recolhido para análise química, por espectrometria de absorção atômica, dos elementos metálicos de interesse. O bolo, retido no papel de filtro, foi, abundantemente, lavado com água destilada, seco em estufa, homogeneizado e analisado por espectrometria de fluorescência de raios X para a obtenção da sua composição química.

#### *5.2.1.3. Etapa de cementação de cobre*

A um determinado volume de eluato resultante da etapa de neutralização, sob agitação, adicionou-se uma quantidade estequiométrica de pó de zinco (grau de pureza de 99,6% Zn e granulometria <100 µm). Durante o ensaio, a intervalos de tempo predeterminados (até um máximo de 60 min.), foram retiradas amostras para análise química, por espectrometria de absorção atômica, dos elementos metálicos de interesse, no sentido de acompanhar a evolução do processo de cementação. No final desta etapa, a mistura foi filtrada e submetida a análise química dos elementos metálicos de interesse, também por espectrometria de absorção atômica. O cimento, retido no papel de filtro, foi abundantemente lavado com água destilada, seco em estufa, homogeneizado e analisado por espectrometria de fluorescência de raios X para a obtenção da sua composição química.

#### *5.2.1.4. Etapa de precipitação de crômio*

A solução resultante da cementação de cobre foi aquecida e mantida a 40 °C em banho-maria. Após estabilização da temperatura e sob uma agitação de 100 rpm (utilizando um equipamento mecânico, haste e hélice em polímero), foram adicionados à solução, gradativamente, pequenos volumes de suspensão de carbonato de cálcio, numa concentração 2M (suspensão também aquecida a 40 °C), até que se atingisse um valor de pH predefinido de pH. Como foram feitos dois ensaios sequenciais, na primeira sequência a solução foi tratada até atingir o pH 3,5 (pH da solução a 40°C, equivalente a um valor de pH de cerca de 4,0 à temperatura ambiente) e a segunda sequência até o pH 4,5 (pH da solução a 40 °C, equivalente a um pH próximo de 5,0 à temperatura ambiente). Esta variação no valor do pH final serviria para

confirmar o valor de pH estabelecido como óptimo em ensaios exploratórios anteriores, assegurando máxima precipitação de crómio, sem comprometer a permanência dos outros iões metálicos em solução, nomeadamente, níquel e zinco.

Após atingir o pH preestabelecido, a mistura foi filtrada. Do filtrado foram recolhidas algumas amostras para análise química dos elementos metálicos de interesse por espectrometria de absorção atómica. O precipitado foi exaustivamente lavado com água destilada, que, a seguir, foi recolhida, amostrada e analisada por espectrometria de absorção atómica. O precipitado, retido no papel de filtro, foi seco, homogeneizado e analisado por espectrometria de fluorescência de raios X.

Os dados relativos às condições experimentais testadas encontram-se na Tabela 5.20, para os ensaios sequenciais, identificados por ensaios ES1 e ES2.

Tabela 5.20 – Condições experimentais testadas para os ensaios sequenciais ES1 e ES2.

Ensaio Sequencial	Etapa	Volume (L)		pH		Lama adicionada (g)	Pó de Zn adicionado (g)	H <sub>2</sub> O de lavagem (L)
		inicial	final	inicial	final			
	Neutralização inicial	2,0	1,50	0	1,0	170		
ES1	Neutralização	1,20	1,05	1,0	1,2	15		
ES1	Cementação do Cu	0,20	0,18	1,2	1,6		2,55	
ES1	Precipitação do Cr	0,16	0,04	1,5	3,5			0,80
ES2	Neutralização	1,0	0,80	1,0	1,8	20		
ES2	Cementação do Cu	0,20	0,17	1,8	2,3		2,55	
ES2	Precipitação do Cr	0,15	(*)	2,3	4,5			2,0

(\*) Não houve produção de solução filtrada porque durante a adição de CaCO<sub>3</sub> 2M, a mistura se transformou num gel, inviabilizando a filtração.

### 5.2.2. Resultados e discussão

A Tabela 5.21 reúne os resultados em função das condições experimentais testadas e apresentadas na Tabela 5.20, para os ensaios sequenciais ES1 e ES2.

A Figura 5.7 apresenta as curvas com o comportamento dos elementos metálicos de interesse, durante o processo de cementação de cobre com pó de zinco, para os ensaios ES1 e ES2, cujos valores de pH inicial foram 1,2 e 1,8, respectivamente. Os valores percentuais significam, para o cobre, o rendimento da operação, para o crómio e níquel, a coprecipitação, enquanto que para o zinco, a dissolução no eluato.

A Tabela 5.22 apresenta a concentração e a massa correspondente dos elementos de interesse presentes em solução, antes e após cada etapa das sequências ES1 e ES2.

A Tabela 5.23 resume o balanço efectuado com a variação de massa dos elementos metálicos de interesse (massa calculada a partir da sua concentração nos eluatos), antes e após as etapas de neutralização, cementação de cobre e precipitação de crómio.

A variação de massa, expressa em percentagem, do elemento metálico de interesse presente no volume de eluato, antes e após cada etapa, define o rendimento da operação para aquele elemento metálico que se deseja precipitar selectivamente.

A Tabela 5.24 apresenta a composição química aproximada dos precipitados obtidos nas etapas de neutralização do eluato, cementação de cobre e precipitação de crómio.

Tabela 5.21 – Resultados obtidos nos ensaios sequenciais.

Ensaio Sequencial	Etapa	pH		Precipitado produzido (g)	Consumo CaCO <sub>3</sub> 2M (g.L <sup>-1</sup> )
		inicial	final		
	Neutralização inicial	0	1,0	–	–
ES1	Neutralização	1,0	1,2	3,05	–
ES1	Cementação do Cu	1,2	1,6	2,25	–
ES1	Precipitação do Cr	2,5	3,5	16,43	54,59
ES2	Neutralização	1,0	1,8	11,29	–
ES2	Cementação do Cu	1,8	2,3	2,47	–
ES2	Precipitação do Cr	2,3	4,5	13,38	69,29

Na 2ª sequência de ensaios, ES2, não houve produção de solução filtrada. Isto porque, durante a adição de CaCO<sub>3</sub> 2M à solução, na etapa de precipitação do crómio, provavelmente por se elevar o valor de pH final ( para pH 4,5) acima do alcançado no ensaio ES1 (pH 3,5), a mistura (suspensão+solução) transformou-se num gel, o que dificultou sua separação na filtração. No entanto, todo o gel foi transferido para o papel de filtro do funil de Buckner e foi lavado exaustivamente com H<sub>2</sub>O destilada. A água de lavagem foi recolhida, amostrada e analisada.

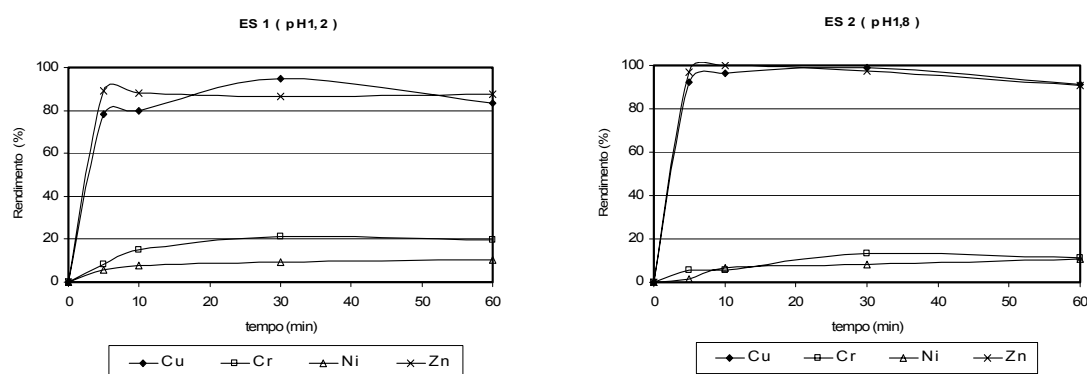


Figura 5.7 – Comportamento dos elementos metálicos de interesse durante a cementação de cobre com pó de zinco, para os ensaios ES1 e ES2, cujos valores de pH inicial foram 1,2 e 1,8, respectivamente.

Tabela 5.22 – Concentração (obtida via espectrometria de absorção atômica) e massa correspondente dos elementos de interesse presentes nos eluatos, antes e após cada etapa das sequências ES1 e ES2.

Ensaio ES1	Cr		Cu		Ni		Zn		Pb		Ca	
	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)
NEUT												
Eluato antes	17,49	20,99	9,03	10,84	23,22	27,86	4,70	5,64	0,01	0,01	0,23	0,28
Eluato após	20,80	21,84	11,69	12,27	32,04	33,64	5,77	6,06	0,01	0,01	0,23	0,24
CEM												
Eluato antes	20,80	4,16	11,69	2,34	32,04	6,41	5,77	1,15	0,01	0,00	0,23	0,05
Eluato após	20,19	3,63	1,98	0,36	31,74	5,71	18,16	3,63	0,01	0,00	0,20	0,04
PC												
Eluato antes	20,19	3,23	1,98	0,32	31,74	5,08	18,16	2,91	0,01	0,00	0,20	0,03
Eluato após	0,57	0,02	0,28	0,01	39,55	1,58	29,50	1,18	0,00	0,00	0,27	0,01
H <sub>2</sub> O lavagem	0,01	0,01	0,01	0,01	4,43	3,54	1,87	1,50	0,00	0,00	0,07	0,06
Ensaio ES2	Cr		Cu		Ni		Zn		Pb		Ca	
	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)	(g.L <sup>-1</sup> )	(g)
NEUT												
Eluato antes	17,49	18,36	9,03	9,48	23,22	24,38	4,70	4,94	0,01	0,01	0,23	0,24
Eluato após	22,45	17,96	12,68	10,14	38,85	31,08	6,56	5,25	0,01	0,01	0,30	0,24
CEM												
Eluato antes	22,45	4,49	12,68	2,54	38,65	7,73	6,56	1,31	0,01	0,00	0,30	0,06
Eluato após	25,34	4,31	3,17	0,54	41,45	7,05	20,94	3,56	0,01	0,00	0,14	0,02
PC												
Eluato antes	25,34	3,80	3,17	0,48	41,45	6,22	20,94	3,14	0,01	0,00	0,14	0,02
Eluato após	(*)		(*)		(*)		(*)		(*)		(*)	
H <sub>2</sub> O Lavagem	0,01	0,02	0,21	0,42	3,13	6,26	1,38	2,76	0,00	0,00	0,06	0,12

(\*) Não houve produção de solução filtrada porque durante a adição de CaCO<sub>3</sub> 2M ao eluato, a mistura se transformou num gel.

Tabela 5.23 – Variação de massa (calculada a partir da concentração dos elementos metálicos de interesse presentes no eluato), antes e após as etapas de neutralização, cementação de cobre e precipitação de crómio.

	Antes da neutralização (g)				Após a neutralização (g)				Variação (%) de massa			
	Cu	Zn	Cr	Ni	Cu	Zn	Cr	Ni	$\Delta$ Cu	$\Delta$ Zn	$\Delta$ Cr	$\Delta$ Ni
ES1	10,84	5,64	20,99	27,86	12,27	6,06	21,84	33,64	13,19	7,45	4,05	20,75
ES2	9,48	4,94	18,36	24,38	10,14	5,25	17,96	31,08	6,96	6,28	-2,18	27,48

---

	Antes da cementação (g)				Após a cementação (g)				Variação (%) de massa			
	Cu	Zn	Cr	Ni	Cu	Zn	Cr	Ni	$\Delta$ Cu	$\Delta$ Zn	$\Delta$ Cr	$\Delta$ Ni
ES1	2,34	1,15	4,16	6,41	0,36	3,63	3,63	5,71	84,62	-215,65	12,74	10,92
ES2	2,54	1,31	4,49	7,73	0,54	3,56	4,31	7,05	78,74	-171,80	4,0	8,80

---

	Antes da precipitação (g)				Após a precipitação (g)				Variação (%) de massa			
	Cu	Zn	Cr	Ni	Cu	Zn	Cr	Ni	$\Delta$ Cu	$\Delta$ Zn	$\Delta$ Cr	$\Delta$ Ni
ES1	0,32	2,91	3,23	5,08	0,02	2,68	0,03	5,13	93,75	7,90	99,07	-0,98
ES2*	0,48	3,14	3,8	6,22	0,42	2,76	0,02	6,26	12,50	12,10	99,47	-0,64

\*No ensaio ES2, os valores de concentração dos elementos metálicos, após a precipitação de crómio, apresentados acima, foram obtidos a partir da análise química da água de lavagem, visto que não houve produção de solução filtrada devido à formação de gel.

Tabela 5.24 – Composição química aproximada dos precipitados (% em peso), após neutralização do eluato, cementação de cobre e precipitação de crómio, para os ensaios sequenciais, ES1 e ES2.

<b>Ensaio ES1</b>	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	P	S
Bolo resultante	0,32	12,91	2,24	1,43	7,84	3,85	0,81	49,07	2,31	0,32	5,46	13,44
Cimento	-	6,48	78,81	-	0,17	0,53	1,99	-	-	0,58	4,63	6,81
Precipitado	12,26	20,07	1,89	0,20	3,37	0,04	3,15	-	-	-	5,10	47,70

---

<b>Ensaio ES2</b>	Ca	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cl	P	S
Bolo resultante	0,40	15,97	1,54	0,89	2,82	9,04	0,37	46,96	1,18	0,16	1,92	18,75
Cimento	-	4,19	81,66	-	0,24	2,01	2,55	-	-	0,80	2,12	6,43
Precipitado	6,83	30,30	0,46	0,26	4,18	0,13	3,56	-	-	-	9,29	44,99

Relativamente aos precipitados de crómio, os elementos estão combinados, provavelmente, na forma de carbonatos, fosfatos e sulfatos.

No que concerne à neutralização, houve um relativo enriquecimento do eluato no elemento níquel, principalmente no ES2, acompanhado de um empobrecimento em crómio (Tabela 5.23). Contudo, a variação na concentração dos elementos metálicos, foi, em geral, baixa e pouco significativa, o que está de acordo com as reduzidas gamas de pH's

consideradas (pH 1,0 para pH 1,2 no ES1 e pH 1,0 para pH 1,8 no ES2). Quanto à composição química dos bolos originados nos ensaios sequenciais (Tabela 5.24), verificou-se que há ainda teores significativos de elementos metálicos com valor económico que necessitam de extracção e recuperação. Portanto, torna-se imperativo, num processo contínuo, fazer retornar o bolo, produto da neutralização, à etapa inicial de lixiviação;

Relativamente à cementação, para ambos os ensaios sequenciais e de acordo com a Figura 5.7, foi clara a troca iónica selectiva entre zinco e cobre, conduzindo à redução de cobre. O ensaio ES2, partindo do pH 1,8 parece assegurar conversão quase completa da reacção de redução de cobre, de forma mais rápida do que no ensaio ES1, com pH inicial 1,2. E, naquela condição, obteve-se uma massa de cimento, com teor mais elevado em cobre, maior do que a obtida no ensaio ES1. Portanto, confirma-se que o valor de pH próximo de 2 assegura condição óptima de cementação, tal como tinha sido concluído nos ensaios de cementação de cobre. Entretanto observou-se que o tempo de 1h de cementação ainda foi excessivo para a massa de cobre disponível no eluato. No final, e de acordo com a Tabela 5.23, ocorreram significativos níveis de precipitação de cobre, com rendimentos de 84,62% e 78,74%, para o ES1 e ES2, respectivamente. Mas, conforme indica a Figura 5.7, o rendimento pode aumentar se o tempo de contacto eluato/pó de zinco, seguido de filtração, for inferior a 30 min., o que evita a redissolução do cobre no eluato;

Em ambos os ensaios sequenciais houve uma elevada precipitação de crómio, com rendimentos próximos de 100% (Tabela 5.23). Nos ensaios de precipitação de crómio, o pH 3,5 revelou-se como o mais adequado para a remoção do crómio com adição de  $\text{CaCO}_3$  2M a 40°C. Com efeito, quando comparada a quantidade de elementos metálicos em ambos os precipitados dos ensaios ES1 e ES2 (Tabela 5.24), uma maior massa de crómio obtida no ensaio ES2, cujo pH estendeu-se até 4,5, revelou não justificar-se, visto que a formação de gel que ocorre nesta condição favorece a perda, por coprecipitação, de metais de maior valor económico. Portanto é imprescindível limitar o valor de pH da operação para 3,5.

