

RECUPERAÇÃO DE FERRO, NÍQUEL E CROMO DE EFLUENTES INDUSTRIAIS

Benedetto, J.S., Morais, C.A., Fortes, M.C.B.

Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear - CDTN/CNEN, Serviço de Tecnologia Mineral,
Rua Prof. Mário Werneck s/n, Campus da UFMG, Pampulha,
Cx. Postal 941, CEP 30123-970 – Belo Horizonte/MG.
jsb@cdtn.br

O processo proposto para a recuperação de metais a partir de efluentes industriais envolve como etapa principal a técnica de extração por solventes, associada a uma etapa de precipitação. A aplicação desta metodologia permite minimizar o impacto ambiental com um retorno econômico favorável, através da redução do volume e níveis de contaminantes dos efluentes e reciclagem dos recursos naturais. Neste sentido, esse trabalho apresenta o desenvolvimento de uma tecnologia de recuperação de níquel e cromo de efluentes líquidos gerados no processo de tratamento de superfície. A primeira etapa consistiu da elaboração de um diagnóstico do setor e identificação dos metais passíveis de recuperação. Na fase seguinte foram selecionados alguns efluentes mais representativos e amostrados para os estudos preliminares de laboratório. Foram realizados ensaios de recuperação dos principais metais de interesse, níquel e cromo, e de separação do ferro, também presente em grande parte destes efluentes. A técnica utilizada foi de extração por solventes associada à precipitação seletiva com controle de pH. Foram investigadas as principais variáveis de processo e definido um fluxograma preliminar de separação destes metais. Dentre os extratantes estudados o D2EHPA apresentou maior seletividade na extração de ferro e níquel nas faixas de pH definidas. Nas condições ajustadas para remoção do ferro e, posteriormente, de níquel, o cromo se manteve em solução podendo ser separado por precipitação.

Palavras-chave: separação, ferro, níquel, cromo, extração por solventes.

Área Temática: Hidrometalurgia

INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos gerados nos processos de tratamento da superfície do aço (decapagem química), geralmente constituem-se de soluções ácidas contendo diferentes metais e, conforme o tipo da atividade, correspondem a volumes significativos e de grande impacto ambiental. Este setor envolve também um conjunto de empresas de pequeno porte, concentradas na região de Contagem e Betim/MG, que geram efluentes com características similares e que vêm sendo descartados fora das exigências ambientais.

Na área mineral, o processamento hidrometalúrgico, utilizado para obtenção de metais base, gera efluentes contendo outros metais, alguns de elevado valor agregado, que são atualmente estocados em grandes bacias de rejeito, o que representa custos significativos de implantação e manutenção, consistindo ainda de um impacto ambiental negativo considerável. O método tradicional de tratamento destes efluentes envolve uma etapa de neutralização com a conseqüente precipitação dos metais presentes na forma de compostos. Este tratamento gera uma grande quantidade de precipitados, sendo geralmente classificados como resíduos Classe I, perigosos e tóxicos, cuja deposição final é realizada em grandes bacias de rejeitos. Observa-se, nos últimos anos, uma crescente tendência no tratamento dos efluentes associada à recuperação dos metais presentes, na forma de subprodutos de alto valor agregado.

O níquel (Ni) é um metal de grande importância quando adicionado em ligas metálicas, pois aumenta a força metálica, a dureza e a resistência à corrosão em uma extensa faixa de temperatura (Habashi, 1997). Do consumo mundial de níquel, estima-se que 65% são destinados à produção de aços inoxidáveis e 10% à de outros aços ligados. O restante da demanda se distribui entre ligas não ferrosas (12%), galvanoplastia (8%) e outros (Paula, 2002). O níquel tem várias aplicações úteis em nossa vida, porém é prejudicial quando descartado sem controle nos mananciais. Pequenas exposições ao níquel metálico, como o contato com moedas e bijuterias, podem dar início a uma dermatite. Exposições a elevadas concentrações de íons níquel podem causar no ser humano câncer de pulmões, nariz ou ossos (Kadirvelu *et al.* 2001). Diversos trabalhos apresentam a extração por solventes na separação seletiva de níquel (Sarma e Reddy, 2002; Cheng, 2000; Alguacil e Cobo, 1998; Devi *et al.*, 1998; Nagaosa e Nonome, 1997; Preston e du Preez, 1995).

O cromo (Cr) é utilizado, principalmente, em forma de ligas para finalidades especiais. É aplicado em operações de niquelagem e cromagem de metais, anodização do alumínio, na indústria de couro, na fabricação de tintas, na indústria têxtil como corantes, também, em explosivos, na produção de refratários e na indústria de papel. O cromo metálico e os compostos de cromo trivalente não são irritantes, mutagênicos ou cancerígenos. Já os compostos de cromo hexavalente são biologicamente ativos, o que os tornam tóxicos com efeitos prejudiciais à saúde humana (EPA, 2003).

