

# Uso do processo de sulfatação para recuperação de metais em lodos provenientes da indústria galvânica

## RESUMO

Este artigo apresenta o estudo da recuperação de metais provenientes de lodos galvânicos (LG) gerados por indústrias de semi-jóias, através do processo conhecido como sulfatação seletiva. Os metais que foram alvos deste estudo são ouro e prata, devido a seu valor agregado, e os metais mais abundantes neste resíduo, como o cobre, níquel e zinco. A pirita, enxofre e sulfato ferroso foram usados como agentes sulfatantes. Os ensaios realizados para caracterização do lodo galvânico foram fluorescência de raios x, absorção atômica e o percentual de água livre. O lodo galvânico apresentou em sua composição um alto teor de cobre, aproximadamente 73% (base seca), enquanto ouro e prata apresentaram respectivamente 0,017% e 0,1% em base seca. Após a caracterização, o LG foi misturado aos agentes sulfatantes e levado ao forno, por 90 minutos e temperatura de 550°C, para avaliação de qual agente sulfatante e qual proporção LG/agente sulfatante apresenta melhores resultados na recuperação dos metais em solução. Após a etapa do forno, o resíduo foi solubilizado com água por 15 min. A configuração que apresentou os melhores resultados, no que diz respeito à recuperação de metais em solução, foi 1/ 0,4 LG/ enxofre, com aproximadamente 70% de recuperação de prata, 70% de recuperação de cobre e de zinco e 50% de níquel. O ouro não pode ser recuperado através deste processo sendo necessária sua lixiviação com agentes mais específicos como cianeto e tiosulfato.

**PALAVRAS-CHAVE:** Sulfatação, lodo galvânico, pirometalurgia, hidrometalurgia.

## ABSTRACT

This article presents the study of metal recovery from galvanic sludge (LG) generated by semi-jewelry industries, through the process known as selective sulfation. The metals that were targets of this study are gold and silver due to its value, and the most abundant metals in the waste, such as copper, nickel and zinc. The pyrite, sulfur and iron sulfate were used as sulphating agents. Tests conducted to characterize the galvanic sludge were x-ray fluorescence, atomic absorption and percentage of free water. The galvanic sludge in its composition showed a high content of copper, approximately 73% (dry basis), while gold and silver were respectively 0.017% and 0.1% on dry basis. After characterization, the LG was mixed with sulphating agents and taken to the oven for 90 minutes at temperature of 550 ° C, to assess which sulphating agent and what proportion LG / sulphating agent shows better results in the recovery of metals in solution. After the stage of the oven, the residue was dissolved in water for 15 min. The configuration that produced the best results as regards the recovery of metals in solution was 1 / 0.4 LG / sulfur, with approximately 70% recovery of silver, 70% recovery of copper and zinc and 50% nickel. Gold can not be recovered through this process and had to be more specific leaching agents such as cyanide and thiosulfate.

**KEYWORDS:** Sulfation, galvanic sludge, pyrometallurgy, hydrometallurgy.

**Fábio Augusto Dornelles do Amaral**

Doutorando de Engenharia dos materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre, RS, Brasil.

**Andréa Moura Bernardes**

Professora e Doutora do Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) – Porto Alegre, RS, Brasil.

## INTRODUÇÃO

A atividade galvanotécnica industrial é um dos setores mais críticos no que diz respeito à emissão de poluentes no meio ambiente, tanto no aspecto de grandes volumes de descartes como também pelas suas características químicas, prejudiciais ao meio ambiente e aos seres humanos se descartados inadequadamente.

Nos processos de galvanoplastia, são gerados diferentes tipos de resíduos, dos quais o lodo galvânico representa a maior parte. Considerando-se que esse lodo é classificado como resíduo perigoso, que as áreas disponíveis para deposição de resíduos perigosos são cada vez menores, que os recursos naturais estão cada vez mais escassos e os altos custos dos tratamentos disponíveis, procurar alternativas de minimização de resíduos com descarga zero ao meio ambiente e reciclagem de água e produtos químicos é uma questão muito importante e atual, pois o LG continua sendo gerado e se torna necessário encontrar formas de redução deste passivo ambiental (Bernardes et al, 2000).

Durante o tratamento convencional ou físico-químico dos efluentes líquidos é quando ocorre a geração do lodo galvânico (LG). Na composição do lodo galvânico estão presentes compostos químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de galvanoplastia em questão (alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, níquel e zinco). Carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio costumam estar presentes quando a neutralização é realizada com CaO.

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

trabalhos de Tenório et al (2003), Espinosa et al (2000) e Marques (2000).