### *5.2.3. Resumo dos resultados*

#### *Etapa de neutralização do eluato*

Para todas as condições experimentais testadas, pode-se afirmar que a etapa de neutralização do eluato com lama assegura um aumento significativo da concentração dos elementos metálicos de interesse no eluato. Seria contudo importante limitar o valor final do pH da solução num ponto intermédio, próximo de 2, no sentido de favorecer a reacção de cementação do cobre, que se desenrola a seguir.

O bolo resultante da adição de lama parece conter ainda teores significativos em metais de interesse, além de condicionar a classificação do ponto de vista ambiental (potencial perigosidade). Num processo contínuo o bolo deverá retornar à etapa inicial, para que, juntamente com a lama fresca de alimentação do processo de lixiviação com ácido sulfúrico, possa haver efectiva recuperação dos metais de maior valor económico remanescentes.

#### *Etapa de cementação de cobre*

O valor óptimo de pH para a cementação de cobre com pó de zinco parece ser próximo de 2. Acima deste valor pode ocorrer significativa precipitação conjugada crómio/cobre, com prejuízo para a pureza do cimento. O rendimento desta etapa do processo está intimamente relacionado com o tempo de contacto eluato/pó de zinco e de filtração da solução. Tudo indica que, dependendo do teor de cobre da solução, quanto mais curto o tempo gasto nesta etapa, maior o rendimento de conversão do cobre.

#### *Etapa de precipitação de crómio*

Uma vez que o valor de pH da alimentação depende das condições de funcionamento da etapa anterior, recorrendo-se ao uso do pH 2 também se pode evitar a coprecipitação de zinco e níquel.



De qualquer forma, o pH 3,5 parece ser o limite superior que garante máxima remoção de crómio, por adição de  $\text{CaCO}_3$  2M a 40 °C, sem afectar a permanência dos outros elementos metálicos (níquel e zinco), evitando ainda a formação de gel que poderia inviabilizar um tratamento hidrometalúrgico integrado.

Após a realização dos ensaios sequenciais, com as etapas de neutralização do eluato, cementação do cobre e precipitação do crómio, efectuadas em escala de laboratório, ficou patente a necessidade da montagem de uma planta piloto. Um processo contínuo seria a melhor forma de avaliar, com respostas mais expeditas, a implementação de modificações necessárias à optimização e afinação de cada etapa, no sentido de obter os produtos com a qualidade e quantidade suficientes para justificar o investimento na opção pelo tratamento hidrometalúrgico.

## 6. EXTRACÇÃO POR SOLVENTES

O presente capítulo apresenta uma descrição dos ensaios de extracção por solventes, realizados com amostras de solução aquosa, gerada nas etapas anteriores de lixiviação e neutralização. Foram utilizados, como meio orgânico de separação e concentração dos iões metálicos, os extractantes orgânicos D2EHPA e Cyanex 272.

Inicialmente, o processo de extracção por solventes foi planeado com o objectivo de submeter o eluato, uma vez neutralizado, a um processo de separação sequencial dos iões zinco, cobre, crómio e níquel, através da utilização dos agentes extractantes supracitados. Este plano foi delineado com base em informação disponível na literatura [93-98], conforme sugerem as Figuras 2.11 e 2.12, no capítulo 2, que apresentam isotérmicas de extracção dos iões metálicos mediante o uso de D2EHPA e Cyanex 272, respectivamente. Depreende-se das informações que o grau de extracção dos iões metálicos é fortemente dependente do pH, e, portanto, é fundamental assegurar um controlo rígido deste parâmetro para alcançar uma separação eficaz dos diferentes elementos metálicos.

Os extractantes D2EHPA e Cyanex 272 foram empregues para promover a separação sequencial dos iões metálicos presentes, com grau de pureza satisfatório e que favorecesse a sua recuperação em tratamentos posteriores, na forma metálica ou de sal.

Na realidade, este seria o maior e mais importante estágio de todo o processo hidrometalúrgico integrado, uma vez que concentraria, numa única técnica, todo o tratamento do eluato.

Entretanto, à medida que as experiências foram sendo realizadas, os resultados obtidos não corresponderam às expectativas do plano inicial. Foram necessárias modificações no procedimento experimental, que respondessem às situações que se iam apresentando, sem fugir ao objectivo do trabalho.

Embora a importância dos trabalhos referenciados no presente capítulo e na revisão bibliográfica do assunto, no capítulo 2, que servem de ponto de partida para os trabalhos práticos, seja incontestável, não se pode esquecer que a larga maioria documenta tratamentos realizados a partir da utilização de soluções sintéticas. Isto para lembrar que as soluções de lixiviação, produzidas a partir das lamas galvânicas, geralmente contêm uma carga ou concentração em metais dissolvidos, e um número de iões metálicos, muito superior, o que as difere das similares sintéticas, e torna os sistemas de separação e extracção extremamente mais complexos.

### *6.1. Procedimento Experimental*

Como poderá ser observado, na descrição de cada experiência (experiência significa um ou um conjunto de ensaios) nota-se uma nítida evolução experimental, com a segunda experiência executada tendo por base os resultados da primeira, e assim por diante.

#### *6.1.1. Origem das amostras utilizadas*

Todas as amostras foram produzidas a partir da etapa de lixiviação sulfúrica da lama galvânica seca, moída e peneirada a 1mm, utilizando misturas numa concentração ácida de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  e razão S/L de 1:5. Após filtração, as soluções foram neutralizadas para ajustar o valor de pH (através da adição de lama fresca, nas mesmas condições daquela utilizada na etapa de lixiviação e filtração) e submetidas à análise química, por espectrometria de absorção atómica. As amostras 4, 5a e 5b, utilizadas numa segunda fase dos ensaios, foram previamente submetidas a processos de precipitação de cobre e de crómio, como é descrito na secção 6.2.4. A Tabela 6.1 apresenta um resumo das características de cada uma das amostras. Refira-se que a série de ensaios de extracção por solventes com as amostras da Tabela 6.1 foi realizada no Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa.

Tabela 6.1 – pH inicial da solução e concentração dos iões metálicos de interesse das amostras utilizadas na alimentação dos ensaios de extracção por solventes.

Experiência	pH	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )			
		Cu	Cr	Ni	Zn
1	3,0	10,81	9,77	33,45	9,26
2	3,0	9,10	13,50	40,0	7,60
3	3,5	12,0	18,0	39,0	10,50
4	5,5	0,003	0,003	23,81	12,95
5a	4,3	0,008	0,015	4,0	0,80
5b	3,4	0,016	0,03	8,0	1,60

### 6.1.2. Origem dos extractantes

O ácido di-(2-etilhexil)-fosfórico (D2EHPA, 93% pureza), produzido pela Albright & Wilson Américas Inc., foi utilizado tal e qual foi recebido. Da mesma forma, o ácido bis-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfínico (Cyanex 272, 80-87% pureza), produzido pela Cytec Canada Inc., foi empregue sem qualquer purificação prévia. Ambos foram diluídos em querosene (Fluka, puro, ponto de ebulição dentro da gama 190-250 °C, sem aromáticos).

### 6.1.3. Condições de ensaio

As seguintes condições foram adoptadas para todos os ensaios:

- (i) concentração de extractante na fase orgânica de 1M;
- (ii) volume igual de solução aquosa e orgânica (razão A/O =1);
- (iii) dispersão de fases com agitação a 800 rpm durante 60 min.;
- (iv) as soluções de ácido sulfúrico, utilizadas na regeneração das fases orgânicas carregadas, tinham concentração de 1M;
- (v) as condições de reextracção foram semelhantes às adoptadas no estágio da extracção;
- (vi) após equilíbrio, as fases aquosas foram filtradas para minimizar as contaminações orgânicas;
- (vii) todos os ensaios e medidas analíticas foram feitos à temperatura ambiente (25°C).

As análises químicas das soluções aquosas, quanto à concentração dos elementos metálicos de interesse, antes e após extracção/reextracção, foram efectuadas por espectrometria de absorção atómica, enquanto que a concentração dos elementos metálicos presentes nas soluções orgânicas foi calculada recorrendo a um balanço de massas.

## *6.2. Resultados e Discussão*

### *6.2.1. Primeira experiência*

Inicialmente foi feito um ensaio com carácter meramente especulativo, utilizando fase aquosa que continha, como iões metálicos de interesse, crómio ( $10,81 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $9,77 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $33,45 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $9,26 \text{ g.L}^{-1}$ ) e pH 3,0 [84,85]. A fase orgânica utilizada foi o extractante comercial D2EHPA, numa concentração 0,2 M, diluído em querosene.

Após o ensaio, a solução analisada apresentou as seguintes concentrações em iões metálicos: crómio ( $11,0 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $9,62 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $34,15 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $7,66 \text{ g.L}^{-1}$ ).

Isto demonstrou que, com excepção do ião zinco e mesmo assim de uma forma pouco significativa, não houve extracção de qualquer dos elementos metálicos.

As razões para este resultado poderão advir de, pelo menos, duas condições:

- (i) concentração inadequada do extractante, insuficiente para extrair grandes quantidades de iões metálicos;
- (ii) tempo de contacto insuficiente para garantir o equilíbrio, apesar de se saber que, usando uma solução contendo múltiplos elementos dissolvidos, há dificuldades acrescidas na compreensão das variáveis envolvidas.

### 6.2.2. Segunda experiência

Com base nos dados anteriores foi programado novo conjunto de ensaios, variando a concentração do extractante D2EHPA e o tempo de contacto entre as fases A/O. A razão A/O, a velocidade de agitação e a temperatura, no entanto, mantiveram-se as já citadas na secção 6.1.3, enquanto a fase aquosa era constituída por: crómio ( $13,50 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $9,10 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $40,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $7,60 \text{ g.L}^{-1}$ ), a um pH 3,0.

A Tabela 6.2 reúne as condições dos ensaios e a correspondente percentagem de extracção dos diferentes iões metálicos, enquanto a Figura 6.1 apresenta as percentagens de extracção dos iões metálicos resultantes (ensaios 3 a 6 na Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Condições da 2ª experiência e correspondente percentagem de extracção dos diferentes iões metálicos.

Ensaio N°	Condição de ensaio	Extracção (%)			
		Ni	Zn	Cu	Cr
1	0,2M D2EHPA, 1h	0	60	0	0
2	0,5M D2EHPA, 1h	0	83	0	4
3	1M D2EHPA, 1h	2	90	6	3
4	1M D2EHPA, 3h	5	91	7	2
5	1M D2EHPA, 8h	4	91	6	3
6	1M D2EHPA, 24h	7	89	6	8

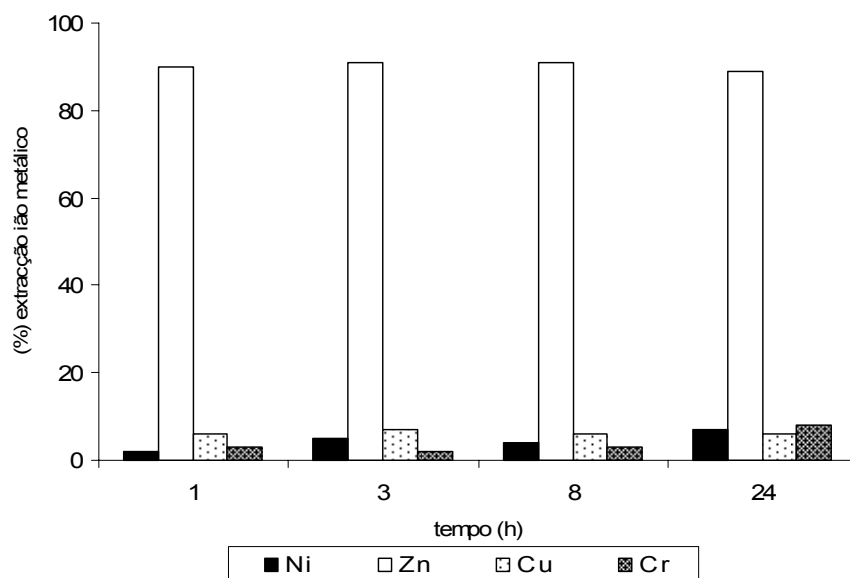


Figura 6.1 – Percentagens de extracção dos iões metálicos em função do tempo de contacto entre as fases A/O, na 2ª experiência (ensaios 3 a 6 da Tabela 6.2).

Ao observar a Tabela 6.2 e a Figura 6.1, constata-se uma clara tendência do extractante D2EHPA complexar selectivamente o ião zinco, independentemente do tempo de contacto entre as fases A/O.

Na 3ª experiência decidiu-se variar a natureza do extractante orgânico. A utilização do extractante Cyanex 272 poderia promover uma extracção selectiva do níquel, visto que este reagente foi desenvolvido com o objectivo específico de ser o extractante de escolha para a separação de níquel e cobalto [84, 85, 98, 99], além de ser eficaz, tanto na extracção, quanto na etapa de reextracção, de muitos outros metais de transição [84, 85, 98, 99].

### 6.2.3. Terceira experiência

Com base na análise da Figura 2.12, a partir de uma amostra que continha crómio ( $18,0 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $12,0 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $39,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $10,50 \text{ g.L}^{-1}$ ), testou-se a extracção do ião zinco a pH 3,0. Depois ajustou-se o pH para 4,0, utilizando óxido de cobre ( $\text{CuO}$ ) e procurou extrair-se o cobre.

A utilização do CuO como agente de ajuste do pH tentou simular as condições encontradas na indústria (uso de alternativas económicas e “amigas do ambiente”). Neste caso, poderia usar-se sucata de cobre, ao invés da adição de reagentes químicos. Além disso, é importante evitar aumentar a complexidade do sistema com a introdução de novos compostos.

As extracções de crómio e níquel ficariam para uma segunda fase.

Cada ensaio de extracção, desta vez composto por duas extracções sequenciais, durou 1 h. Os extractantes, Cyanex 272 e D2EHPA, empregues de forma independente, foram usados na concentração 1M. Após as extracções sequenciais, as etapas de reextracção dos iões metálicos foram efectuadas utilizando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M.

Nos ensaios com o extractante Cyanex 272, após a extracção do ião zinco, o ajuste de pH para 4, com adições de CuO, não produziu o efeito pretendido. Só foi possível atingir o pH 3,6, mesmo depois da adição de enormes quantidades de CuO. Portanto, o pH 3,6 foi o pH de trabalho nas extracções do ião cobre.

Desta forma, para se fazer uma análise comparativa, também nos ensaios com o extractante D2EHPA o ião cobre foi extraído a pH 3,5. Além disso, o extractante D2EHPA, a este valor de pH, já assegurava níveis de extracção de Zn da ordem dos 90%. Para valores de pH acima de 3,5, sabe-se que este extractante deixa de ser selectivo e começa a extrair também Ni<sup>2+</sup> [84-98].

A Tabela 6.3 apresenta as percentagens de extracção dos iões metálicos obtidas com Cyanex 272 e D2EHPA, antes e após ajuste do pH, durante a 3ª experiência.



Tabela 6.3 – Percentagens de extracção dos iões metálicos de interesse com Cyanex 272 e D2EHPA, antes e após ajuste do pH, durante a 3ª experiência.

	Extracção (%) com Cyanex 272		Reextracção (%) com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M		Extracção (%) com D2EHPA		Reextracção (%) com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	
	pH 3,0	pH 3,6	pH 3,0	pH 3,6	pH 3,0	pH 3,5	pH 3,0	pH 3,5
Cr	20	3	20	10	20	5	4	10
Cu	5	5	5	20	6	20	5	50
Ni	10	1	15	5	8	20	5	10
Zn	40	80	60	95	80	95	40	60

De acordo com os resultados da Tabela 6.3, verifica-se que, dos iões metálicos de interesse presentes no sistema, o ião zinco continuou a ser o elemento de extracção preferencial. Com o extractante Cyanex 272 há um aumento significativo da extracção com a elevação do pH, chegando a 80% (pH 3,6). Nos ensaios com D2EHPA, verifica-se um aumento da extracção do ião zinco relativamente ao Cyanex 272. Com a elevação do pH há um aumento da taxa de extracção ainda mais pronunciado do que no caso do Cyanex 272, atingindo 95% de extracção (pH 3,5).

