

III-104 - CARACTERIZAÇÃO DE UMA ESCÓRIA DE FUNDIÇÃO DE COBRE VISANDO A SUA RECUPERAÇÃO

Luizane Ramos dos Santos⁽¹⁾

Engenheira Mecânica pela Universidade Federal do Pampa de Alegrete – RS. Mestranda em Ciência e Tecnologia dos Materiais pela UFRGS (PPGE3M) Porto Alegre –RS.

Hugo Marcelo Veit⁽¹⁾

Possui graduação em Engenharia Metalúrgica pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Professor da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Andrea Moura Bernardes⁽¹⁾

Engenheira Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Doutorado em Engenharia de Materiais - Technische Universität Berlin na Alemanha. Professora da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Endereço⁽¹⁾: Av. Bento Gonçalves, 9500 - Setor 4, Prédio 74, sala 107, Agronomia- Porto Alegre, RS – CEP 90501-970 – Brasil - Telefone: (51) 33089432

email:luizane001@gmail.com

RESUMO

A produção de cobre proveniente do beneficiamento secundário atingiu em 2014 cerca de 9% da produção nacional, e engloba a produção de cobre a partir de sucata. Diversos estudos visam a recuperação de cobre e outros metais de interesse da escória de fundição, tanto primária quanto secundária, do cobre. As escórias primárias possuem teores de cobre entre 0,5 e 2%, enquanto que no processo secundário, o volume de escória gerada é menor, porém o teor de cobre nesse tipo de escória é potencialmente maior. Nesse trabalho escórias de cobre provenientes da fundição de sucata foram analisadas para caracterização química, mineralógica e para ensaio de toxicidade. Além da caracterização, e com base em estudos semelhantes, escolheu-se a hidrometalurgia como rota de extração do cobre. Foram testados três diferentes ensaios de lixiviação, utilizando ácido sulfúrico concentrado e em solução e ácido sulfúrico com adição de peróxido de hidrogênio. Os parâmetros analisados foram, a concentração de H₂SO₄ e H₂O₂, tempo de lixiviação e temperatura. A caracterização química e mineralogicamente indicou um teor de cobre de 23% na forma de cuprita (Cu₂O), coquelite (CuS) e na forma metálica. Quanto a toxicidade, segundo os procedimentos seguidos a partir da norma NBR 10.004 o resíduo é classificado como Classe I – Perigoso, devido ao teor de chumbo detectado no extrato lixiviado. Dos ensaios iniciais de lixiviação, a solução com 5% de ácido sulfúrico e adição de 1% de peróxido de hidrogênio foi a que mostrou maior eficiência na extração de cobre, chegando a 70% enquanto os demais parâmetros apresentam recuperação abaixo de 20%. Conclui-se que o resíduo representa um risco ao meio ambiente, assim como possui um teor de cobre maior que 10 vezes o encontrado atualmente nos minérios. Desta forma, a recuperação de cobre pode ser considerada economicamente viável assim como a lixiviação mostrou-se capaz de efetivar o processo de extração, sendo ainda necessário aprimorar as propriedades avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Escória, Recuperação de cobre, Lixiviação.

INTRODUÇÃO

A geração de resíduos sólidos industriais configura um problema ambiental que exige esforços para uma adequada destinação. Atualmente a gestão de resíduos sólidos é normatizada, havendo uma classificação determinando o gerenciamento de acordo com suas características de periculosidade. A norma ABNT NBR 10004 classifica os resíduos como: Classe I (perigosos), Classe II – A (não perigosos e não inertes) e Classe II – B (não perigosos e inertes), de acordo com a concentração de elementos que apresentem riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública (ABNT NBR 10.004, 2004)

Um processo com grande geração de resíduos é a produção de cobre, havendo diversos estudos nas últimas décadas, investigando rotas de recuperação de cobre e outros metais de interesse da escória, resíduo da

fundição. Essa escória, no caso da produção primária, possui teores de cobre entre 0,5 e 2% e o volume gerado chega a ser o dobro do metal refinado (SCHLESINGER et al., 2011)

Além da produção primária de cobre, existe uma produção significativa do metal a partir da sucata. A produção do metal secundário, só no Brasil em 2014 atingiu 23.600 toneladas de cobre secundário, representando cerca de 9% da produção nacional. Essa escória secundária apresenta, devido a sua grande geração, potencial para ser reciclado como fonte secundária de cobre (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL, 2016).