O tratamento de resíduos industriais para recuperação ou separação de quantidades relevantes de metais valiosos e/ou tóxicos é de grande importância para o setor industrial, tendo em vista os valores econômicos e ambientais agregados a tal prática. Existem várias possibilidades de tratamentos disponíveis para reciclar os metais contidos nestes resíduos, podendo ser divididos em três grupos: processos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos e processos mistos, combinando as duas alternativas iniciais.

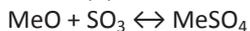
Segundo Bernardes et al. (2000), considerando-se o grande conteúdo de água do lodo (65-70%) existe a possibilidade de recuperar os materiais presentes através de processos hidrometalúrgicos, evitando-se, assim, custos de secagem. Entretanto para separar metais por processos hidrometalúrgicos, com a seletividade adequada, necessita-se de muitas etapas de processo, além da possibilidade de geração de novos lodos/efluentes, tornando-os antieconômicos para lodos mistos. Existem vários exemplos de tratamentos hidrometalúrgicos, como os reportados por Van Andersale (1953), Chmielewski; Urbanski e Migdal (1997), Burkin (2001), Veglio et al(2003) e Rajcevic (1990). O governo Alemão, em conjunto com o órgão da ONU responsável pelo crescimento industrial (UNIDO), desenvolveram um documento técnico apresentando dois processos hidrometalúrgicos para tratamento de lodos contendo metais, nomeados como "MAR" (metal acid recovery) e Goldschmidt (UNIDO, 1993). Estes processos usam diversas etapas de lixiviação e separação por filtração, ou através de técnicas mais complexas para recuperação dos metais. O objetivo do processo MAR é separar metais não ferrosos de metais como Ferro e Cromo em lodos provenientes de processo de neutralização. O processo Goldschmidt apresenta maior complexidade e também maior investimento em equipamentos, como autoclaves para

lixiviação sob pressão. Estes dois processos foram testados apenas em escala de bancada e plantas piloto. A falta de eficiência econômica e efetividade operacional destes processos não possibilitaram sua comercialização.

Por outro lado, processos pirometalúrgicos são menos restritivos e têm sido mais utilizados. Já estão sendo praticados, em escala piloto ou industrial, processos de fundição de lodos em fornos elétricos, rotatórios, a plasma, entre outros. O objetivo é inertizar e reciclar metais que volatilizam em temperaturas mais baixas, como o zinco, ou a produção de ligas por redução dos óxidos em atmosfera redutora. O grande fator restritivo reside no fato de que a composição química das ligas formadas pode resultar em um produto sem valor no mercado (ex: liga ferrosa com alto teor de cobre), devido à mistura de metais na composição do lodo galvânico. Os pontos negativos dos processos pirometalúrgicos estão principalmente relacionados com os custos envolvidos nas instalações, custos energéticos e a necessidade do tratamento das emissões gasosas.

Há ainda uma terceira opção, que consiste em usar processos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos associados e que é o objetivo deste trabalho. Uma das alternativas de processo híbrido é o "Nickelhütte Aue", que se destina ao tratamento de lodo galvânico com elevados percentuais de metais como cobre, cobalto e níquel, descritos em trabalhos de Jandova et al (2000), Stenzel e Carlub (2000), Arslan (2002), Althudogan et al (1997) e Tümen e Bailey (1990). O Lodo é introduzido junto com a pirita em um forno, com atmosfera oxidante, para oxidar a pirita, quando esta libera enxofre, em forma de dióxido de enxofre, transformando a atmosfera do forno em redutora. Os óxidos e hidróxidos dos metais de interesse reagem então com o enxofre, transformando-se em sulfetos metálicos. Em temperaturas inferiores a 1000 °C e superiores a 500 °C, a reação com o sulfeto de ferro pode levar a formação de sulfatos metálicos dos

metais presentes, altamente solúveis em água, com exceção do sulfato de chumbo. A reação em questão, responsável pela extração dos metais em forma de sulfato é apresentada abaixo (1):



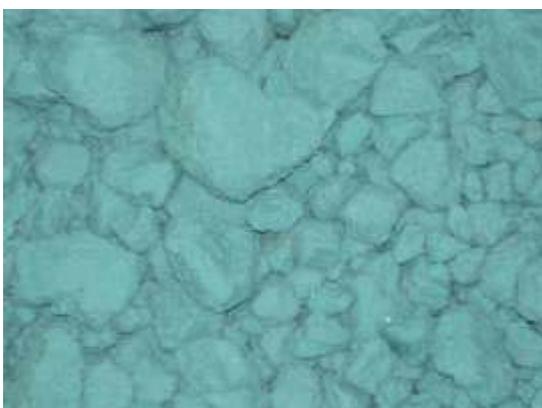
Rossini (2006) utilizou a pirita como agente sulfatante. Os resultados obtidos demonstraram que a proporção entre o lodo galvânico/pirita mais efetiva na remoção dos metais foi de 1/0,4. A temperatura ótima foi de 550 °C e 90 minutos na etapa

pirometalúrgica e posterior solubilização com água destilada e deionizada durante 15 min. Os melhores resultados de extração de metais foram de 60 % de zinco, 49 % de níquel e 50 % de cobre.