Não houve praticamente extracção do ião cobre pelo extractante Cyanex 272. Com a utilização do extractante D2EHPA, a extracção é um pouco maior com o aumento do pH para 3,5, mas também pouco expressiva. Para ambos os extractantes, a taxa de extracção obtida é muito inferior à prevista na literatura (Figuras 2.11 e 2.12).

Relativamente ao níquel, para ambos os extractantes, foram obtidas taxas de extracção baixas, embora superiores às previstas na literatura para os valores de pH testados.

Ambos os extractantes revelaram desempenho semelhante no caso do ião crómio, com percentagens praticamente iguais, e relativamente baixas a pH 3,0, e ainda mais baixas a pH 3,5. Estes resultados contrariam os dados disponíveis na literatura (Figura 2.12).

Após a extracção com Cyanex 272, a etapa de reextracção com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2M revelou-se bastante eficiente na recuperação do zinco extraído, com valores de 95%. Já com D2EHPA não se pode afirmar o mesmo, visto que houve uma baixa recuperação do ião zinco, da ordem dos 60%.

Quanto ao cobre, obtiveram-se taxas de reextracção relativamente baixas, inferiores às do zinco.

Na etapa de reextracção, para ambos os extractantes, foram obtidas soluções finais contendo, também, algum níquel e crómio.

Constata-se que, ao contrário do pretendido, não é possível efectuar uma extracção selectiva e sequencial, em função do pH, dos iões zinco (pH 3) e cobre (pH ~3,5), a partir de uma solução aquosa complexa (contendo outras espécies químicas, nomeadamente, crómio e níquel).

#### *6.2.4. Modificação do sistema presente na solução de alimentação do processo*

Face à situação verificada tentou reduzir-se o grau de complexidade do sistema (4<sup>a</sup> experiência).

Deste modo, foram removidos dois elementos metálicos da solução aquosa (cobre e crómio), por precipitação prévia, de acordo com a descrição do capítulo 5, referente ao tratamento do eluato.

O objectivo foi promover, a partir de uma solução menos complexa, a separação do zinco e níquel (por extracção por solventes), dando origem a duas novas soluções aquosas ricas naqueles metais, de onde poderiam ser recuperados.

#### 6.2.5. Quarta experiência

A fase aquosa utilizada na 4ª experiência tratava-se de uma solução contendo os elementos crómio metálicos ( $0,003 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $0,003 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $23,81 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $12,95 \text{ g.L}^{-1}$ ), a um pH 5,5.

Foram efectuados ensaios utilizando somente o extractante D2EHPA 1M, visto que não foi constatada qualquer vantagem técnica e económica no emprego do reagente Cyanex 272. O valor de pH foi ajustado para 3,0 com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M.

Nesta fase, todos os ajustes de pH foram efectuados com NaOH 1 M. Foram feitas duas extracções sequenciais do ião zinco, intercaladas por um ajuste do valor de pH. Para a extracção do níquel, o valor do pH foi ajustado para 6,0. Em seguida, como no caso do zinco, foram feitas duas extracções sequenciais do ião níquel, intercaladas por um ajuste do pH.

No final, efectuou-se a reextracção dos dois iões metálicos, a partir das respectivas fases orgânicas utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M. A Tabela 6.4 apresenta as percentagens de extracção total e de reextracção, para os iões zinco e níquel, após ajuste do valor de pH.

Tabela 6.4 – Percentagens de extracção total e reextracção para os iões zinco e níquel, durante a 4ª experiência.

	Extracção (%) com D2EHPA 1M		Reextracção (%)
	pH 3,0	pH 6,0	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 2 M
Zn	96	-	88
Ni	-	63	5

Como se pode constatar, obteve-se uma extracção e consequente recuperação significativa do ião zinco, principalmente devido a uma melhor performance alcançada na fase de reextracção do Zn com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M.

A eficiência de extracção do ião níquel foi relativamente baixa e praticamente nula na etapa de reextracção. Confirma-se, assim, que mesmo usando um

sistema menos complexo, as condições experimentais testadas favorecem apenas a extracção do ião zinco.

Os resultados obtidos neste Quarto Experimento levaram a deduzir que, para as condições experimentais testadas, seria necessária uma afinação do processo de extracção de zinco, para garantir, no final, duas soluções aquosas, com grau de pureza desejável, em relação aos iões zinco (reextracto) e níquel (refinado).

#### 6.2.6. Quinta experiência

Foram seleccionadas duas soluções aquosas, caracterizadas por possuírem baixas concentrações dos elementos metálicos de interesse, relativamente às amostras testadas em experiências anteriores:

- (i) a solução, denominada aqui 5a continha: crómio ( $0,015 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $0,008 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $4,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $0,8 \text{ g.L}^{-1}$ ), e pH 4,3;
- (ii) a solução 5b continha: crómio ( $0,03 \text{ g.L}^{-1}$ ), cobre ( $0,016 \text{ g.L}^{-1}$ ), níquel ( $8,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) e zinco ( $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ ), e pH 3,5.

O pH da solução 5a foi ajustado para 3,5, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, e ambas foram tratadas com D2EHPA 0,5 M, partindo de pH's semelhantes.

Para cada solução foi feita somente uma etapa de extracção, seguida de reextracção do ião zinco, a partir da fase orgânica carregada, com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M. As demais condições foram as mesmas das experiências anteriores.

A Tabela 6.5 apresenta a percentagem de recuperação dos iões níquel e zinco, após extracção e reextracção, a partir das soluções 5a e 5b.

Tabela 6.5 – Percentagem de recuperação dos iões níquel e zinco, por extracção e reextracção a partir das soluções 5a e 5b, durante a 5ª experiência.

	Extracção (%)		Reextracção (%) do Zn		Reextracção (%) do Ni	
	com D2EHPA 0,5 M		com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M		com H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	
	Sol. 5a	Sol. 5b	Sol. 5a		Sol. 5b	
Zn	100	88	100		100	
Ni	14	~0	1		1	

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 6.5, praticamente todo o ião zinco foi extraído e recuperado.

Refira-se que as soluções aquosas continham teores significativamente mais baixos de zinco e níquel do que as amostras tratadas em ensaios anteriores. Contudo, é importante referir que os valores de recuperação foram obtidos usando apenas metade da concentração do extractante empregue em testes anteriores (D2EHPA a 0,5M).

### 6.3. Resumo dos resultados

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o uso de uma solução de alimentação de um processo de extracção por solventes, produzida a partir da lixiviação sulfúrica de uma lama de composição química complexa, contendo concentrações em níquel e zinco de cerca de 8 g.L<sup>-1</sup> e 2 g.L<sup>-1</sup>, respectivamente, e condicionada a um pH 3,5, parece adequada para o tratamento com o extractante D2EHPA. A separação dos iões zinco e níquel parece eficaz. O processo de extracção e recuperação do zinco dá origem a duas novas soluções aquosas, uma rica em zinco (reextracto), e, outra, rica em níquel (refinado).

A optimização da operação de reextracção, com a utilização do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, numa concentração 2M, parece favorecer a recuperação da quase totalidade de zinco presente na fase orgânica. A opção pelo uso de estágios prévios de precipitação de cobre e crómio revelou-se crucial para a minimização da complexidade do sistema.

## 7. CRISTALIZAÇÃO

A cristalização resume-se num processo físico de separação de sais, na forma de cristais, a partir de uma solução aquosa [62]. Os sais sulfatos representam hoje um importante nicho de mercado. O sulfato de níquel pode ser aplicado na indústria agroquímica e mesmo voltar a ser utilizado no sector dos tratamentos de superfície, dependendo do seu grau de pureza [125]. O sulfato de zinco, produzido por cristalização, tem sido aplicado na indústria alimentar animal (nutriente para o crescimento) e na agricultura (por ex., usado na cultura do arroz) [126-130].

O presente capítulo descreve alguns ensaios preliminares de cristalização evaporativa de sais, isto é, uma simples operação de secagem da solução em estufa, para a remoção do solvente, com o objectivo de produzir sais sulfatos de níquel e zinco.

A escolha da temperatura de evaporação do solvente foi baseada em dados disponíveis na literatura, conforme sugere a Figura 7.1, adaptada de Habashi [38].

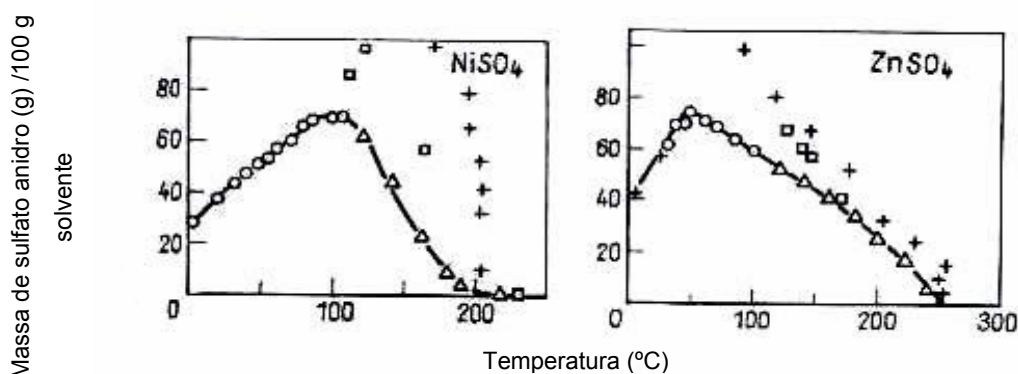


Figura 7.1 – Influência da temperatura na solubilidade dos sais sulfatos de níquel e zinco, adaptado de Habashi [38].

### 7.1. *Cristalização de sais de NiSO<sub>4</sub> a partir de uma solução lixiviada e neutralizada*

Inicialmente, tomaram-se 500 mL de uma solução resultante da lixiviação sulfúrica da lama galvânica seca, moída e classificada a uma granulometria <1mm, utilizando misturas numa concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup> e razão S/L de 1:5, e, que em seguida, foi neutralizada com lama galvânica até ao pH 4,7. O eluato, que passou a ser denominado “solução 1”, foi submetido à análise química, por EAA, e apresentou as seguintes concentrações (Tabela 7.1):

Tabela 7.1 – Concentração dos elementos de interesse na solução 1.

	Componentes (g.L <sup>-1</sup> )					
	Ca	Cr	Cu	Ni	Zn	Na
Solução 1	0,66	0,09	0,82	16,0	1,45	1,40

A solução 1, caracterizada por ser relativamente rica em níquel, foi acondicionada numa estufa a 105 °C durante 24 h, tempo suficiente para ocorrer a evaporação completa do solvente e precipitação dos cristais. No final, a massa de cristais produzida foi analisada quimicamente por espectrometria de FRX.

A título de comparação, tomou-se uma amostra do sal NiSO<sub>4</sub> comercial, vendido pela Parker Lusitana, que, nas mesmas condições da solução supracitada, foi seca em estufa e submetida à análise química, através da espectrometria de FRX.

A Tabela 7.2 compara a composição química da amostra 1, após a cristalização evaporativa da solução 1 e da amostra do sal NiSO<sub>4</sub> comercial, após sua secagem. A Figura 7.2 compara imagens dos cristais obtidos a partir da amostra 1 e do sal NiSO<sub>4</sub> comercial.

Tabela 7.2 – Composição química (% em peso) dos cristais obtidos a partir da solução 1 após secagem.

	Teor (% em peso) dos constituintes										
	Ca	Cr	Cu	Ni	Zn	SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O	P	Cl	K <sub>2</sub> O	Mn
Amostra 1	1,49	0,36	1,42	24,09	3,81	63,32	1,45	0,18	0,03	0,08	0,19
NiSO <sub>4</sub> comercial	0	0	0	40,16	0	59,23	0,59	0	0	0,01	0



Figura 7.2 – Imagens do sal produzido após a cristalização evaporativa da solução 1 (à esquerda) e do NiSO<sub>4</sub> comercial (à direita).

Tal como se esperava, a amostra 1, embora apresente teor apreciável de níquel, possui elevado grau de contaminação, principalmente dos elementos zinco, cálcio e cobre. A percentagem em níquel na amostra do sal comercial chega a ser quase o dobro da encontrada na massa de cristais da amostra 1.

Relativamente ao aspecto físico dos sais, observam-se diferenças significativas, quer em termos de cor, quer em granulometria e forma dos grãos. O sal NiSO<sub>4</sub> comercial é mais homogéneo.

Fica assim demonstrado que para se obter um sal minimamente puro será necessário um processo prévio de remoção dos contaminantes da solução aquosa de alimentação, pelo que se justifica a etapa de extracção por solventes.

### *7.2. Cristalização de sais a partir das soluções resultantes da etapa de extracção por solventes*

Como descrito no capítulo anterior, a etapa de extracção por solventes promoveu uma separação eficaz entre os elementos metálicos níquel e zinco.



As duas soluções, denominadas aqui soluções 2 e 3, concentradas nos elementos níquel e zinco, respectivamente, foram cristalizadas por evaporação, por secagem em estufa. Ambas as soluções foram secas a 250 °C por 24h. Após a evaporação completa do solvente das soluções 2 e 3, as amostras 2 e 3 foram analisados quimicamente por espectrometria de FRX.

A Tabela 7.3 compara a composição química das amostras 2 e 3 com amostras dos respectivos sulfatos comerciais de níquel e zinco. A Figura 7.3 compara o aspecto dos cristais das amostras 2 e 3 com os respectivos sais comerciais.

Tabela 7.3 – Composição química (% em peso) dos cristais obtidos a partir das soluções 2 e 3.

Amostra	Teor (% em peso) dos componentes dos cristais e dos sais comerciais										
	Ca	Cr	Cu	Ni	Zn	SO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> O	P	Cl	K <sub>2</sub> O	Mn
Amostra 2	0,03	0	0	34,74	0,12	64,76	0,17	0	0	0	0,02
NiSO <sub>4</sub> comercial	0	0	0	40,16	0	59,23	0,59	0	0	0,01	0
Amostra 3	0,91	0	0	0,08	10,45	79,01	6,0	0	0	0,14	0,02
ZnSO <sub>4</sub> comercial	0,06	0	0	0,01	32,03	59,55	0	0	0,13	0,15	0,18

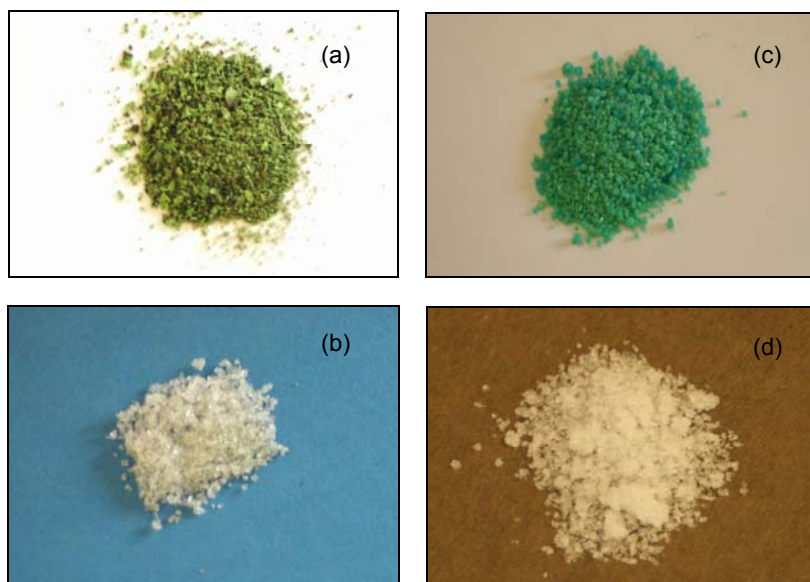


Figura 7.3 – Imagens dos sais obtidos a partir das soluções 2 e 3 (imagens “a” e “b”), e dos sais comerciais, NiSO<sub>4</sub> e ZnSO<sub>4</sub> (imagens “c” e “d”).