O cobre é um metal de valor elevado e grande importância para diversos setores industriais, em especial o setor elétrico e eletrônico, devido as suas propriedades como a excelente condutividade e resistência a corrosão. Porém, a obtenção do cobre a partir da mineração dispense de elevados recursos energéticos, grandes impactos ambientais, além das minas existentes apresentarem teores de cobre cada vez menores, sendo atualmente teores entre 1 e 2% consideráveis viáveis para a extração (SCHLESINGER et al., 2011).

Por outro lado, o processo de reciclagem do cobre permite a obtenção de um material com as mesmas propriedades do obtido pela extração primária, não envolvendo grande complexidade, podendo ser basicamente fundido e posteriormente refinado por meio de pirometalurgia ou eletrólise. Ainda dentro do processo de reciclagem, na etapa de fundição, existe a geração de resíduos, neste caso uma escória secundária com altos teores de cobre.

Na escória da produção secundária, estima-se que o teor de cobre seja alto, porque o insumo é basicamente cobre, havendo impurezas características da sucata, porém predominantemente tem-se o metal concentrado, o que torna esse resíduo muito atraente para recuperação de cobre.

A extração de metais a partir da escória de fundição possui diversos estudos utilizando a lixiviação a pressão atmosférica, com lixiviantes como ácidos, bases e sais. (Herreros et al., 1998, Banza et al., 2002; Altundogan e Tumen, 1997; Altundogan et al., 2004), também há estudos com uso de pressões elevadas na lixiviação oxidativa (Curlook et al., 2004; Baghalha et al., 2007; Li et al., 2008, 2009;). Banza et al (2002) estudou a recuperação de cobre a partir de uma escória de fundição primária, também utilizando ácido sulfúrico com peróxido de hidrogênio, obtendo uma recuperação de cerca de 95% de cobre. Abdel Basir et al. (1999) e Ahmed e Nayl (2016) avaliaram a recuperação de cobre a partir de escória de fundição de latão, com teores de cobre em média de 20%, utilizando lixiviação com os ácidos, sulfúrico, nítrico e clorídrico com peróxido de hidrogênio com recuperação de até 98% de Cu. Yang Zhang et al (2010) utilizaram ácido sulfúrico e cloreto de sódio para extrair cobre, zinco e cobalto de escórias de fundição primária de cobre (1,35%Cu) obtendo uma recuperação de 98, 97 e 89% respectivamente. Nadirov R. et al utilizando cloreto de amônio a 320°C extraiu 91.5, 89.7 e 88.9% de Zn, Cu e Fe respectivamente, com lixiviação em escórias de fundição primária de cobre.

Dentro desse contexto o presente trabalho trata da gestão/tratamento de um resíduo sólido (escória) proveniente da fundição secundária de cobre, através da sua caracterização e do estudo da lixiviação como técnica para a extração do cobre.

OBJETIVO

Esse trabalho visa caracterizar uma escória proveniente do processo de reciclagem da sucata de cobre, para avaliar o potencial de recuperação do mesmo. Como objetivos específicos têm-se:

- Caracterização química da escória;
- Caracterização mineralógica;
- Classificação do resíduo segundo a norma ABNT NBR 10.004
- Avaliação da viabilidade de recuperação por hidrometalurgia;
- Investigação de agentes lixiviantes para extração;

METODOLOGIA

A escória utilizada nesse trabalho é proveniente da fundição de sucata de cobre, utilizada na produção de pó eletrolítico de cobre. O resíduo é armazenado dentro do pátio da empresa, em grandes “bags” que correspondem a diferentes bateladas de fundição. Foram coletadas amostras de diferentes bags buscando reproduzir assim características randômicas do processo.