Este trabalho utiliza o mesmo método e os parâmetros usados por Rossini (2006) para recuperação dos metais, mas compara três diferentes fontes de dióxido de enxofre, a pirita, enxofre puro e sulfato ferroso, buscando identificar qual obtém os melhores resultados.

## MATERIAIS E MÉTODO

Primeiramente, foram coletados e armazenados duas amostras de lodo galvânico, provenientes de indústrias de semi-jóias da cidade de Guaporé-RS, supostamente com composições diferentes. Para melhor identificação, foram nomeados como LG 1, de coloração azul, enquanto o LG 2 com coloração verde.



a



b

Figura 1 – Tipos de lodos galvânicos usados neste trabalho: 1.a) LG 1 e 1.b) LG 2.

Os ensaios realizados para caracterização foram fluorescência de raios x, absorção atômica e o percentual de água livre.

Para a realização destes ensaios, o LG foi levado a uma estufa por 24 horas a 110°C para retirada da umidade, com exceção do percentual de água livre, em que foi usado o LG em seu estado bruto. A seguir foi realizada uma moagem manual para uniformizar a granulometria do material.

Após a caracterização dos materiais a serem utilizados, foi realizado o processo de sulfatação. A figura 2 apresenta um fluxograma dos

procedimentos desenvolvidos neste trabalho.

No processo pirometalúrgico, a quantidade de LG utilizado foi de 3 gramas, enquanto a quantidade de agente sulfatante foi variada entre 0,6 a 1,6 gramas, com a finalidade de avaliar qual a proporção apresenta melhores resultados para a recuperação dos metais. Foram utilizados três materiais diferentes como fontes de SO<sub>2</sub>(agente sulfatante) para o sistema: pirita, o sulfato ferroso e o enxofre. Estes três materiais serão analisados com a finalidade de descobrir qual destes apresenta melhores resultados. A temperatura do forno utilizada foi de

550 °C e 90 minutos na etapa pirometalúrgica.

Finalizado o tempo de reação, as amostras foram resfriadas, fora do forno, até a temperatura ambiente.

Na etapa hidrometalúrgica, as amostras, previamente resfriadas, foram submetidas à solubilização com água destilada e deionizada. A polpa formada foi agitada magneticamente por 15 minutos, com agitação entre 100 a 150 rpm e posteriormente filtrada com sucessivas lavagens. As amostras foram então acondicionadas em recipientes de 100 mL para a realização das análises de absorção atômica.