As amostras 2 e 3, obtidas pela evaporação das soluções 2 e 3, resultantes da etapa de extracção por solventes, revelaram, dentro das condições

experimentais testadas, uma composição química aproximada à apresentada pelos respectivos sais comerciais. Em ambos os casos há que referir que os sais apresentam teor de sulfato superior ao estequiométrico, o que resulta de as condições de precipitação terem ocorrido a pH ácido. Este aspecto pode ser corrigido, caso as aplicações a isso obriguem. No caso vertente, a reutilização dos sais em processos galvânicos não necessitariam, em princípio, de acerto de pH antes da cristalização.

Relativamente ao sal de níquel, produzido a partir da solução 2, este apresentou uma pequena contaminação com sulfato de zinco. Esta foi a causa mais flagrante da diminuição do grau de pureza do sulfato de níquel obtido.

Quanto ao sal de zinco, obtido a partir da evaporação da solução 3, ele contém um grau de impurezas relativamente maior do que o apresentado pelo sal de níquel, obtido a partir da solução 2. As contaminações do sal de zinco vieram principalmente da presença dos elementos sódio, níquel e cálcio.

Na Figura 7.3 ressaltam-se nítidas diferenças de aspecto entre os cristais da amostra 2 (imagem “a”) e o  $\text{NiSO}_4$  comercial (imagem “c”). Já a amostra 3 (imagem “b”) não se distingue muito do aspecto visual do  $\text{ZnSO}_4$  comercial (imagem “d”), apesar do primeiro apresentar uma coloração mais escura (esverdeada) devido, certamente, à presença dos contaminantes.

Os resultados obtidos a partir das condições experimentais testadas mostraram-se promissores ao constatar ser viável o caminho adoptado para a recuperação dos elementos metálicos.

### *7.3. Resumo dos resultados*

A obtenção de sais sulfatos com composição química aproximada à composição dos respectivos sais comerciais pelo processo de cristalização de sais, a partir da solução de extracção por solventes, parece possível e promissora.

Contudo, a qualidade dos produtos obtidos não é ainda a desejável e requer otimização dos processos e parâmetros operativos.

## 8. ESTUDOS DE PRÉ-TRATAMENTO DO CEMENTO DE COBRE E PRECIPITADO DE CRÓMIO VISANDO SUA APLICAÇÃO

O presente capítulo aponta sugestões para possíveis aplicações dos produtos resultantes das etapas de precipitação sequencial, cimento de cobre e precipitado de crómio.

### 8.1. *Cimento de cobre*

#### 8.1.1. *Obtenção e caracterização*

O cimento de cobre foi o primeiro produto obtido, após as etapas de precipitação.



Figura 8.1 – Imagem de uma amostra do cimento de cobre produzida por cementação com pó de zinco.

Com o objectivo de verificar se as espécies contaminantes se encontravam simplesmente adsorvidas à superfície dos cristais de cobre, o que facilitaria a sua eventual remoção (por dissolução), e garantiria a purificação do produto, várias amostras de cimento de cobre foram submetidas a lavagem com solução sulfúrica. Relativamente ao crómio, refira-se que já se sabia, conforme descrito na secção 5.1.2.2.1.1 do capítulo 5, que, apesar de haver uma fracção do seu conteúdo que poderia estar adsorvido no cimento, na forma de hidróxido, poderia haver uma outra fracção incorporada na estrutura do cobre, como foi confirmado por SEM/EDS de uma amostra de cimento.

A lavagem ácida foi feita em copos de vidro, com a mistura sob agitação, a uma velocidade de cerca de 100 rpm, usando barra e agitador magnéticos. Após filtração, o cimento retido no papel de filtro foi abundantemente lavado com água destilada, seco em estufa, homogeneizado e analisado, por espectrometria de fluorescência de raios X. A Tabela 8.1 apresenta as condições de lavagem e a percentagem dos elementos metálicos de interesse, antes e após a lavagem ácida.

Tabela 8.1 – Condições testadas e percentagem dos metais no cimento, antes e após lavagem ácida.

Amostra	Conc.sol. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g.L <sup>-1</sup> )	Tempo de contacto (min)	Variação na composição química* do cimento (% em peso)									
			Antes da lavagem ácida					Após a lavagem ácida				
			Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb
1	500	5	13,40	78,60	0,49	2,08	0,95	7,50	78,70	0	0,58	2,74
2	500	1	12,0	76,0	1,53	4,80	0,88	25,70	55,40	1,89	4,27	1,81
3	250	60	10,70	82,20	0,25	2,68	0,61	50,90	23,50	0,43	5,50	0,74
4	100	1	14,70	61,80	1,02	3,67	1,49	8,70	46,8	0,08	0,13	4,32
5	20	10	14,70	61,80	1,02	3,67	1,49	16,60	53,0	0,16	2,86	1,88

\*Foram ainda detectados no cimento outros elementos como enxofre, fósforo, cloro, estanho e ferro.

Em geral, verificou-se um decréscimo significativo da percentagem de cobre no cimento e houve natural enriquecimento relativo noutros metais, como crómio e chumbo. O cobre, que se dissolveu em ácido, estaria na forma de óxido, a recobrir as partículas de cobre metálico.

Dentre as amostras submetidas a lavagem ácida, a amostra 1 foi a que apresentou teor de cobre constante, em virtude de ser provavelmente a amostra mais rica em cobre metálico. A Tabela 8.2 apresenta a composição química da amostra 1, obtida por espectrometria de fluorescência de raios X.

Tabela 8.2 – Composição química do cimento de cobre (% em peso).

	Ca	Cl	Cr	Cu	Fe	Ni	Pb	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>4</sub>	Zn
(%)	0,034	0,30	13,41	78,61	0,098	0,49	0,95	2,34	1,69	2,08

### *8.1.2. Eventual aplicação do cimento de cobre*

No sentido de estudar uma aplicação directa do cimento de cobre, contactou-se uma empresa produtora de elementos de liga (Mextrametal [131]). Esta empresa produz pastilhas compostas por elementos de liga, que geralmente são aplicadas na indústria do alumínio, sendo adicionadas ao banho, para conferir propriedades específicas. O cimento de cobre pode, em princípio, integrar a matéria-prima para a produção deste tipo de pastilhas. Entretanto, para garantir a viabilidade deste processo, seria necessário efectuar alguns ensaios prévios, semelhantes aos usados com as matérias-primas comuns, para ajustar as condições de operação, em particular o processo comum para gerar pó de forma adequada e própria para prensagem (pós pré-ligados por atomização). Como é óbvio, para este tipo de aplicação, uma composição química constante é uma exigência peremptória.

De qualquer forma, deve ficar claro que o cimento de cobre aqui obtido tem aplicação directa como matéria-prima em diversos processos metalúrgicos, para além da aplicação específica anteriormente descrita.

## *8.2. Precipitado de crómio*

### *8.2.1. Obtenção e caracterização*

Como antes se detalhou (secção 5.2.1.4 do capítulo 5), a seguir à etapa de cementação, efectuou-se a remoção do crómio do eluato neutralizado, por adição de carbonato de cálcio. A Figura 8.2 mostra uma das amostras do precipitado de crómio, obtida por esta técnica.



Figura 8.2 – Imagem de uma amostra de precipitado de crómio, obtida por precipitação com  $\text{CaCO}_3$ .

O precipitado foi analisado quimicamente por espectrometria de fluorescência de raios X. A Tabela 8.3 apresenta a composição química do material.

Tabela 8.3 – Composição química do precipitado de crómio (% em peso).

	Cr	Cu	Ni	Zn	Pb	Ca	Fe	P	SO <sub>4</sub>
(%)	30,3	0,46	4,18	3,56	0,13	6,83	0,26	9,29	44,99

A morfologia do pó cuja composição consta da Tabela 8.3 foi observada por microscopia electrónica de varrimento (SEM). A Figura 8.3 mostra a imagem da amostra de precipitado de crómio observada.

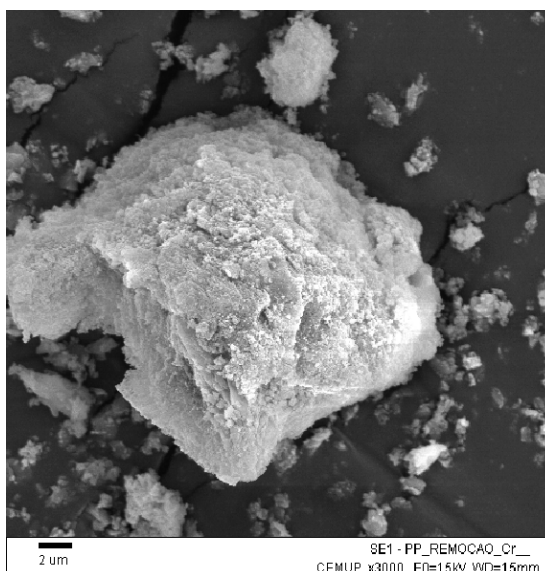


Figura 8.3 – Imagem, obtida por SEM, de amostra do precipitado de crómio.

O espectro de EDS obtido revelou predominância de crómio, cálcio, enxofre, e também níquel, zinco e cobre. O crómio nunca se encontra isolado e foi identificada ainda a presença do sulfureto de cálcio (CaS).

### 8.2.2. *Eventual aplicação do precipitado de crómio*

Foram identificadas duas opções para a aplicação do precipitado de crómio:

- (i) como matéria-prima de materiais refractários;
- (ii) como agente cromóforo de pigmentos cerâmicos.

Os refractários cromo-magnesíticos (mais de 50% de cromite –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) e magnésio-cromíticos (menos de 50%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), produzidos a partir do minério de crómio (cromite) com adições de magnésia, podem ser usados, por exemplo, no revestimento das abóbadas de fornos metalúrgicos, nos fornos de soleira siderúrgicos permitindo, devido à elevada refractariedade e resistência ao ataque químico de escórias, o uso de oxigénio para eliminação do carbono do aço, e ainda em fornos de vidro. Contudo, o seu uso pois pode ocasionar uma contaminação do aço com crómio metálico, e também pode provocar forte coloração do vidro. A presença de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nos refractários com magnésia e sesquióxidos de alumínio e/ou ferro eleva a temperatura inicial de fusão e diminui a quantidade de líquido formado, razão para um melhor desempenho dos refractários magnésio-cromíticos relativamente aos magnesíticos. Além dos refractários crus e sinterizados, existem ainda os electrofundidos de magnésia e óxido de crómio, que, com composições médias de ~58%  $\text{MgO}$ , 19%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 10%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 9%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , <5%  $\text{SiO}_2$  e <3%  $\text{CaO}$ , podem ser aplicados nas abóbadas dos fornos de arco-eléctrico siderúrgicos, na indústria química, devido à elevada resistência a ataques de sulfuretos, carbono e cloro, a temperaturas que podem atingir 1000 °C. São ainda utilizados como revestimentos anti-abrasivos na metalurgia dos não-ferrosos (cobre e zinco) [132].

Na indústria cerâmica, o pigmento (material geralmente constituído por óxidos metálicos com elevada estabilidade térmica) é utilizado na produção de



revestimentos e pavimentos, seja na preparação de esmaltes ou na coloração de vidrados (Bondioli, 1998, citado por [133]). Há um interesse crescente do sector em desenvolver pigmentos com elevada estabilidade que apresentem boas tonalidades, conciliando exigências técnicas e ambientais. Face a tais exigências, o conceito de síntese e classificação dos pigmentos está sempre em evolução, havendo, inclusive, uma tendência actual em se investigar e produzir novos pigmentos a partir de matérias-primas mais baratas e alternativas. Neste sentido, a lama galvânica pode ser uma opção, conferindo a cor ou, no caso de ser combinada com outros materiais, actuando como um agente anfitrião para as diversas espécies corantes adequadamente dispersas na matriz cerâmica [134]. Além da elevada estabilidade térmica, constituem propriedades importantes do pigmento: qualidade cromática apropriada; baixa solubilidade nos vidrados; resistência ao ataque físico-químico de abrasivos, álcalis e ácidos; distribuição granulométrica homogênea e adequadamente baixa; ausência de emissões gasosas no seio dos vidrados [133].

Para avaliar a potencialidade das hipóteses supracitadas, uma amostra cuja composição figura na Tabela 8.3, foi analisada por difracção de raios X (DRX), após secagem (105 °C) e calcinação a 1600°C. A calcinação do precipitado seguiu o seguinte ciclo térmico: (i) aquecimento a 10°C/min. até 1600°C; (ii) patamar de 2h., (iii) arrefecimento lento (no interior da mufla) até à temperatura ambiente. A Figura 8.4 apresenta os respectivos difractogramas.

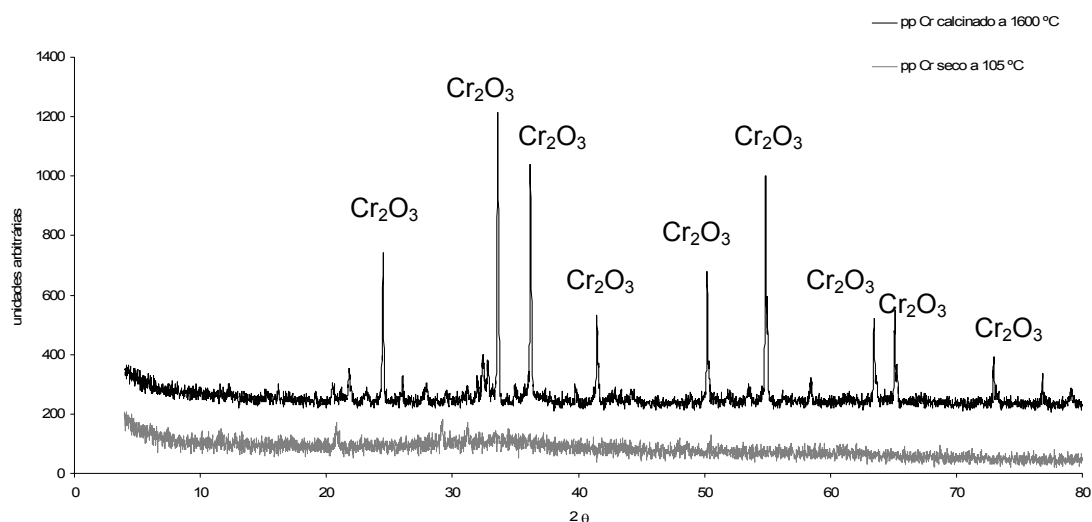


Figura 8.4 – Difractogramas do precipitado de crómio, seco a 105 °C e calcinado a 1600 °C.

Como pode ser observado, o precipitado seco a 105 °C é completamente amorfo. Após calcinação são notórias as diferentes fases cristalinas: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, um produto da oxidação do provável precursor carbonato de crómio, formado pela precipitação do Cr<sup>3+</sup> com CaCO<sub>3</sub>; óxidos de níquel e cobre, e espinelas. A ordenação teve por base a diminuição da intensidade dos picos.

Para uma eventual aplicação na fabricação directa de refractários do tipo cromítico ou cro-magnésítico, a presença dos outros elementos metálicos, em particular, zinco, níquel e cobre, pode comprometer a refractariedade do material, uma vez que estes metais têm características fundentes [132]. Somente uma separação extremamente eficaz do óxido de crómio dos demais “contaminantes” seria capaz de permitir a utilização neste tipo de produto técnico, e, por isso, com propriedades muito exigentes.

O pigmento para material cerâmico é produzido através de um processo constituído de estágios que envolvem a selecção criteriosa de matérias-primas, a sua mistura e homogeneização, calcinação e moagem (ou pulverização) [133]. Portanto, a escolha prudente das matérias-primas representa uma etapa crítica. De qualquer forma, a presença de diferentes elementos metálicos no precipitado de crómio, a ser utilizado como matéria-prima na produção de agente corante para pigmento cerâmico, não parece representar obstáculo, desde que as quantidades relativas se mantenham, assegurando a qualidade cromática, que obviamente é o factor fulcral neste tipo de aplicação.