O fluxograma das etapas deste estudo da escória são mostras na Figura 1. Primeiramente as amostras foram cominuídas em um moinho de martelos e posteriormente em um moinho de facas. Para a análise mineralógica houve ainda a etapa de moagem manual, utilizando um almofariz e pistilo.

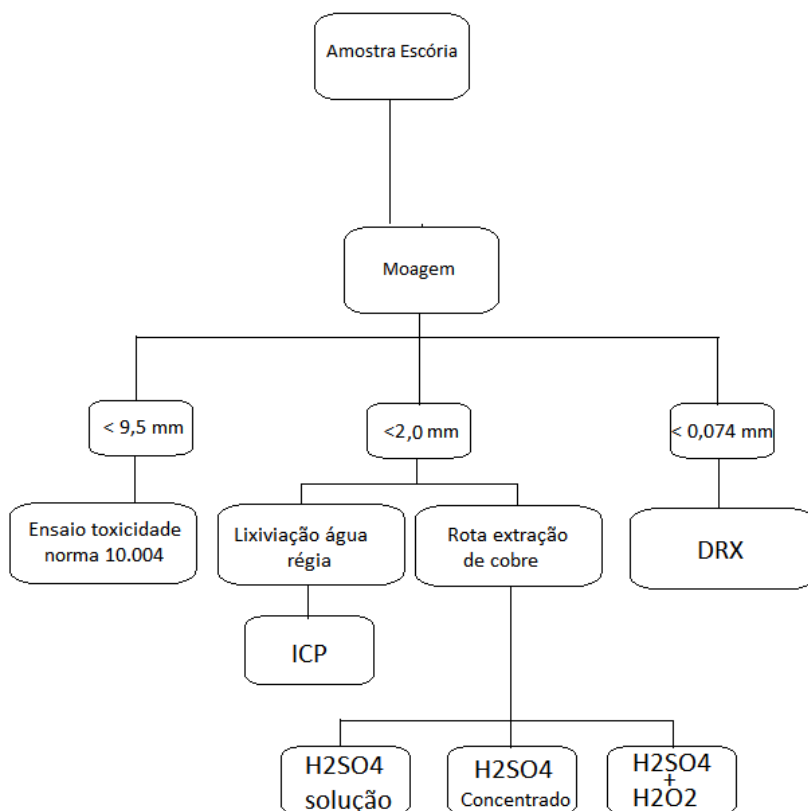


Figura 1- Fluxograma das etapas experimentais

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA

Para a análise química foram utilizadas amostras com granulometria < 2,0 mm previamente homogeneizada e quarteada. Uma alíquota de 10 g foi lixiviada com solução de 100 ml dos ácidos nítrico (p.a) e clorídrico (p.a) em uma relação de 1:3 respectivamente (água régia) durante 2 horas a 70°C. A solução foi filtrada e o extrato lixiviado foi encaminhado para análise por ICP-OES.

Para a análise mineralógica foi utilizada uma granulometria inferior a 0,074 mm (250 mesh), quarteada, homogeneizada e encaminhada para análise por difração de raio-x (DRX).

ENSAIO TOXICIDADE

A avaliação da periculosidade das amostras foi realizada seguindo os procedimentos descritos na norma ABNT NBR 10.004 que classifica os resíduos de acordo com seus riscos potenciais ao meio ambiente nas seguintes classes:

perigosos (Classe I) não-inertes (Classe II-A) e inertes (Classe II-B). Para a obtenção do extrato lixiviado foi utilizada a norma NBR 10.005. Os potenciais elementos tóxicos investigados foram: bário (Ba), cádmio (Cd), chumbo (Pb) e cromo (Cr). Na Figura 2 são mostrados o equipamento e a configuração do ensaio de periculosidade.