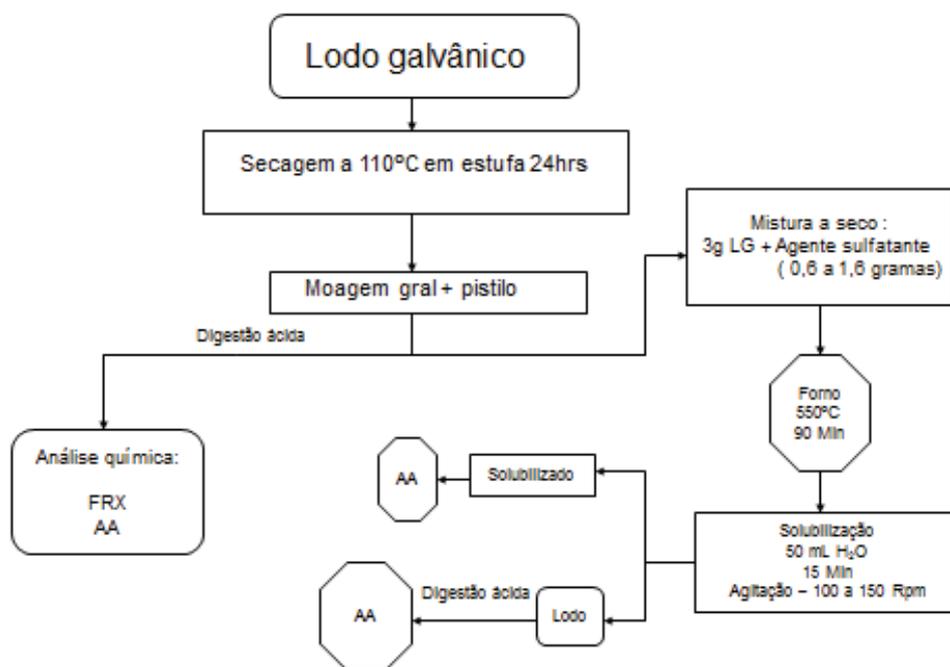


Figura 2 – Fluxograma do processo de sulfatação seletiva.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para o procedimento de aferição do percentual de água livre do lodo galvânico, três amostras de um grama dos dois tipos de lodo seco foram analisadas (tabela 1). Os valores percentuais de água livre obtida podem ser considerados elevados em relação aos resultados usuais para esta técnica de remoção de umidade, geralmente entre 50 e 70%, sendo que nos procedimentos alguns elementos além da água podem ter sido consumidos. Na tabela 2 estão relacionados os valores obtidos através da técnica de fluorescência de raios x. A análise de

FRX é semi-quantitativa e os resultados, apresentados na tabela acima, são normalizados para que a soma dos elementos analisados resulte em 100%. Podemos observar através dos resultados obtidos que existe pequena diferença na composição dos dois LG, mas ambos contêm grande quantidade de cobre e zinco, além de pequena quantidade de ferro e cromo, contaminantes perigosos para a recuperação dos metais.

A tabela 3 apresenta os resultados da caracterização dos dois tipos de LG e do rejeito piritoso por absorção atômica. Os resultados confirmam a grande quantidade de

cobre contido nas amostras do LG e os outros valores dos metais se mostraram coerentes com os obtidos por fluorescência de raios x. As concentrações de ouro e prata presentes na amostra representam uma grande quantidade, se for considerado o volume semanal gerado do resíduo. A concentração de Fe, Ca e Cr, considerados contaminantes para o processo, são baixas, o que facilita a obtenção de melhores resultados.

Tabela 1 - % de água livre

	LG I	LGII
%	85,73	84,16

Tabela 2 – resultados das análises de fluorescência de raios x (%).

Parâmetro	LG 1 (Azul)	LG 2 (Verde)
Cu	86.2579	79.9044
Zn	7.3954	16.6287
Ni	0.8645	2.9718
Fe	0.8144	1.5123
Sn	0.6432	0.7367
Ca	0.5124	0.1956
Cr	0.2031	0.4356
Pb	0.1781	0.2035
K	0.1310	0.1586
Se	0.0637	0.0545
Mn	0.0310	0.0324
Co	0.0255	0.0239
V	ND	0.0216
Au	ND	ND
Ag	ND	ND

ND: Não detectado.

Tabela 3 – resultados das análises de absorção atômica (%).

Parâmetro	LG 1 (Azul)	LG 2 (Verde)	RP
Cu	73,9673	68,967	0,2572
Zn	15,014	6,7433	1,96
Ni	0,7490	1,722	-
Fé	0,5342	1,399	54,28
Sn	0,6608	0,7151	-
Ca	0,168	0,2347	4,37
Cr	0,2579	0,6904	0,2308
Pb	0,1380	0,242	0,3631
Si	0,668	1,228	-
Mg	0,0363	0,0979	0,4553
Mn	0,012	0,0244	1,003
Au	0,017	0,012	-
Ag	0,1	0,09	-
Al	1,92	1,4088	-

ND: Não detectado.

A seguir serão apresentados os resultados referentes à recuperação dos metais em solução após a realização dos ensaios de sulfatação.

As figuras 3 e 4 mostram os valores de prata recuperados em solução após a etapa hidrometalúrgica

do processo de sulfatação. Os resultados demonstram que o enxofre foi o agente sulfatante mais eficiente do que os outros e que a concentração de 1,2 gramas obteve a maior recuperação de prata na solução nos dois tipos de lodo, com

aproximadamente 70% de extração. Após 1,2 g dos três agentes sulfatantes, a extração de prata se manteve estável, sendo desnecessário adicionar mais sulfatantes pois não ocorrerá uma recuperação maior na solução.