Milanez [133] estudou a possibilidade de incorporação de lama galvânica na produção de um pigmento à base de ferro, crómio e zinco. Com a incorporação, foi obtido um pigmento castanho (pertencente ao grupo espinela castanha cromítica de zinco e ferro, segundo classificação da Dry Color Manufacturers' Association – DCMA) com propriedades que caracterizam um bom pigmento para material cerâmico, nomeadamente: característica cromática apreciável, boa dispersão do esmalte, adequada estabilidade térmica e distribuição granulométrica homogénea e com tamanho de grão apropriado. O trabalho permitiu concluir que é possível incorporar até 20% de lama galvânica

na formulação de pigmentos inorgânicos à base de ferro, cromo e zinco, sem alterar as características e qualidades fundamentais do pigmento.

Como no caso do cimento de cobre, também aqui é importante realçar a realização de ensaios à escala piloto, para afinar os parâmetros de controlo do processo hidrometalúrgico integrado, no sentido de garantir homogeneidade do material obtido.

## 9. FLUXOGRAMA DO PROCESSO HIDROMETALÚRGICO INTEGRADO COM A ESTIMATIVA DE PRODUÇÃO

Do trabalho desenvolvido resulta uma sequência de operações que permite a valorização da lama galvânica proveniente de uma empresa de tratamento de superfícies. O fluxograma do procedimento experimental proposto é apresentado na Figura 9.1.

No final do tratamento da lama são obtidas potenciais matérias-primas como cimento de cobre, precipitado de cromo e sulfatos de níquel e de zinco. Resulta ainda do processo um resíduo industrial não perigoso, para efeito de deposição em aterro.

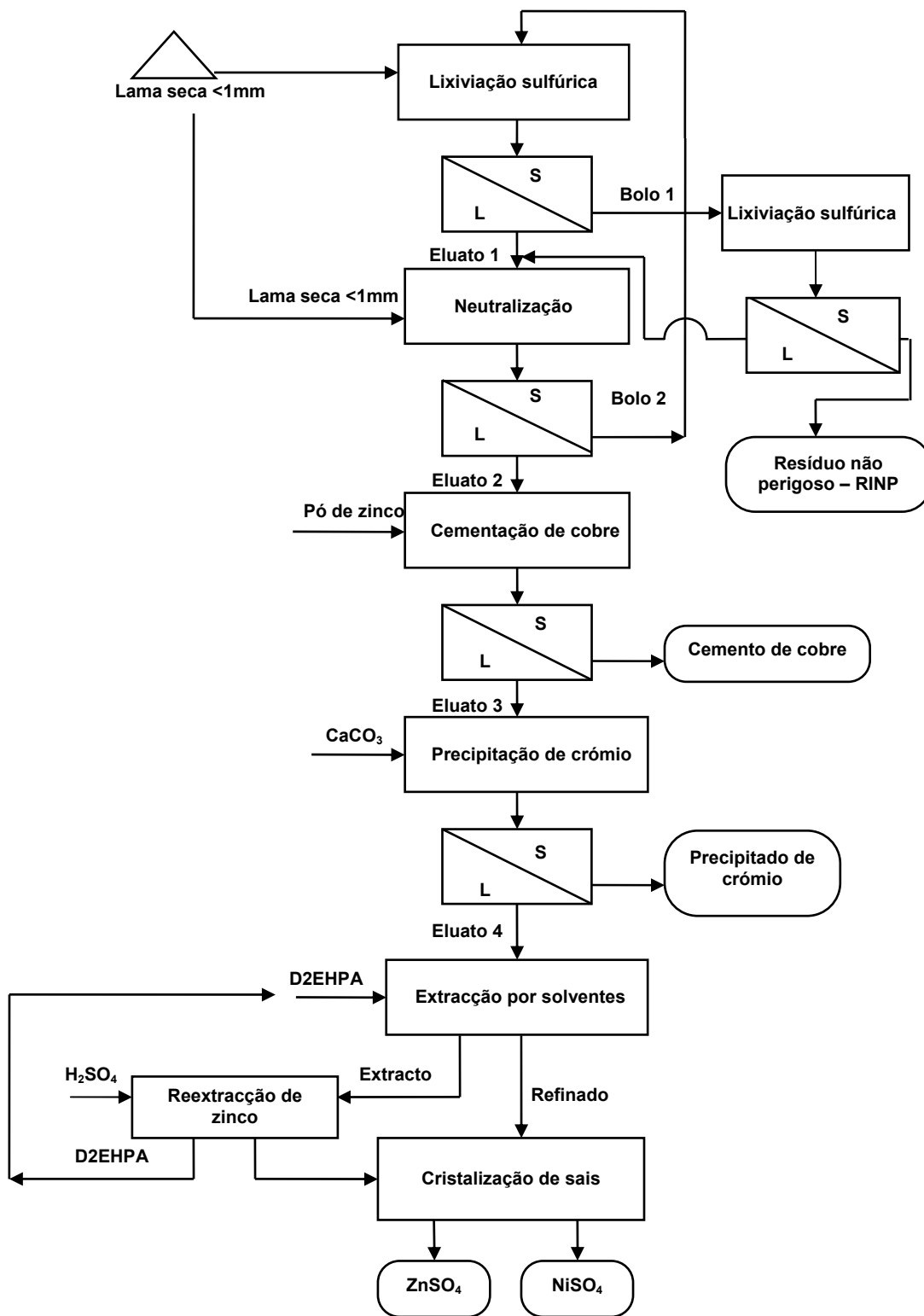


Figura 9.1 – Esquema do processo hidrometalúrgico integrado proposto para o tratamento da lama galvânica.

Apoiado num balanço material, a partir de uma avaliação preliminar, apresenta-se um estudo da viabilidade económica do tratamento hidrometalúrgico integrado proposto pela Figura 9.1.

Deve-se referir que o balanço material, descrito a seguir, baseia-se em 1,0 t de lama galvânica seca, com as características da lama com a qual se trabalhou, para as condições experimentais testadas em laboratório.

A Tabela 9.1 apresenta a composição química tipo para a lama galvânica que alimenta as operações de lixiviação sulfúrica e neutralização da solução lixiviada, e os bolos resultantes das etapas de lixiviação sulfúrica.

Tabela 9.1 – Composição química tipo (% em peso) da lama galvânica e dos bolos gerados após operações de lixiviação sulfúrica.

	Lama galvânica	Bolo 1	RINP
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,55	2,33	1,84
CaO	0,35	0,11	0,88
Cl	0,22	0,2	0,65
Cr	7,02	0,97	0,71
Cu	4,19	1,9	0,62
Fe	1,53	2,23	1,29
MgO	0,11	0,09	0,09
Mn	0,37	0,02	0,05
Ni	9,46	3,51	0,93
P	4,08	0,58	0,99
Pb	0,36	1,91	2,21
S	5,83	6,1	4,11
SiO <sub>2</sub>	59,86	76,61	80,19
Zn	2,96	0,44	0,19
Total	98,89	97,0	94,75
Outros*	1,11	3,0	5,25

\*Vestígios de outros componentes como: Ba, K<sub>2</sub>O, Sn, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, etc.

Baseando-se nos resultados obtidos nos diferentes ensaios realizados ao longo deste trabalho, a Tabela 9.2 apresenta um resumo dos rendimentos obtidos para as várias etapas do processo desenvolvido. Na Tabela 9.2 é considerado

o rendimento mais elevado, obtido em cada uma das etapas, que deve corresponder ao procedimento experimental proposto a laborar em condições optimizadas.

Tabela 9.2 – Rendimentos obtidos (%) para cada uma das técnicas hidrometalúrgicas.

	Lixiviação sulfúrica	Neutralização da solução*	Cementação de cobre	Precipitação de crómio	Extracção por solventes	
					Refinado	Extracto
Cr	98	10	–	>99	–	–
Cu	88	54	97	–	–	–
Ni	98	140	–	–	~100	–
Zn	99	340	88	–	12	~100

\*Os valores representam a percentagem de enriquecimento dos respectivos elementos metálicos na solução lixiviada, após a neutralização com lama galvânica.

A Tabela 9.3 apresenta uma estimativa da concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos de interesse contidos na solução, após a aplicação das sucessivas técnicas hidrometalúrgicas, considerando os valores de rendimento propostos na Tabela 9.2.

Tabela 9.3 – Estimativa de concentração ( $\text{g.L}^{-1}$ ) dos elementos de interesse contidos na solução, após a realização de cada etapa do fluxo de processo.

	Após a	Após a	Após a	Após a	Após a extracção	
	lixiviação sulfúrica	neutralização da solução	cementação de cobre	precipitação de crómio	Refinado	Extracto
Cr	13,8	15,2	–	0,2	–	–
Cu	7,4	11,4	0,3	–	–	–
Ni	18,5	44,4	–	–	44,4	–
Zn	5,9	26,0	48,9	–	5,9	43,0

Após a lixiviação sulfúrica da lama galvânica, a solução sofre reduções significativas do seu volume em resultado do procedimento experimental (absorção de água pela lama na neutralização, absorção durante a operação de filtragem, etc.). A Tabela 9.4 apresenta uma estimativa do valor médio desta diminuição.

Tabela 9.4 – Estimativa da redução média de volume da solução após a aplicação sucessiva das técnicas hidrometalúrgicas ao longo do fluxo de processo.

Volume (L)	Operação
5000,0	→ Volume inicial para 1 t de lama
4750,0	→ Lixiviação (- 5% do volume inicial)
2850,0	→ Neutralização (- 40% do volume anterior)
2422,5	→ Cementação do cobre (- 15% do volume anterior)
969,0	→ Precipitação do crómio (- 60% do volume anterior)

É apresentado a seguir um balanço e avaliação económica preliminar do tratamento hidrometalúrgico proposto para a lama galvânica.

### Entradas

1. Massa de lama galvânica seca, com granulometria <1mm: 1,0 t.
  2. Água necessária à preparação da solução sulfúrica para lixiviar a lama galvânica: para 200 g de lama /L de solução =  $(1 \text{ t}/0,2 \text{ kg}) \times 1 \text{ L} = 5000 \text{ L}$ .
  3. Ácido sulfúrico comercial necessário à lixiviação da lama galvânica: 100 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /L de solução =  $0,1 \text{ kg/L} \times 5000 \text{ L} = 500 \text{ kg}$ .
  4. Água necessária à solução sulfúrica, para o caso da necessidade de lixiviação do bolo 1, resultante da lixiviação da lama original: 200 g de lama /L de solução =  $(600 \text{ kg}*/0,2 \text{ kg}) \times 1 \text{ L} = 3000 \text{ L}$ .
- \*Importa referir que 60% em média do resíduo mantém-se sólido após lixiviação da lama original, valor estimado após uma série de cerca de 12 ensaios de lixiviação sulfúrica efectuados, sempre mantendo as mesmas condições experimentais e considerando somente o mesmo tipo de lama, isto é,  $1000 \text{ kg} \times 0,6 = 600 \text{ kg}$ .



5. Ácido sulfúrico comercial necessário à lixiviação do bolo, caso haja necessidade:  $0,1 \text{ kg H}_2\text{SO}_4 / \text{L de solução} = 0,1 \text{ kg/L} \times 3000 \text{ L} = 300 \text{ kg}$ .

6. Lama necessária à neutralização do eluato: de acordo com ensaios de neutralização, estima-se que, ao adicionar cerca de 2,0 t de lama fresca e seca para cada t de lama tratada, neutraliza-se o eluato do pH 0 ao pH 2, dissolvendo, em média, 500 kg de lama.

7. Pó de zinco necessário à cementação de cobre: considerando uma transferência de  $11,1 \text{ g.L}^{-1}$  de cobre para o cimento, a partir de uma solução com 2850 L, disponível logo após a etapa de neutralização, tem-se:  $11,1 \times 2850 = 31,6 \text{ kg}$  de cobre. Mas a adição de zinco deve incluir uma margem de 10% ponderal sobre o estequiométrico, logo, são necessários 34,8 kg de pó de zinco.

8. Estima-se, para lavar, satisfatoriamente, a massa de cimento de cobre produzida (conforme item 4 das “Saídas”) 50 L de água para 38,1 kg de cimento.

9. Massa de carbonato de cálcio 2M necessária ao tratamento da solução para a precipitação de crómio: de acordo com os ensaios, adicionou-se uma concentração média de  $70 \text{ g.L}^{-1}$  da suspensão. Logo, para a solução disponível após cementação, com 2422,5 L, são necessários 169,57 kg de carbonato de cálcio.

10. Água necessária à diluição do  $\text{CaCO}_3$  e produção da suspensão: estima-se cerca de 1000 L de água para os 169,57 kg de carbonato de cálcio.

11. Água quente necessária ao banho-maria para manter a suspensão e o eluato a tratar, ambos a  $40^\circ\text{C}$ : estima-se cerca de 10000 L de água.

12. Estima-se, para lavar, satisfatoriamente, a massa de precipitado de crómio produzida (conforme item 5 das “Saídas”): 150 L de água para 121,1 kg de precipitado.

13. Massa de extractante D2EHPA necessária à extracção do zinco: (dados do D2EHPA - MM = 322,42 g.mol<sup>-1</sup>; d = 0,965 g.mL<sup>-1</sup>) foi consumido 1 M D2EHPA para extrair, com elevado rendimento, zinco de uma solução com 10,5 g.L<sup>-1</sup> de zinco, além de grandes concentrações de outros iões metálicos, e de solução constituída por 12,95 g.L<sup>-1</sup> de zinco e 23,8 g.L<sup>-1</sup> de níquel. Portanto, é sensato pensar no consumo de 1217,5 g de D2EHPA (3,8 M) para a separação de níquel e zinco, extraíndo o zinco de uma solução contendo 48,9 g.L<sup>-1</sup> de zinco e 44,4 g.L<sup>-1</sup> de níquel, através de um controlo rígido de pH. Além disso, o mesmo reagente, após ser regenerado, poderá ser reutilizado, ainda, pelo menos 20 a 30 vezes. Logo, considerando uma reutilização de 25 vezes, tem-se: 1217,5 g / 25 vezes x 969 L = 47,2 kg de D2EHPA.

14. Ácido sulfúrico para reextracção de zinco: usando H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 M, tem-se 198 g.L<sup>-1</sup> x 969 L. Logo são necessários 191,86 kg de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Saídas

1. Bolo 1 resultante da lixiviação da lama original: 60% em média do resíduo mantém-se sólido após lixiviação da lama, conforme é citado no item 4 das “Entradas”. Logo, 1000 kg x 0,6 = 600 kg.

2. Bolo RINP (resíduo industrial não perigoso), resultante da lixiviação do bolo 1, caso seja necessário: somente 8% do bolo 1 é dissolvido na lixiviação. Logo, 600 kg x 0,92 = 550 kg de bolo RINP.

3. Bolo 2 resultante da lama utilizada na neutralização, que retorna à alimentação da lixiviação: a neutralização do eluato do pH 0 ao pH 2 consome 100 g de lama fresca por litro de eluato. Entretanto adicionou-se, nos ensaios, quantidades muito maiores, o que pode ter favorecido a cinética de dissolução e a concentração dos metais na solução neutralizada. A massa média dissolvida representa 25% de toda a massa adicionada. Logo: 2 t x 0,75 = 1,5 t.

4. Cimento de cobre: considerando uma transferência de 11,1 g.L<sup>-1</sup> de cobre para o cimento (com grau médio de pureza de 83%), a partir de uma solução

com 2850 L, disponível logo após a etapa de neutralização, tem-se:  $11,1 \times 2850 / 0,83 = 38,1$  kg de cimento de cobre.

5. Precipitado de crómio: considerando uma transferência de  $15 \text{ g.L}^{-1}$  de crómio para o precipitado (contendo 30% de crómio em média), a partir de uma solução com 2422,5 L, disponível logo após a etapa de cementação de cobre, tem-se:  $15 \times 2422,5 / 0,3 = 121,1$  kg de precipitado.