Figura 2- Montagem do ensaio de periculosidade

LIXIVIAÇÃO

Após a caracterização do material, iniciou-se as lixiviações visando a extração do cobre. O agente lixiviante escolhido foi o ácido sulfúrico (H_2SO_4 98% p.a.) isolado ou misturado com peróxido de hidrogênio (H_2O_2 3% p.a.) baseado em trabalhos relacionados a extração de cobre de escórias metálicas. As lixiviações foram realizadas utilizando um sistema de condensadores e aquecedores/agitadores magnéticos, conforme mostrado na Figura 3.



Figura 3- Montagem ensaio de lixiviação.

Os primeiros ensaios foram realizados utilizando apenas uma solução de ácido sulfúrico a baixas concentrações (5 – 30%), preparadas numa relação sólido líquido de 1:10, durante 120 minutos. Os parâmetros testados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na lixiviação com H₂SO₄ diluído

Amostra	Temperatura [°C]	Concentração H ₂ SO ₄ (% v.v.)
A1	25	5
A2		15
A3		30
A4	70	5
A5		15
A6		30

Posteriormente foi utilizado o ácido sulfúrico concentrado (p.a), preparados numa relação sólido líquido de 1:5. Os parâmetros avaliados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na lixiviação com H₂SO₄ concentrado.

Amostra	Temperatura [°C]	Tempo [min]
L1	70	120
L2		240
L3		360
L4	25	120
L5		240

Os últimos ensaios foram realizados com uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, preparados em relação sólido líquido de 1:10 a uma temperatura de 70°C. Os parâmetros avaliados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros utilizados na lixiviação com H₂SO₄ e H₂O₂

Amostra	Concentração		Tempo [Min]
	H ₂ SO ₄ [% v.v.]	H ₂ O ₂ [% v.v.]	
H1/H10	5	1	120/360
H2/H11	15	1	120/360
H3/H12	30	1	120/360
H4/H13	5	2	120/360
H5/H14	15	2	120/360
H6/H15	30	2	120/360
H7/H16	5	5	120/360
H8/H17	15	5	120/360
H9/H18	30	5	120/360

RESULTADOS E DISCUSSÃO

CLASSIFICAÇÃO DA PERICULOSIDADE

Na Tabela 4 constam os resultados da análise por espectrometria de absorção atômica do extrato obtido através da NBR 10005.

Tabela 4 – Resultados da análise de toxicidade

Parâmetro	Unidade	Resultados		LDM	Metodologia
		A	B		
Bário	mg/L	0,102	ND	0,023	EAA/ Chama óxido nitroso-acetileno
Cádmio	%	ND	ND	0,003	EAA/ Chama Ar – Acetileno
Chumbo	mg/L	1,65	1,92	0,042	EAA/ Chama Ar – Acetileno
Cromo	mg/L	ND	ND	0,009	EAA/ Chama Ar – Acetileno

LDM = limite de detecção máxima – ND = não detectado

No Anexo F da NBR 10.004 constam os limites de concentração máxima no extrato obtido pelo ensaio de lixiviação. Na Tabela 5 são mostrados os valores dos elementos avaliados na amostra.

Comparando as Tabelas 4 e 5, verifica-se que o extrato lixiviado das amostras possui uma concentração de chumbo acima do limite máximo da norma. Por esse parâmetro o resíduo deve ser classificado como: Classe I – Perigoso.

Tabela 5- Concentração limite fixado na norma NBR 10.004

Parâmetro	Limite máximo no lixiviado mg/L
Bário	70,0
Cádmio	0,5
Chumbo	1,0
Cromo total	5,0

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E MINERALÓGICA.

Da análise química, são apresentados os resultados obtidos na Tabela 6.

Tabela 6 - Composição da escória

Componente	Al	Ca	Cu	Fe	Pb	Si
%	0,1	0,21	23	3,1	1,3	1,7

Os componentes mostrados na Tabela 6, são os que aparecem de forma representativa ou que são de importância na linha de recuperação de metais. Percebe-se que a amostra possui apenas o cobre em concentrações viáveis para recuperação, fixando-o assim como o interesse de extração.