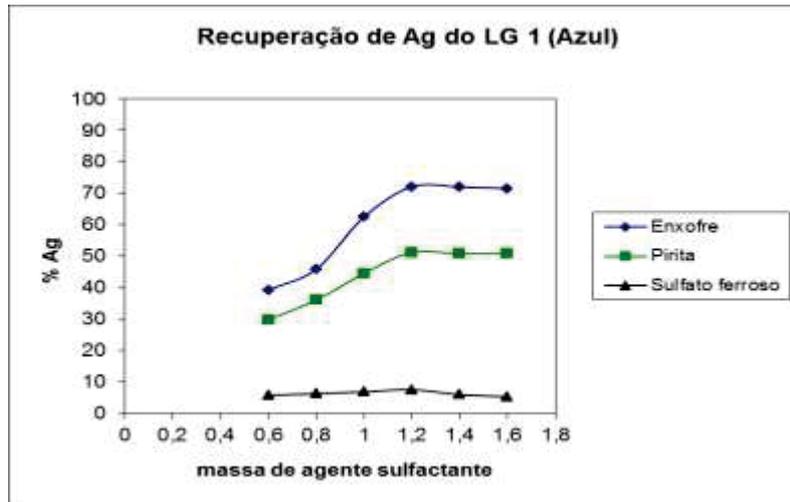


Figura 3 – % de prata recuperado em solução no LG 1.

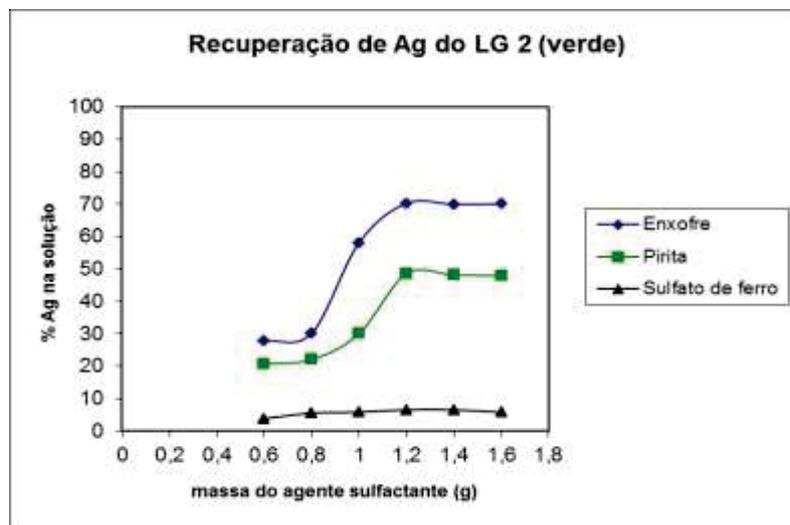


Figura 4 – % de prata recuperado em solução no LG2.

As figuras 5 e 6 apresentam os gráficos de porcentagem de cobre recuperados nos dois tipos de LG estudados. A quantidade máxima de cobre extraída foi de aproximadamente 70% no LG verde, enquanto no lodo

azul a recuperação do metal foi de 60% aproximadamente. Observa-se que o enxofre foi o agente sulfatante mais efetivo, sendo que na concentração de 1,2 gramas de enxofre para 3 gramas de LG foram obtidos os melhores

resultados. A recuperação de cobre demonstrou ser constante durante toda variação do agente sulfatante. Após 90 minutos de forno não foi observado mais aumento na extração deste metal.

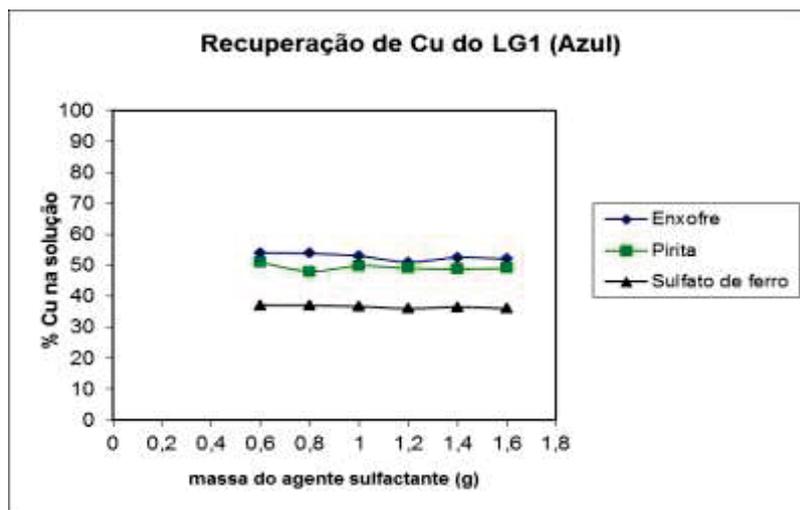


Figura 5 – % de cobre recuperado em solução no LG 1.