6. Zinco extraído na etapa de extracção por solventes: considerando uma concentração de  $43,0 \text{ g.L}^{-1}$  de zinco a serem extraídos do volume de 969 L de solução, tem-se:  $43 \times 969 = 41,7$  kg de zinco, massa que transformada em sulfato de zinco é igual a 102,8 kg.

7. Níquel separado na etapa de extracção por solventes: considerando uma concentração de  $44,4 \text{ g.L}^{-1}$  de níquel a serem separados do volume de 969 L de solução, tem-se:  $44,4 \times 969 = 43,0$  kg, massa que transformada em sulfato de níquel é igual a 113,4 kg.

Após o balanço, a Tabela 9.5 apresenta a estimativa de produção de potenciais matérias-primas, considerando a opção pelo tratamento da lama galvânica.

Tabela 9.5 – Produção de potenciais matérias-primas, considerando a opção pelo tratamento da lama galvânica.

Produto	Massa (kg)
Cimento de cobre (com 83% Cu)	38,1
Precipitado de crómio (com 30% Cr)	121,1
Sulfato de zinco grau técnico	102,8
Sulfato de níquel grau técnico	113,4

A Tabela 9.6 estabelece uma comparação entre a situação actual, com a deposição do resíduo industrial perigoso, e a proposta alternativa, o tratamento da lama galvânica, onde são apresentadas as matérias-primas utilizadas e os produtos obtidos.

Tabela 9.6 – Comparação entre a situação actual e a alternativa de tratamento, proposto para a lama galvânica (base = 1,0 t de lama galvânica, seca), considerando os rendimentos definidos na Tabela 9.2 .

	Parâmetro	Custo unitário (€/kg)	Consumo total (kg)	Receita unitária (€/kg)	Produção total (kg)	Total por parâmetro (€)
<b>Situação actual</b>	RIP*	0,06	1000	–	–	- 60,0
<hr/>						
	Água	0,77/m <sup>3</sup>	19,2	–	–	- 14,78
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> comercial	0,2	991,86	–	–	-198,37
	Pó de zinco	1,52	34,80	–	–	-52,90
<b>Tratamento Proposto para a lama galvânica</b>	Calcário (CaCO <sub>3</sub> )	0,12	169,57	–	–	-20,35
	Extractante D2EHPA	31,4	47,2	–	–	-1482,08
	Querosene (diluyente)	0,49	38,15	–	–	-18,69
	RINP**	0,033	550,0	–	–	-18,15
	Cemento de cobre	–	–	2,67	38,1	101,73
	Precipitado de crómio	–	–	1,02	121,1	123,52
	Sulfato de zinco	–	–	2,88	102,8	296,06
	Sulfato de níquel	–	–	11,55	113,4	1309,77
<hr/>						
<b>Total (€)</b>						+ 25,76

\*RIP – Resíduo industrial perigoso; \*\*RINP – Resíduo industrial não perigoso.

Os valores de custo dos reagentes químicos, quer sejam matérias-primas consumidas, quer sejam produtos obtidos, citados na Tabela 9.6, foram, dentro do possível, baseados em preços de mercado, obtidos após consulta a fornecedores portugueses.

Os custos de deposição do resíduo industrial em aterros foram obtidos junto de operadores portugueses licenciados para o efeito.

Relativamente aos produtos cemento de cobre e precipitado de crómio, na falta de referências quanto a preços, foram adoptadas as seguintes condições:

- Cimento de cobre = preço de mercado do cobre x (%) Cu presente no cimento (sua pureza em cobre);

- Precipitado de crómio = preço de mercado do óxido de crómio para utilização como agente corante – custo estimado da transformação térmica do precipitado de crómio a óxido de crómio.

Após a contabilização da alternativa de tratamento da lama galvânica, verificou-se, no balanço, um lucro de aproximadamente 25,76 €/t de lama tratada contra um custo de 60,0 €/t lama a ser depositada em aterro, na situação actual. Entretanto, refira-se que não foi possível contemplar, nesta avaliação, outros parâmetros importantes que geralmente constam num balanço económico, nomeadamente: investimento e amortização na aquisição de equipamentos, avaliação energética do processo, mão-de-obra, entre outros factores, visto que estes seriam objecto de uma análise efectuada, já numa segunda fase, após a aquisição e operação de uma planta à escala piloto.

## 10. CONCLUSÃO

O trabalho realizado permitiu desenvolver um fluxograma para o tratamento hidrometalúrgico de uma lama galvânica (RIP) proveniente de uma empresa de tratamento de superfícies.

Do tratamento resultam produtos como cimento de cobre, precipitado de crómio e sulfatos de níquel e de zinco, e ainda um resíduo industrial não perigoso (RINP).

A seguir apresentam-se os resultados mais significativos para cada uma das etapas constituintes do trabalho desenvolvido que conduziram ao tratamento da lama galvânica.

### *Caracterização das lamas*

Relativamente ao sector dos tratamentos de superfície, o processo de anodização de alumínio parece ser, a julgar pela produção de lama, o mais praticado no segmento das indústrias metalúrgicas de base. Entretanto, deve-se salientar que a maior parte das empresas visitadas apresenta uma estrutura propícia à realização de tratamentos mistos (cromagem, niquelagem, zincagem, latonagem, etc).

### *Caracterização química*

As trinta e nove amostras recolhidas, uma vez preparadas e determinada a análise química dos elementos principais, foram separadas em seis grupos:

- (i) o grupo 1 caracteriza-se pela presença de elevadas percentagens de ferro;
- (ii) o grupo 2 caracteriza-se pela presença de elevadas percentagens de zinco, sendo comum em tratamentos de zincagem;

- (iii) o grupo 3 é típico dos processos de anodização de alumínio, uma vez que apresenta elevadas percentagens de alumínio;
- (iv) o grupo 4 engloba lamas geradas a partir de tratamentos de superfície mistos e, como consequência, contêm uma concentração muito dispersa dos metais analisados;
- (v) os grupos 5 e 6 englobam lamas geradas em processos de cromagem e niquelagem decorativas, contêm por essa razão, elevadas percentagens de cromo e de níquel, respectivamente.

### *Caracterização física*

As amostras de lama apresentam elevado teor em humidade, com média acima dos 60%. Algumas amostras chegam a atingir teores entre 80 e 90% de humidade.

As amostras de lama são formadas, na sua maioria, por material fino (abaixo de 500  $\mu\text{m}$ ) e com densidades, que, apesar de semelhantes (média de 2,43 e desvio padrão de 0,38 após secagem), reflectem a razão entre os componentes metálicos e os não metálicos. A área superficial (AS) das lamas calcinadas parece estar relacionada directamente com a sua composição química. Com efeito, aquelas em que predomina o alumínio, menos reactivas e sinterizáveis, são as que apresentam maior valor médio de AS. Ao invés, as lamas constituídas essencialmente por cobre, ferro, níquel e zinco, revelam-se mais reactivas e sinterizáveis quando calcinadas (AS é menor).

Os resultados obtidos, após a formação dos grupos que separam os resíduos segundo a natureza do tratamento que lhes deu origem, levam a crer que o processo de anodização de alumínio é aquele cujo tratamento físico-químico dos efluentes (através das operações unitárias nas ETAR's) parece melhor controlado.

A lama seleccionada para o tratamento era formada por material com tamanho de grão inferior a 0,71 mm (dos quais 20% estão abaixo de 0,019 mm), elevados teores médios em elementos metálicos com maior valor económico (Ni = 9,46%; Cu = 4,19%; Zn = 2,96%), além de elevado teor em sílica, que representa cerca de 60% do seu peso.

#### *Lixiviação da lama galvânica seleccionada*

A solubilização dos elementos metálicos com solução sulfúrica revelou-se muito mais efectiva do que a registada com misturas de amónia/carbonato de amónio. Com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a dissolução dos metais foi quase total em menos de 1h, enquanto que os níveis de solubilização alcançados com a solução amoniacal foram de apenas metade para o níquel e zinco, e dois terços para o cobre após 24h de tempo de contacto.

Dentre todas as condições testadas, com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a situação óptima, técnica e economicamente, registou-se com o uso de concentração ácida de 100 g.L<sup>-1</sup>, razão S/L de 1:5, agitação de 700 rpm, temperatura ambiente e pressão atmosférica. Atingiram-se elevadas conversões na solubilização do cobre (88,6%), níquel (98,0%) e zinco (99,2%), num tempo de reacção de aproximadamente 1h.

Constatou-se ainda que é conveniente submeter a fracção sólida remanescente da etapa de lixiviação sulfúrica a uma nova lixiviação do mesmo tipo para incrementar a recuperação dos restantes metais com maior valor económico presentes, e diminuir o grau de perigosidade da lama, relativamente ao teor em metais pesados, tornando-a num resíduo industrial não perigoso.

#### *Tratamento da solução lixiviada*

Com primeira etapa de tratamento da solução, a neutralização, ao ajustar o valor de pH para 2,0, com a adição de lama fresca, garante-se condição óptima para a etapa de cementação de cobre, havendo ainda uma concentração dos elementos metálicos de interesse. A pH 2,0, a cementação de cobre, com pó



de zinco, decorre com mínima coprecipitação de crómio. Além disso, com este condicionamento de pH, minimiza-se a coprecipitação de níquel e zinco na fase seguinte de precipitação de crómio. Sobre a precipitação de crómio, deve ser efectuada com suspensão de  $\text{CaCO}_3$  2M, a  $40^\circ\text{C}$ , e ter o pH 3,5 como valor limite para evitar formação de gel e preparar a solução para a etapa seguinte.

#### *Extracção por solventes*

O tratamento de extracção por solventes realizado a pH 3,5 na solução purificada contendo níquel e zinco em concentrações de  $8,0 \text{ g.L}^{-1}$  e  $1,6 \text{ g.L}^{-1}$ , respectivamente, revelou-se eficaz. A extracção de zinco pelo extractante D2EHPA 0,5 M (com razão A/O = 1 e à temperatura ambiente) foi quase completa e a recuperação por reextracção com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2M foi também muito eficiente.

#### *Cristalização de sais metálicos*

Apesar do aspecto físico algo variável e a presença de contaminantes, foram produzidos sais sulfatos de níquel e zinco com composição química aproximada à composição do respectivo sal comercial. Portanto, o processo de cristalização de sais, a partir das soluções aquosas geradas na etapa de extracção por solventes, representa uma via promissora na recuperação dos metais, sob a forma de compostos.

#### *Potencial aplicação dos produtos extraídos da lama*

O cimento de cobre produzido pode, certamente, ser utilizado como matéria-prima em diversos processos metalúrgicos.

O precipitado de crómio apurado pode ter uma potencial aplicação como agente corante na fabricação de pigmentos para materiais cerâmicos.

Dependendo, obviamente do seu grau de pureza, o sulfato de zinco produzido pode ser aplicado na indústria alimentar animal ou na agricultura.

Relativamente ao sulfato de níquel obtido, como no caso do sulfato de zinco, conforme seu grau de pureza e natureza dos constituintes presentes, pode vir a ser aplicado na indústria agroquímica ou voltar ao sector do tratamento de superfícies (processos galvânicos).

E, por último, mas não menos importante, o resíduo industrial não perigoso (RINP) gerado pode ser incorporado em diferentes materiais de construção tais como cimentos, materiais cerâmicos menos nobres (tijolos e telhas) e ainda agregados betuminosos, aplicados na construção de estradas.

## 11. SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO

### Processo hidrometalúrgico integrado, à escala piloto

Para a valorização da lama galvânica, propõe-se um processo hidrometalúrgico integrado, contendo uma sequência de operações que se ilustram no esquema apresentado na Figura 11.1. O processo, à escala piloto, visa promover um tratamento eficaz da lama, através da recuperação dos metais de maior valor económico.

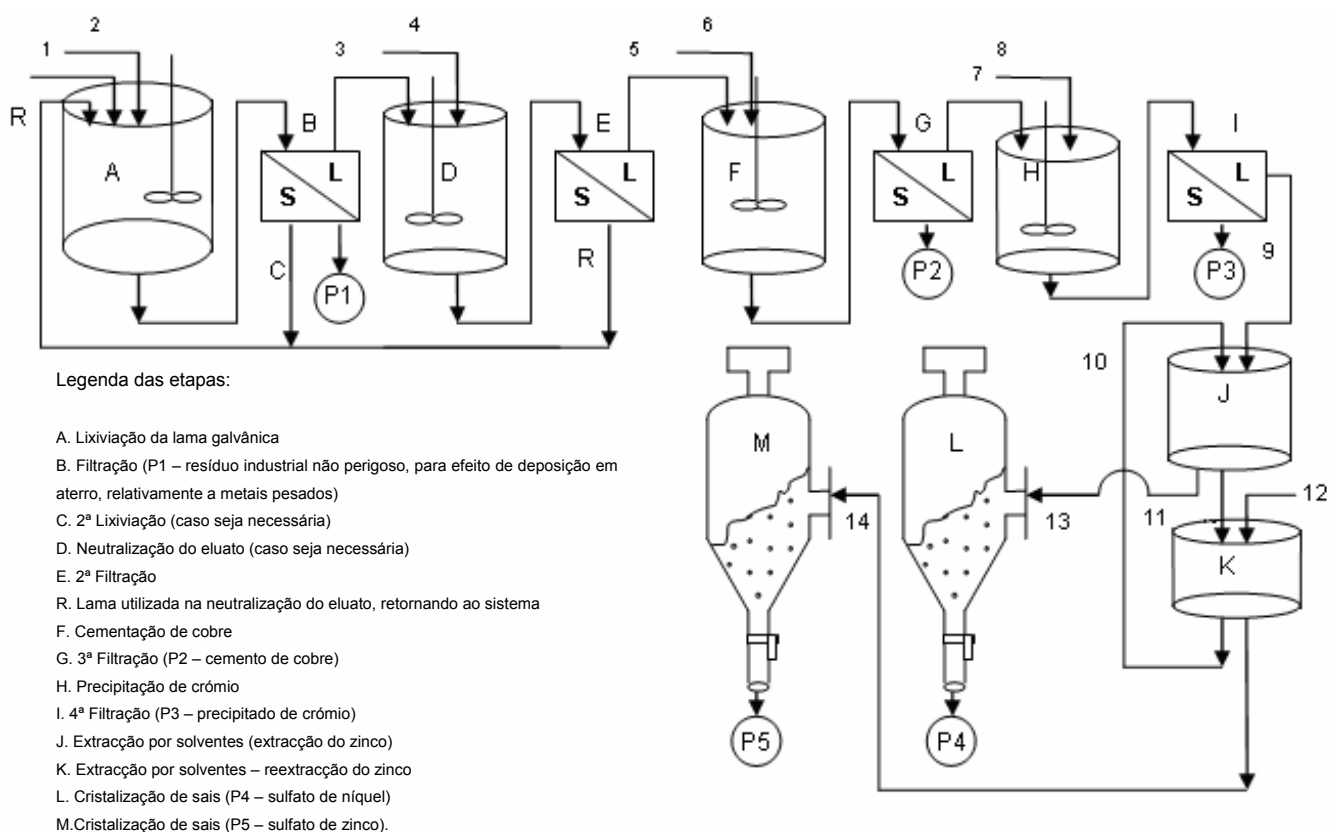


Figura 11.1 – Fluxo do processo hidrometalúrgico integrado, à escala piloto, sugerido para o tratamento da lama galvânica. As etapas se apresentam na legenda, em cada etapa, as operações estão numeradas e os códigos, para cada produto obtido (P), estão circulados no esquema.

De acordo com a sequência apresentada na Figura 11.1 estão envolvidas as seguintes etapas:

*A. Lixiviação sulfúrica da lama galvânica num tanque alimentado por:*

1. solução sulfúrica de concentração  $100 \text{ g.L}^{-1}$ ;
2. lama galvânica numa razão sólido-líquido de 1:5 (base seca).

O tempo estimado desta etapa é de aproximadamente 30 min.