Da análise mineralógica, tem-se que o cobre se encontra na forma de Cuprita, Covellita e também na forma metálica, além de outras fases presentes, que não possuem cobre em sua composição, como mostra a Figura 4.

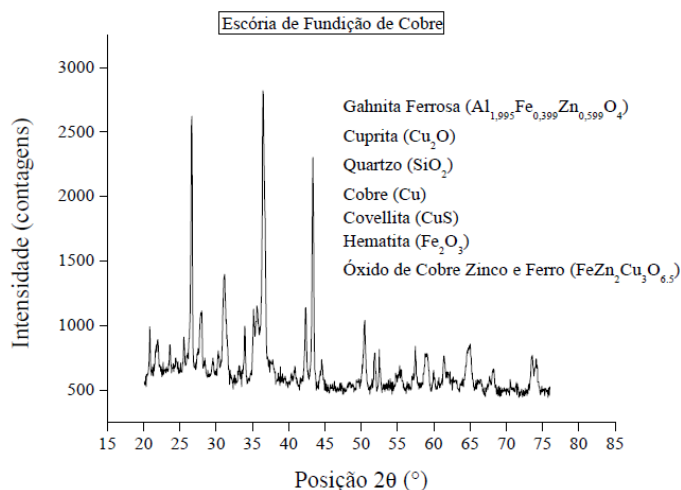


Figura 4 - Difratoograma de raio-x da escória

LIXIVIAÇÃO

Dos três grupos de ensaios realizados apenas um se mostrou eficiente, sendo aquele onde o peróxido de hidrogênio foi adicionado a solução de ácido sulfúrico. Estes resultados são mostrados nos gráficos das figuras 5, 6 e 7. Os demais ensaios demonstraram uma recuperação inferior a 10%, o que indica que o cobre deve estar em sua maior parte na forma metálica, sendo assim necessária a ação de um agente oxidativo mais forte.

O comportamento irregular das taxas de extração de cobre verificadas, tanto em função do tempo de lixiviação como para a relação H_2SO_4/H_2O_2 , demonstram a necessidade de fazer mais ensaios. Uma possível explicação para este comportamento irregular é a provável heterogeneidade das amostras que pode ter grande influência nos resultados.

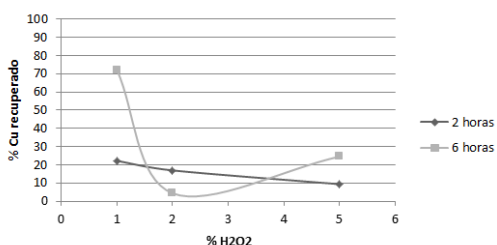


Figura 5 - Extração de Cu para 5% v.v. de H₂SO₄

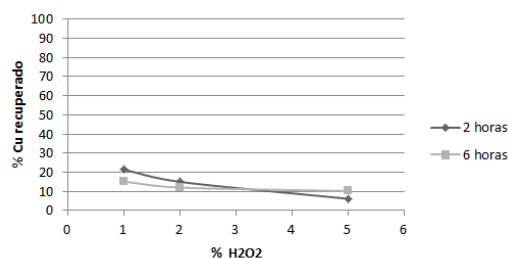


Figura 6- Extração de Cu para 15% v.v. de H₂SO₄

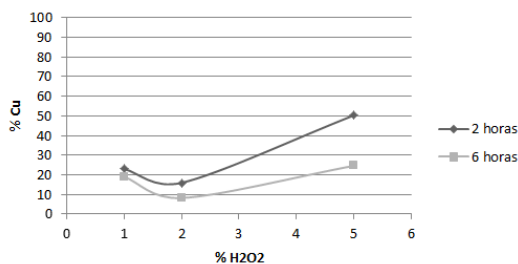


Figura 7 - Extração de Cu para 30% v.v. de H₂SO₄

CONCLUSÃO

O material avaliado constitui um resíduo perigoso, Classe I segundo os critérios da norma NBR 10.004, ou seja, sua disposição correta exige procedimentos específicos com altos custos econômicos envolvidos. Conforme sua caracterização, este possui um teor de cobre extremamente alto comparado a resíduos de fundição primária e dos próprios minérios de onde o cobre é extraído atualmente. Dessa forma, o desenvolvimento de uma rota de recuperação é muito atrativo, conciliando benefícios ao meio ambiente e econômicos.