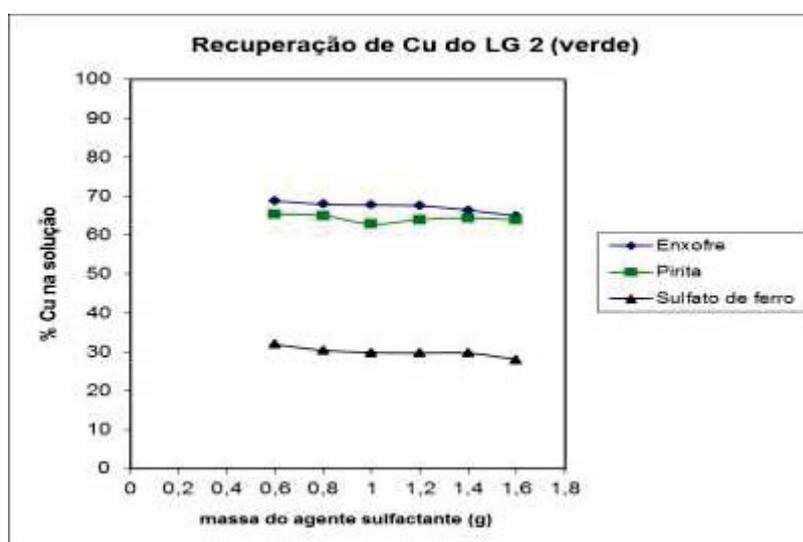


Figura 6 – % de cobre recuperado em solução no LG 2.

Os resultados referentes a extração de níquel nos lodos galvânicos analisados estão nas figuras 7 e 8. Pode-se observar que a extração de zinco tem aumento até 1,2g do agente sulfatante e após não se nota aumento de extração. A pirita e o enxofre apresentaram resultados semelhantes de zinco.

na recuperação do metal em solução, enquanto o sulfato ferroso obteve resultados inferiores.

No que se refere a extração de zinco nas amostras de LG em que se realizaram os ensaios de sulfatação, observa-se que o enxofre apresentou um resultado bem superior as outras

fontes de sulfato, sendo que, na concentração de 1,2 gramas foi obtido o melhor resultado, 64% de extração no LG1 e 70% de extração no LG 2. As figuras 9 e 10 apresentam os valores de recuperação

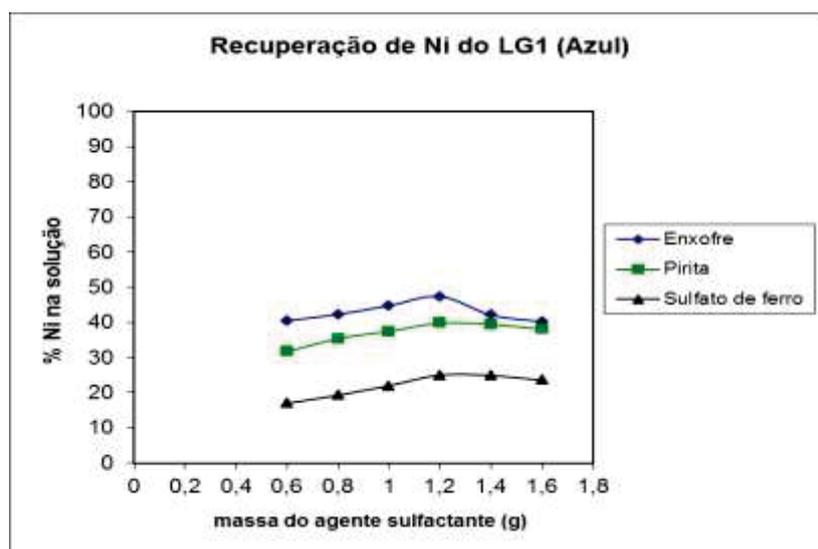


Figura 7 – % de níquel recuperado em solução no LG 1.