*B. Primeiro sistema de filtração*

Nesta etapa, a fase sólida, denominada P1, após a extração dos metais, seria uma lama galvânica com características químicas (relativamente ao teor em metais pesados) que possibilitam a sua deposição em aterros para resíduos industriais não perigosos ou a sua incorporação em diferentes materiais da construção civil, como cimentos, materiais cerâmicos ou agregados betuminosos. O eluato (sequência 3) alimentaria a etapa de neutralização. O tempo estimado desta operação é de cerca de 30 min. Entretanto, caso não se verifique uma extração eficaz dos metais, a lama deve ser submetida a uma segunda operação de lixiviação sulfúrica (saída “C”), com o seu retorno ao tanque de lixiviação, em “A”.

*D. Neutralização do eluato, cujo tanque seria alimentado por:*

3. eluato, cujo pH deve estar ajustado para um valor próximo de 2,0, ficando apto para a etapa de cementação do cobre;
4. lama galvânica, inicialmente numa razão aproximada de  $100 \text{ g.L}^{-1}$  de eluato.

O tempo estimado da neutralização do eluato é de cerca de 30 min. Contudo, a realização desta etapa vai depender das condições da lama alimentada na operação de lixiviação. Refira-se que uma lama com elevado teor em

humidade, ao ser lixiviada, dará origem no final a um eluato com pH próximo do valor desejado.

#### *E. Segundo sistema de filtração*

Nesta etapa, o sistema seria alimentado pela mistura vinda da neutralização, e, no final, a lama ainda rica em metais, retornaria ao início do sistema, para juntar-se à lama fresca e alimentar a etapa de lixiviação (item “R”). O eluato (sequência 5), com o pH adequado, alimentaria a etapa de cementação do cobre. O tempo estimado desta operação é de cerca de 30 min. À saída, antes da etapa de cementação, ter-se-ia que fazer amostragem do eluato, avaliando a concentração em cobre.

#### *F. Cementação do cobre, cujo tanque seria alimentado por:*

5. eluato com pH próximo de 2,0 e concentração em cobre previamente conhecida;
6. pó de zinco, em proporção ponderal em excesso (~10%) do valor estequiométrico.

O tempo estimado da cementação do cobre é de cerca de 15 min.

#### *G. Terceiro sistema de filtração*

Nesta etapa, a fase sólida, denominada P2, é o cimento de cobre, e tem características químicas e físicas que possibilitam a sua comercialização como matéria-prima para outros processos metalúrgicos. O tempo estimado desta operação é de cerca de 30 min. À saída, antes da etapa de precipitação do crómio, ter-se-ia que assegurar o aquecimento da solução para 40°C, para favorecer a cinética de reacção, e, conseqüentemente, a eficácia do processo de remoção do crómio.

*H. Precipitação do crómio, cujo tanque seria alimentado por:*

7. eluato, previamente aquecido a 40°C, livre da presença do cobre e já com um pH propício à reacção de precipitação do crómio;
8. CaCO<sub>3</sub> (suspensão 2M), previamente aquecida a 40°C, e, inicialmente, numa razão de cerca de 70 g.L<sup>-1</sup> de eluato.

*I. Quarto sistema de filtração*

Nesta etapa, a fase sólida, denominada P3, é o precipitado de crómio, e tem características químicas que potenciam a sua aplicação como matéria-prima na indústria dos pigmentos, como agente corante para materiais cerâmicos. O tempo estimado da operação de precipitação de crómio é de cerca de 30 min. À saída, antes da etapa de extracção por solventes, o valor de pH do eluato não deve estar acima de 3,5, evitando comprometer a eficiência de extracção selectiva do zinco.

*Extracção por solventes, subdividida em duas fases*

*J. Separação do zinco e níquel e extracção do zinco para a fase orgânica, cujo misturador/decantador seria alimentado por:*

9. eluato, livre de cobre e crómio, com pH próximo de 3,5 (se necessário, previamente condicionado);
10. extractante D2HEPA (diluído em querosene), inicialmente numa concentração de 2 M.

O tempo necessário para a operação de extracção do zinco, tendo em conta o tempo gasto na dispersão das fases, sob elevada rotação (800 a 1000 rpm), seguida de repouso, é estimado em 30 min. Após o repouso, sairia do sistema a fase orgânica, carregada com zinco (sequência 11), para alimentar a etapa de reextracção (item “K”), e a solução aquosa com níquel (sequência 13), para alimentar a etapa de cristalização de sais (item “L”).

*K. Reextração do zinco da fase orgânica carregada para a fase aquosa, cujo misturador/decantador seria alimentado por:*

11. fase orgânica carregada com zinco;
12. solução de ácido sulfúrico, inicialmente, numa concentração 2M.

O tempo estimado para esta operação é de 30 min. Após repouso, o reagente extractante D2EHPA regenerado sairia do sistema (sequência 10) pronto para voltar a alimentar a etapa de extração do zinco, e a solução aquosa contendo zinco (sequência 14) alimentar a etapa de cristalização de sais.

*L/M. Produção de sais sulfatos, por cristalização evaporativa, cujos reactores seriam alimentados por:*

13. solução aquosa contendo basicamente sulfato de níquel;
14. solução aquosa contendo basicamente sulfato de zinco.

O tempo necessário para a produção dos cristais, sulfatos de níquel e de zinco, teria de ser devidamente estudado e ajustado com base nas características técnicas do equipamento. Deve oscilar entre 2 e 8 h.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – Decreto-Lei n.º 239/97 de 09 de Setembro. Diário da República nº 208/97 – I Série A. Governo da República Portuguesa.
- 2 – Estratégia Nacional para o desenvolvimento sustentável – ENDS 2005-2015. Página 106 de 144. Acedido em 16 de Maio de 2005 em [www.portugal.gov.pt/NR/rdonlyres/2D23430D-3202-4CC88DAC30E508633158/0/ENDS\\_2004.pdf](http://www.portugal.gov.pt/NR/rdonlyres/2D23430D-3202-4CC88DAC30E508633158/0/ENDS_2004.pdf).
- 3 – Programa do XVII Governo Constitucional. Página 15 de 26. Portal do Governo. Acedido em 16 de Maio de 2005 através do endereço: [http://www.portugal.gov.pt/Portal/PT/Governos/Governos\\_Constitucionais/GC17/Programa/programa\\_p015.htm](http://www.portugal.gov.pt/Portal/PT/Governos/Governos_Constitucionais/GC17/Programa/programa_p015.htm).
- 4 – Pongrácz, E., Pohjola, V. (2004). Re-defining waste, the concept of ownership and the role of waste management. *Resources Conservation and Recycling*. **40**:141-153.
- 5 – Magalhães, J.M. (2002). **Inertização de lamas galvânicas por incorporação em materiais cerâmicos: estudo dos mecanismos reaccionais**. Tese de doutoramento, Universidade do Minho, 311 pp.
- 6 – Castro, F. (1998). ECOCERAM I, Technical report, TecMinho – Associação Universidade Empresa para o desenvolvimento.
- 7 – Castro, F. (1999). ECOINERT – inertization of metallurgical residues by stabilization in ceramic products, Technical report, TecMinho – Associação Universidade Empresa para o desenvolvimento.
- 8 – Castro, F. (2005). ECOCERAM II, Technical report, TecMinho – Associação Universidade Empresa para o desenvolvimento.
- 9 – Couto, D.M., Labrincha, J.A., Silva, R.F., Guise, L., Castro, F. *Ind. Ceram.* **21** (2001) 163.
- 10 – Pereira, D.A., Aguiar, J.B., Castro, F., Almeida, M.F., Labrincha, J.A. *Cement Concrete Res.* **30** (2000) 1131.
- 11 – Magalhães, J.M., Silva, J.E., Castro, F., Labrincha, J.A. Role of the mixing procedure and composition of galvanic sludges on the inertization process in clay-based ceramics. *Journal of Hazardous Materials* **106B**: 169–176 (2004a).



- 12 – Magalhães, J.M., Silva, J.E., Castro, F.P., Labrincha, J.A. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in claybased ceramics. **Journal of Hazardous Materials** 106B: 139–147 (2004b).
- 13 – Magalhães, J.M., Silva, J.E., Castro, F.P., Labrincha, J.A. Physical and chemical characterisation of metal finishing industrial wastes. **Journal of Environmental Management** 75: 157-166 (2005).
- 14 – Magalhães, J.M., Silva, J.E., Castro, F.P., Labrincha, J.A. Kinetic study of the immobilization of galvanic sludge in clay-based matrix. **Journal of Hazardous Materials** B121: 69-78 (2005).
- 15 – Decreto-Lei n.º 488/85, de 25 de Novembro. Diário da República n.º 271/85 – I Série A. Governo da República Portuguesa.
- 16 – Decreto-Lei n.º 310/95, de 20 de Novembro. Diário da República n.º 268/95 – I Série A. Governo da República Portuguesa. Diário da República n.º 271/85 – I Série A. Governo da República Portuguesa.
- 17 - Directiva n.º 91/156/CEE, de 18 de Março. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 78/32. Conselho Europeu.
- 18 – Directiva n.º 91/689/CEE, de 12 de Dezembro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 377. Conselho Europeu.
- 19 - Directiva 94/31/CE, de 27 de Junho. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 168. Conselho Europeu.
- 20 - Portaria n.º 818/97 de 5 de Setembro. Diário da República n.º 205/97 – I Série B. Ministérios Econ. Agric.Desenv.Rur. e Pes.Sa. Amb.
- 21 – Decisão da Comissão 2000/532/CE de 3 de Maio. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 226. Conselho Europeu.
- 22 – Decisão da Comissão 2001/118/CE de 16 de Janeiro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 47. Comissão Europeia.
- 23 – Decisão 2001/119/CE de 22 de Janeiro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L 47. Comissão Europeia.
- 24 – Decisão 2001/573/CE de 23 de Julho. Jornal Oficial das Comunidades Europeias n.º L203. Conselho Europeu.
- 25 – Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República n.º 53/2004 – I Série B. ME, MADRP, MS e MCOTA.
- 26 – Decreto-Lei 152/2002, de 23 de Maio. Diário da República n.º 119/2002 – I Série A. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território.

- 27 – Directiva 1999/31/CE, de 26 de Abril. Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº L182. Conselho Europeu.
- 28 – Decisão 2003/33/CE, de 19 de Dezembro. Jornal Oficial das Comunidades Europeias nº L 11. Conselho Europeu.
- 29 – Instituto de Resíduos. Acedido em 16 de Agosto de 2005 em [www.inresiduos.pt](http://www.inresiduos.pt).
- 30 – EN 12457/1-4 (Setembro de 2002). Norma Europeia para Lixiviação – Ensaio de conformidade de lixiviação de materiais de resíduos granulares e de lamas. Comité Europeu de Normalização. Bruxelas (versão em inglês).
- 31 – Guia técnico do sector dos tratamentos de superfície elaborado pelo INETI, no âmbito do PNAPRI. (2004). Lisboa, 122 p. Acedido em 12 de Março de 2005 em:  
[http://www.inresiduos.pt/pls/portal/docs/PAGE/PORTAL\\_INR/REP\\_FICHEIROS\\_01/TRATAMENTOS%20DE%20SUPERFICIE.PDF](http://www.inresiduos.pt/pls/portal/docs/PAGE/PORTAL_INR/REP_FICHEIROS_01/TRATAMENTOS%20DE%20SUPERFICIE.PDF)
- 32 – Pássaro, D.A. (2003). Report: waste management in Portugal between 1996 and 2002. **Waste Management**. 23:97-99.
- 33 – Crowson P., Minerals exploration: Too much or too little? In Astride Mining: Issues and Policies for the Minerals Industry, Mining Journal Books, London, UK, 2003. Acedido em 17 de Dezembro de 2005 em <http://www.curtin.edu.au/curtin/dept/wasm/postgraduate/courses/minecon/papers/Crowson%20Paper17203.pdf>.
- 34 – U.S. Geological Survey (USGS), Washington, 2005. Acedido em 08 de Fevereiro de 2006 em <http://minerals.usgs.gov/minerals/>.
- 35 – London Metal Exchange. Acedido em 05 de Fevereiro de 2006 em [http://www.lme.co.uk/dataprices\\_pricegraphs.asp](http://www.lme.co.uk/dataprices_pricegraphs.asp).
- 36 – Jha, M.K., Kumar, V., Singh, R.J. (2001). Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. **Resources, Conservation and Recycling**, 33:1-22.
- 37 – Ciminelli, V.S.T. (2002). Notas de aula de Introdução ao Processamento Aquoso. Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola de Engenharia, UFMG. Belo Horizonte.
- 38 – Habashi, F. (1980). Principles of extractive metallurgy. Volume 1 – General Principles. New York: Gordon and Breach (ed. rev.).

- 39 – Lanagan, M. D. (2002). **The solvent extraction behaviour of chromium with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid (Cyanex<sup>®</sup> 272)**. Tese de doutoramento. Department of Minerals Engineering and Extractive Metallurgy, Western Australian School of Mines. 178 pp.
- 40 – Guise, L., Castro, F. (1998). Purification of sulphuric acid solutions from the leaching of nickelliferous laterites. **Acta Metallurgica Slovaca**. Acedido em 12 de Novembro de 2005 em <http://repositorium.sdum.uminho.pt/handle/1822/1537>.
- 41 – Moskalyk, R.R., Alfantazi, A.M. Nickel laterite processing and electrowinning practice. **Minerals Engineering** 15: 593-605 (2002).
- 42 – Sist, C., Demopoulos, G.P. (2003). Nickel hydroxide precipitation from aqueous sulfate media. **JOM**, Aug 2003, 55, 8, ABI/INFORM Trade & Industry, 42-46 pp.
- 43 – Chen, T. (2003). **Physicochemical properties of nickel and cobalt sulphate solutions of hydrometallurgical relevance**. Tese de doutoramento, Murdoch University, Perth, Western Australia. p.1-11.
- 44 – R.V. Martínez, E.G. Liranza, B.R. Bázquez, A.M. Daudinot. (1997). Cobalt Recovery by Solvent Extraction from Acid Leach Solutions of Caron's Process Mixed Ni/Co Sulfide. In: Cooper, W.C. and Mihaylov, I. (Eds.), *Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt. Proceedings of the Nickel-Cobalt 97 International Symposium – vol.I, August 17-20, 1997, Sudbury, Ontario, Canada*.
- 45 – Flett, D.S. (2005). Solvent Extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants. **J. Org. Chem.** 690:2426-2438.
- 46 – Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. **Hydrometallurgy in extraction processes**, Volume I. CRC Press, Boca Raton. 1990, 225 pp.
- 47 – Halikia, I. (1991). Parameters influencing kinetics of nickel extraction from a Greek laterite during leaching with sulphuric acid at atmospheric pressure. **Trans. Inst. Min. Metall.**, 100:C154-C164.
- 48 – Bell, S.L., Welch, G.D., Bennett, P.G. (1995). Development of ammoniacal lixiviants for the in-situ leaching of chalcopyrite. **Hydrometallurgy**, 39:11-23.
- 49 – Guan, Y.C., Han, K.N. (1997). The leaching kinetics of chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) in ammonium iodide solutions with iodine. **Metallurgical and Materials Transactions B**, 28B:979-1000.