Uma rota metalúrgica utilizando hidrometalurgia, através da lixiviação, mostrou-se um caminho viável nesse processo, apontando que a concentração do ácido sulfúrico e do peróxido de hidrogênio, o tempo e a temperatura de lixiviação e a homogeneidade das amostras, são os fatores relevantes ao processo.

O melhor resultado obtido até o momento foi para uma amostra de 10 g de escória, em uma solução extratora de 100 ml contendo 5% v.v. de H₂SO₄ e 1% v.v. de H₂O₂, de onde foi possível extrair 72% de Cu, indicando os parâmetros iniciais que devem ser seguidos no aprimoramento do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abdel Bassir. **Hydrometallurgical recovery of metal values from brass melting slag.** Hydrometallurgy. 53, 31-44. 1999.
2. ABNT NBR 10.004 (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Norma Brasileira). **Resíduos sólidos – classificação.** Rio de Janeiro, 2004.
3. Ahmed I. M Nallyl A. **A. Leaching and recovery of zinc and copper from brass slag by sulfuric acid.** Journal of Saudi Chemical Society . 20, 280-285. 2012.
4. Altundogan, H.S., Boyrazli, M., Tumen, F.,. **A study on the sulphuric acid leaching of copper converter slag in the presence of dichromate.** Minerals Engineering 17,465–467. 2004
5. Altundogan, H.S., Tumen, F.,. **Metal recovery from copper converter slag by roasting with ferric sulphate.** Hydrometallurgy 44, 261–267. 1997
6. Baghalha, M., Papangelakis, V.G., Curlook, W.,. **Factors affecting the leachability of Ni/Co/Cu slags at high temperature.** Hydrometallurgy 85 (1), 42–52. 2007
7. Curlook, W., Papangelakis, V.G., Baghalha, M.,. **Pressure acid leaching of non-ferrous smelter slags for the recovery of their basemetal values.** In: Collins, M.J., Papangelakis, V.G. (Eds.), Pressure Hydrometallurgy 2004. CIM, Montreal, pp. 823–838. 2004
8. DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL. DNPM. **Sumário Mineral 2015.** Brasil: [s.n.], 2016. 135 p. v. 35.
9. Herreros, O., Quiroz, R., Manzano, E., Bou, C., Vinals, J., 1998. **Copper extraction from reverberatory and flash furnace slags by chlorine leaching.** Hydrometallurgy 49 (1–2),87–101.
10. Li, Y., Papangelakis, V.G., Perederiy, I.,. **High pressure oxidative acid leaching of nickel smelter slag: characterization of feed and residue.** Hydrometallurgy 97 (3–4), 185–193. 2009
11. Li, Y., Perederiy, I., Papangelakis, V.G.,. **Cleaning of waste smelter slags and recovery of valuable metals by pressure oxidative leaching.** Journal of Hazardous Materials 152, 607–615. 2008
12. Nadirov, Rashid K; Syzdykova, Leila I.; Zhussupova, Aisulu K.; Usserbaev, Muratbek T. **Recovery of value metals from copper smelter slag by ammonium chloride treatment.** International Journal of Mineral Processing. 124, 145-149. 2013.
13. SCHLESINGER, Mark E. et al. **Extractive Metallurgy of Copper.** 5ed. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2011. 481 p. v. 1.
14. Yang, Zhang; Rui-Lin, Man; Wang-Dong, Ni; Hui, Wang. **Selective leaching of base metals from copper smelter slag.** Hydrometallurgy. 103, 25-29, 2010.