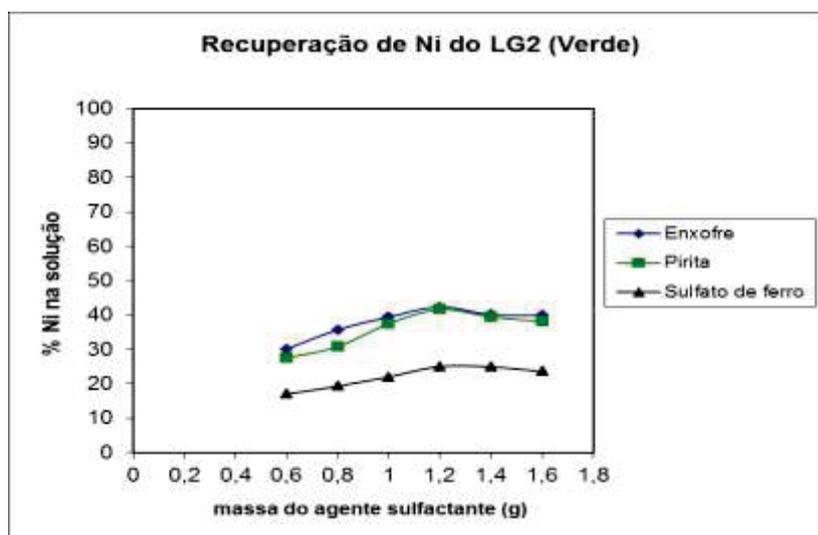


Figura 8 – % de níquel recuperado em solução no LG 8.

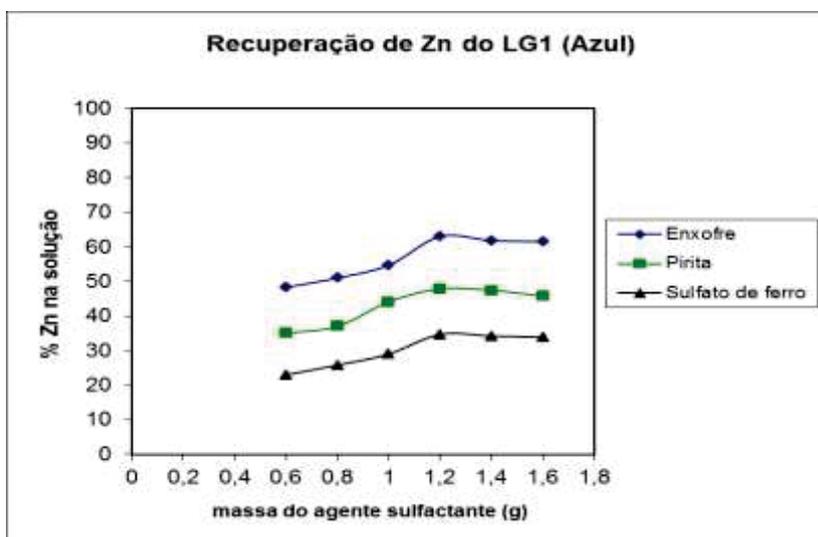


Figura 9 – % de zinco recuperado em solução no LG 1.

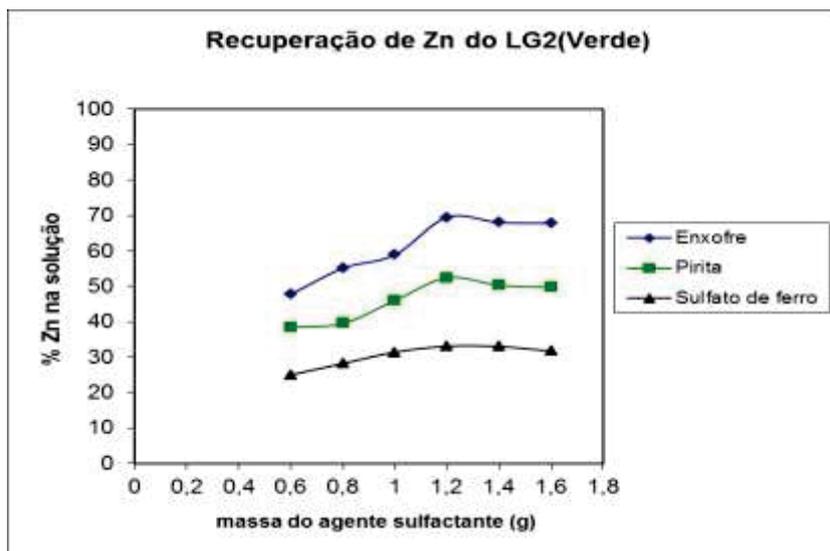


Figura 10 – % de zinco recuperado em solução no LG 2.

Os resultados referentes ao ouro demonstram que este metal não consegue formar sulfato através da solubilização com água, como se

observa no diagrama da figura 11, onde se nota que o ouro não forma sulfato em solubilização com água. Para extração do ouro é necessário

utilização de reagentes mais efetivos como o cianeto ou tiosulfato.