- 50 – Prasad, S., Pandey, B.D. (1998). Alternative processes for treatment of chalcopyrite – a review. **Minerals Engineering**, 11(8):763-781.
- 51 – Blanco, L.J.L., Zapata, V.F.M., Garcia, D.D.J. Statistical analysis of laboratory results of Zn wastes leaching. **Hydrometallurgy**, 54:41-48 (1999).
- 52 – Tsai, S.-L., Tsai, M.-S. (1998). **Resour. Conserv. Recycl.**, 22, 163-176.
- 53 – Al-Mansi, N.M., Abdel Monem, N.M. (2002). Recovery of nickel oxide from spent catalyst. **Waste Management**, 22:85-90.
- 54 – Ivascanu, St., Roman, O. (1975). Nickel recovery from spent catalysts: I. Solvation process. **Bul. Inst. Politeh. Iasi**, Sect. II 2 (21), 47.
- 55 – Abdel-Aal, E.A., Rashad, M.M. (2004). Kinetic study on the leaching of spent nickel oxide catalyst with sulphuric acid. **Hydrometallurgy**, 74:189-194.
- 56 – Chang, L.Y. (2003). Alternative chromium reduction and heavy metal precipitation methods for industrial wastewater. **Environ. Progress** 22(3):174-182.
- 57 – Water Environment Federation. (1994). Task force on Pretreatment of industrial wastes. Manual of Practice N° FD-3, 163-177 pp. Alexandria, Virginia, USA.
- 58 – Gupta, C.K., Mukherjee, T.K. **Hydrometallurgy in extraction processes**, Volume II. CRC Press, Boca Raton.1990, 262 p.
- 59 – Giuliette, M., Seckler, M.M., Derenzo, S., Ré, M.I., Cekinski, E. (2001). Industrial crystallization and precipitation from solutions: state of the technique. **Braz. J. Chem. Eng.**, 18 (4): 423-440.
- 60 – Garside, J. (1985). **Chem. Eng. Sci.**, 40(1):3-26.
- 61 – Dirksen, J.A., Ring, T.A. (1991). **Chem. Eng. Sci.** 46:2389-2427.
- 62 – Demopoulos, G.P. (2003). Aqueous precipitation and crystallization for the production of particulate solids with desired properties. In: Dreisinger, D. (Organizer), Proceedings do Simpósio Internacional sobre Hidrometalurgia – HYDRO 2003, 22-24 de Agosto de 2003, Vancouver, Canada, 28 pp.
- 63 – Denk, E.G. and Botsaris, G.D. (1972). Fundamentals Studies in Secondary Nucleation from Solution, *J. Crystal Growth*, 13/14, 493-499.
- 64 – Sulka, G.D., Jaskuya, M. (2005). Influence of the sulphuric acid concentration on the kinetics and mechanism of silver ion cementation on copper. **Hydrometallurgy**. 77:131–137.

- 65 – Sedzimir, J.A. (2002). Precipitation of metals by metals (cementation) – kinetics, equilibria. **Hydrometallurgy**. 64:161-167.
- 66 – Moyes, A.J. The Intec Zinc Process (IZP). (2004). Acedido em 15 de Abril de 2004 em:  
[http://www.intec.com.au/html/Technology/Lead\\_and\\_Zinc.shtm](http://www.intec.com.au/html/Technology/Lead_and_Zinc.shtm).
- 67 – Hansen, K.S. (1997). Model based analysis and control of a cementation process. **Computers Chem. Engng**. 21:S1099-S1103.
- 68 – Hiskey, J.B., Lee, J. (2003). Kinetics of gold cementation on copper in ammoniacal thiosulfate solutions. **Hydrometallurgy**.69:45-56.
- 69 – Hsu, Y.J., Kim, M.J., Tran, T. (1999). Electrochemical study on copper cementation from cyanide liquors using zinc. **Electrochimica Acta**. 44:1617-1625.
- 70 – Sulka, G.D., Jaskula, M. (2005). Influence of the sulphuric concentration on the kinetics and mechanism of silver ion cementation on copper. **Hydrometallurgy**. 77:131-137.
- 71 – Sulka, G.D., Jaskula, M. (2002). Study of the kinetics of the cementation of silver onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions. **Hydrometallurgy**. 64:13-33.
- 72 – Boyanov, B.S., Konareva, V., Kolev, N.K. (2004). Purification of zinc solutions from cobalt and nickel through activated cementation. **Hydrometallurgy**. 73:163-168.
- 73 – Cao, Y., Duby, P. (2001). Cobalt cementation with ferromanganese. **Hydrometallurgy**. 61:195-205.
- 74 – Karavasteva, M. (1998). The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. **Hydrometallurgy**. 48:361-366.
- 75 – Fabrice, G., Stéphane, B., Marc, A. (2004). Comparison of cementation in different reactor configurations: fixed bed or fluidised bed, assisted or not by electromagnetic field. Proceedings from International Society of Electrochemistry, 55<sup>th</sup> Annual Meeting, Thessaloniki, 19-24 September 2004.
- 76 – Cvetkovski, V., Lekovski, R., Golob, A. (1999). Recovery of zinc from brass smelter furnace flue dust. CISA, Environmental Sanitary Engineering Centre, Cagliari, Italy (Ed.). Proceedings Sardinia 99, Seventh International waste

Management and Landfill Symposium. S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy: 4-8 October 1999.

77 – Karavasteva, M. (1996). The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. **Hydrometallurgy**. 43:379-385.

78 – Dvořák, P., Jandová, J. (2005). Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash. **Hydrometallurgy**. 77:29-33.

79 – Ku, Y., Wu, M.H., Shen, Y.S. (2002). Mercury removal from aqueous solutions by zinc cementation. **Waste Management**. 22:721:726.

80 – Dreher, T.M., Nelson, A., Demopoulos, G.P., Filippou, D. (2001). The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. **Hydrometallurgy**.60:105-116.

81 – Bøckman, O., Østvold, T. (2000). Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. **Hydrometallurgy**.54:65-78.

82 – Reis, M.T.A., Carvalho, J.M.R. (1994). Recovery of heavy metals by a combination of two processes: cementation and liquid membrane permeation. **Minerals Engineering**. 7:1301-1311.

83 – Makhloufi, L., Saidani, B., Cachet, C., Wiart, R. (1998). Cementation of Ni ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc. **Electrochimica Acta**, vol. 43, Nos 21-22, p.3159-3164.

84 – Cox, M. (1992). Solvent extraction in hydrometallurgy. In: Rydberg, J., Musikas, C., Choppin, G.R. (Eds.), Principles and Practices of Solvent Extraction. Marcel Dekker Inc., New York, 1992, pp. 357-412.

85 – Kongolo, K. Mwema, M.D., Banza, A.N., Gock, E. (2000). Cobalt and zinc recovery from copper sulphate solution by solvent extraction. **Minerals Engineering**, 16:1371-1374 (2003).

86 – Cheng Y.C. Purification of synthetic laterite leach solution by solvent extraction using D2EHPA. **Hydrometallurgy**, 56:369-386.

87 – Reddy, B.R., Sarma, P.V.R.B. (2001). Transfer of nickel from sodium sulphate solutions to the spent electrolyte through solvent extraction and stripping. **Hydrometallurgy**, 60:123-128.

- 88 – Sarma, P.V.R.B., Reddy, B.R. (2002). Liquid-liquid extraction of nickel at macro-level concentration from sulphate/chloride solutions using phosphoric acid based extractants. **Minerals Engineering**, 15:461-464.
- 89 – Cerpa, A., Alguacil, F.J. (2004). Separation of cobalt and nickel from acidic sulfate solutions using mixtures of di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DP-8R) and hydroxyoxime (ACORGA M5640). **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 79:455-460.
- 90 – Alguacil, F.J. (2002). Solvent Extraction with DP-8R/LIX 860 mixtures for the selective separation of cobalt and nickel. **Revista de Metalurgia**, 38:205-209.
- 91 – de Juan, D., Meseguer, V., Lozano, L.J. (1998). Chromium extraction with organic solvents. Part 1. Extraction with DEHPA. **Revista de Metalurgia**, 34:253-260.
- 92 – Tanaka, M., Kobayashi, M., Seki, T. (2002). Recovery of nickel from spent electroless nickel plating baths by solvent extraction. In: Sole, K.C., Cole, P.M., Preston, J.S., Robinson, D.J. (Eds.), Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2002, vol. 2, 17-21 March 2002, Cape Town, South Africa, Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd., pp. 787-792.
- 93 – Sole, K.C. (2003). Solvent extraction and ion exchange. In: Dreisinger, D. (Organizer), Proceedings of the International Symposium on Hydrometallurgy HYDRO 2003, 22-24 August 2003, Vancouver, Canada, 28 pp.
- 94 – Rickelton, W.A., Nucciarone, D. (1997). The treatment of cobalt/nickel solutions using CYANEX<sup>®</sup> extractants. In: Cooper, W.C. and Mihaylov, I. (Eds.), Hydrometallurgy and Refining of Nickel and Cobalt. Proceedings of the Nickel-Cobalt 97 International Symposium – vol.I, August 17-20, 1997, Sudbury, Ontario, Canada, pp.275-292.
- 95 – Lanagan, M.D., Ibane, D.C. (2003). The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex 272. **Minerals Engineering**, 16:237-245.
- 96 – Rickelton, W.A., Flett, D.S., West, D.W. (1984). Cobalt-nickel separation by solvent extraction with bis(2,4,4-trimethylpentyl) phosphinic acid. **Solvent Extraction and Ion Exchange** 2 (6): 815-838.
- 97 – Reddy, B.R., Sarma, P.V.R.B. (2001). Separation and recovery of cobalt and nickel from sulfate solutions of Indian Ocean nodules using Cyanex 272. **Minerals and Metallurgical Processing**, 18:172-176.

- 98 – Nucciarone, D., Jakovljevic, B., Fir Medeiros, B.A., Hillhouse, J., DePalo, M. (2002). Extraction of selected metal cations with the alkylarylphosphinic acid: 2,4,4-trimethylpentylphenylphosphinic acid. In: Sole, K.C., Cole, P.M., Preston, J.S., Robinson, D.J. (Eds.), Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2002, vol. 1, 17-21 March 2002, Cape Town, South Africa, Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd., pp. 402-407.
- 99 – Liranza, E.G., Daudinot, A.M., Martínez, R.V., Bázquez, B.R. (2002). Separation of cobalt and nickel by solvent extraction from sulfate liquors obtained by acid leaching of a product from the Caron process. In: Sole, K.C., Cole, P.M., Preston, J.S., Robinson, D.J. (Eds.), Proceedings of the International Solvent Extraction Conference ISEC 2002, vol. 2, 17-21 March 2002, Cape Town, South Africa, Chris van Rensburg Publications (Pty) Ltd., pp. 952-957.
- 100 – Mihaylov, I. (2003). Solvent extractants for nickel and cobalt: new opportunities in aqueous processing. **JOM**, 55(7): 38-42.
- 101 – Brunauer, S., Emmet, P.H., Teller, E. (1938). Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal American Chemical Society** 60:309-319.
- 102 – Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Instituto dos Resíduos. (2001). Plano Estratégico de Gestão de Resíduos Industriais (PESGRI). MAOT. Lisboa.
- 103 – Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. (2003). Inventário Nacional de Resíduos Industriais (INRI).
- 104 – Norton, F.H. (1968). Refractories. McGraw-Hill, New York.
- 105 – Soil and waste pH. (1995). U.S. EPA method 9045 C, revision 3, January 1995.
- 106 – NP-1458 (1977). Norma Portuguesa para peneiros para ensaio: redes metálicas e chapas metálicas perfuradas, aberturas nominais. DGQ – Repartição de Normalização. Lisboa.
- 107 – Kabata-Pendias, A., Pendias, H. (1987). Trace elements in soils and plants. Boca Raton: CRR Press, 315 pp.
- 108 – Bingöl, D., Canbazoglu, M., Aydogan, S. (2004). Dissolution kinetics of malachite in ammonia/ammonium carbonate leaching. **Hydrometallurgy**, 76:55-62.



- 109 – Chang, C.J., Liu, J.C. (1998). Feasibility of copper leaching industrial sludge using ammonia solutions. **J. Hazardous Mat.**, 58: 121-132.
- 110 – Gong, Y.J., Chen, J.Y. (1993). Kinetics of conversion of galena into lead carbonate in ammonium carbonate solution in the presence of cupric ion. **Hydrometallurgy**, 33:177-195.
- 111 – Jandová, J., Pedlík, M. (1994). Leaching behaviour of iron-nickel alloys in ammoniacal solution. **Hydrometallurgy**, 35:123-128.
- 112 – Jackson, E. (1986). Hydrometallurgical extraction and reclamation. Ellis Horwood Limited, Halsted Press, uma divisão da John Wiley & Sons (Ed.). 266 pp.
- 113 – Jandová, J., Štefanová, T., Niemczková, R. (2000). Recovery from waste galvanic copper sludges. **Hydrometallurgy**, 57:77-84.
- 114 – Rubisov, D.H., Krowinkel, J.M., Papangelakis, V.G. (2000). Sulphuric acid pressure leaching of laterites – universal kinetics of nickel dissolution for limonites and limonitic/saprolitic blends. **Hydrometallurgy**, 58:1-11.
- 115 – Nogueira, C.A., Margarido, F. (2004). Leaching behaviour of electrode materials of spent nickel-cadmium batteries in sulphuric acid media. **Hydrometallurgy**, 72:111-118.
- 116 – Antonijević, M.M., Bogdanovic, G.D. (2004). Investigation of the leaching of chalcopyritic ore in acidic solutions. **Hydrometallurgy** 73:245–256.
- 117 – Bredenhann, R. Van Vuuren, C.P.J. (1999). The leaching behaviour of a nickel concentrate in an oxidative sulphuric acid solution. **Minerals Engineering** 12: 687-692.
- 118 – Burkin, A.R. **The Chemistry of Hydrometallurgical Process**. E&F Spon, London.1966, pp.157.
- 119 APHA, Standard Methods for Examination of water and Wastewater, APHA-AWWA-WEF, 20th ed., 1998.
- 120 – Kuntiyi, O.I., Znak, Z.O., Dyug, I.V. (2003). Contact deposition of copper powders onto zinc in  $H_2SO_4-CuSO_4$  and  $H_2SO_4-CuSO_4-ZnSO_4$  solutions and their morphology. **Russian Journal of Applied Chemistry** 76 (12): 1942-1945.
- 121 – Motteram, G., Ryan, M., Berezowsky, R., Raudsepp, R., (1996). Murrin Murrin nickel/cobalt project – project development overview, in ALTA Nickel/Cobalt Pressure Leaching and Hydrometallurgy Forum. ALTA Metallurgical Services, Blackburn South, Australia.

- 122 – Burger, P.A., (1996). The Bulong, Western Australia, Ni/Co laterite deposits – a case history, in Nickel 96 Mineral to Market. Grimsey, E.J. & Neuss, I. (eds.). The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp.37-41.
- 123 – Chong, T.H., Sheikholeslami, R. (2001). Thermodynamics and kinetics for mixed calcium carbonate and calcium sulfate precipitation. **Chemical Engineering Science**. 56:5391-5400.
- 124 – Wirojanagud, W., Tantemsapya, N., Tantriratna, P. (2004). Precipitation of heavy metals by lime mud waste of pulp and paper mill. **Songklanakarian J.Sci.Technol**. 26:(1) 46-53.
- 125 – Sulfato de níquel. Acedido em 21 de Dezembro de 2005 em: <http://www.chinachemnet.com/yixin/produe14.htm>.
- 126 – Sulfato de zinco. Acedido em 11 de Junho de 2005 em: <http://www.the-innovation-group.com/ChemProfiles/Zinc%20Sulfate.htm>.
- 127 – Sulfato de zinco. Acedido em 21 de Novembro de 2005 em: <http://www.cahe.nmsu.edu/employee/cca/docs/applications.pdf>.
- 128 – Sulfato de zinco. Acedido em 21 de Novembro de 2005 em: [http://web.missouri.edu/~soilwww/webpub05/micro2\\_2004.htm](http://web.missouri.edu/~soilwww/webpub05/micro2_2004.htm).
- 129 – Sulfato de zinco. Acedido em 21 de Novembro de 2005 em: <http://www.cattletoday.com/archive/2005/April/CT391.shtml>.
- 130 – Sulfato de zinco. Acedido em 11 de Dezembro de 2005 em: <http://www.oldbridgechem.com/docs/prodznso4.PDF>.
- 131 – Mextra Engenharia Extrativa de Metais Ltda. (2004). Acedido em 12 de Novembro de 2004 em [www.mextrametal.com.br](http://www.mextrametal.com.br).
- 132 – Segadães, A.M. **Refractários**. Fundação JJ Magalhães (Ed.). 1997, 249p.
- 133 – Milanez, K. W. (2003). **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Florianópolis, SC, 2003. Dissertação, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003. 75p.
- 134 – G. Costa, M. J. Ribeiro, T. Trindade, J. A. Labrincha, “Development of waste-based ceramic pigments”, XLV Congreso SECV, Sevilha, Novembro 2005, publicado no Boletim da Sociedade Espanhola de Cerâmica e Vidro.