$$A_{Au^{+}} [TO_T] = 400mM$$

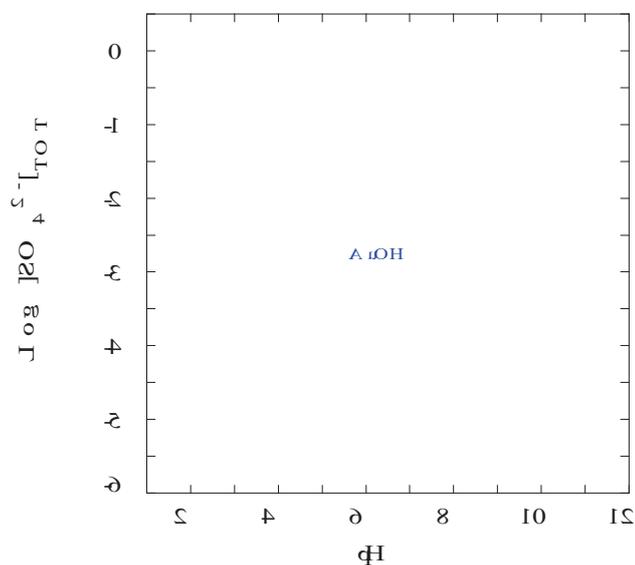


Figura 11 – Diagrama do ouro em solubilização em água.

O cromo e ferro não foram extraídos pelo processo, permanecendo no resíduo, enquanto o cálcio, apesar de ter sido solubilizado, podendo atuar como um entrave na extração de metais, esta em pequena concentração,

não afetando os resultados do procedimento.

Na tabela 4 estão representados os valores em percentual dos metais presentes no lodo seco gerado, após todo processo de sulfatação, tendo como agente

sulfatante o enxofre, que obteve os melhores resultados. Observa-se que o ouro não foi extraído do resíduo, enquanto os outros metais tiveram resultados mais expressivos, principalmente a prata.

Tabela 4 – % de metais contida no lodo após a sulfatação com enxofre.

	LG I (1,2g S)	LG I(1,4g S)	LG II(1,2g S)	LG II(1,4 S)
Au	100	100	100	100
Ag	28	28	30	29
Cu	49	47,5	32,5	33,6
Zn	37	38	30,5	32
Ni	51,6	57,9	58,7	60

## CONCLUSÃO

Os resultados demonstram que, apesar de apenas para a prata ter sido obtida uma extração maior que 70%, sendo utilizado como agente sulfatante o enxofre na proporção 1/0,4 (LG/S), o processo de sulfatação seletiva demonstrou um bom potencial para recuperação de metais provenientes da indústria de semi-jóias, devido a baixa concentração de contaminantes e grande concentração dos metais alvo.

O ouro foi o único elemento em que não foi obtida extração, devido ao fato de não ser possível solubiliza-lo em água, sendo necessária sua lixiviação com agentes mais efetivos, como cianeto ou tiosulfato.

No que diz respeito ao processo, as melhores condições foram obtidas com a proporção de 1:0,4 LG/ agente sulfatante, com 550°C de temperatura de forno durante 90 minutos.

Com estas condições, os melhores resultados obtidos de extração de metais foram 73% de prata, 67% de cobre, 70% de zinco e 49% de níquel.

### Agradecimento

*Os autores agradecem ao fundamental suporte financeiro do CNPQ para a realização deste trabalho.*

## REFERÊNCIAS

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

Althudogan, H.S e Tumen, F. Metal recovery from copper converter slag bay roasting with ferric sulfate. *Hidrometallurgy* 44, 261-267. 1997.

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

Bernardes, A. M; Níquel, C. L. V; Schianetz, K; Soares, M. R. K; Santos, M.K e Schneider, V. E. Manual de orientações básicas para minimização de efluentes e resíduos da indústria galvânica. SENAI, 62p. 2000.

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

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

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

Jandova, J; Stefanová, T. E; Niemczykova, R; Recovery of Cu concentrates from waste galvanic copper sludges. *Hidrometallurgy* 57, 77-84. 2000.

Labrincha, J.A. et al. Effect of experimental variables on the inertization of galvanic sludges in clay-

based ceramics. *Journal of hazardous materials.*, n. 106B, p 139-147, 2004.

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

Rajcevic, H.P. A hydrometallurgical process for the treatment of industrial wastes, *Plant. Surf. Finish.* 1990) 22-25.

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

Stenzel, R; Carlub, V. The new smelting plant of Nickelhütte Aue GmbH, *ERZMETALL* 53 (2000) 2.

Tenório, J.A.S; Espinoza, D.C.R; Ract, G.P. Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker. *Wastes managment*, n.23, p. 281-285, 2003.

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

UNIDO, How to start manufacturing industries: Recovery of metals from metal sludges. 1993.

Van Andersale, D.G., *Hydrometallurgy of base metals*. McGraw-Hill, 1953. Veglio, F; Quaresima, R; Fornari, P et al.,

Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning, waste manage, 23 (3) (2003) 245-252.