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma tecnologia de recuperação de níquel e cromo de efluentes líquidos gerados no processo de tratamento de superfície.

METODOLOGIA

A primeira etapa deste trabalho consistiu da elaboração de um diagnóstico do setor e identificação dos metais passíveis de recuperação. Para realização desta tarefa foram feitas visitas técnicas a cerca de trinta unidades industriais de tratamento de superfície de aço e coletadas amostras dos efluentes líquidos para

caracterização química dos principais constituintes. Os metais que apresentaram concentrações significativas nestes efluentes foram: ferro, zinco, níquel e cromo. Na fase seguinte foram selecionados alguns efluentes, com predominância de níquel e cromo, para os estudos preliminares de laboratório. Foram realizados ensaios de separação destes metais, juntamente com o ferro, o principal elemento contaminante presente em grande parte nestes efluentes.

A caracterização química dos principais constituintes da solução é apresentada na Tabela 1. Estes elementos foram determinados utilizando a técnica de absorção atômica. Observa-se o elevado teor de ferro presente na solução, característico dos efluentes de decapagem de aço.

Tabela 1 – Caracterização química da solução alimentação

Elemento	Concentração (g/L)
H ⁺	1,85
Fe ⁺³	26,6
Ni ⁺²	5,8
Cr ⁺³	3,1

As soluções orgânicas foram preparadas pela diluição dos extratantes ácido di(2-etilhexil) fosfórico (D2EHPA, Albright & Wilson Americas Inc), ácido di(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico (Cyanex[®]272, Cytec Industries Inc.) e 1-fenil-1,3 decandione (LIX 54, Cognis) em Isoparafina 22/25 (Unipar Química).

Os testes foram realizados em béquer, sob agitação mecânica por determinado período de tempo e à temperatura ambiente. Nos ensaios, foi utilizada uma relação entre as fases orgânica e aquosa (O/A) igual a 1. Após a contactação, a mistura foi transferida para um funil de separação e as fases aquosa e orgânica foram amostradas para caracterização química.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Separação do Ferro

O D2EHPA (ácido di-2-etil-hexil fosfórico) é um extratante eficiente para remoção seletiva de ferro em meio ácido. Para os ensaios de extração deste metal foi utilizada uma solução orgânica de concentração 30% v/v deste extratante, diluído em isoparafina. A fase aquosa consistiu do licor amostrado na indústria antes de ser transferido para a unidade de tratamento de efluente, onde é feita a neutralização dos fluxos de descarte.

Nesta etapa foram realizados uma série de experimentos para levantamento dos dados de equilíbrio do sistema, visando determinar a distribuição de ferro entre as fases aquosa e orgânica. A metodologia utilizada para realização dos experimentos foi a de contactação sucessiva. Estes resultados estão apresentados na Figura 1.

O número de estágios teóricos em contra-corrente para o contato entre as fases aquosa e orgânica foi determinado através do diagrama de McCabe-Thiele. Para remoção de ferro nos níveis requeridos no processo, ou seja, uma concentração mínima deste metal no refinado, são necessários 11 estágios de misturadores–

decantadores, mantendo uma relação de alimentação $A/O = 1$. A fase orgânica, D2EHPA 30%, foi carregada com cerca de 30% de ferro e a fase aquosa esgotada apresentou uma concentração deste metal inferior a 2,0g/L, o que deverá ser reduzido nos experimentos contínuos.

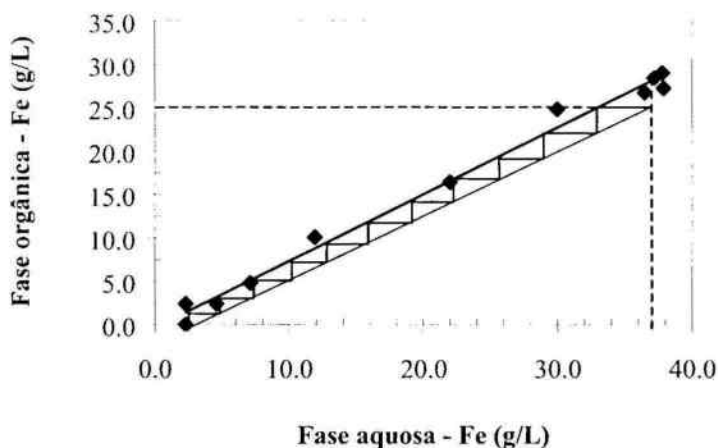


Figura 1 – Curva de equilíbrio de extração de ferro. D2EHPA 30% v/v, $O/A = 1$ e tempo de contato = 5min

A fim de se estabelecer as condições de reextração de ferro a partir do extrato orgânico carregado foram realizados ensaios exploratórios, utilizando os ácidos clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3) e sulfúrico (H_2SO_4). Na Figura 2 estão apresentadas as curvas de rendimento de reextração de ferro em função da variação da concentração dos ácidos.

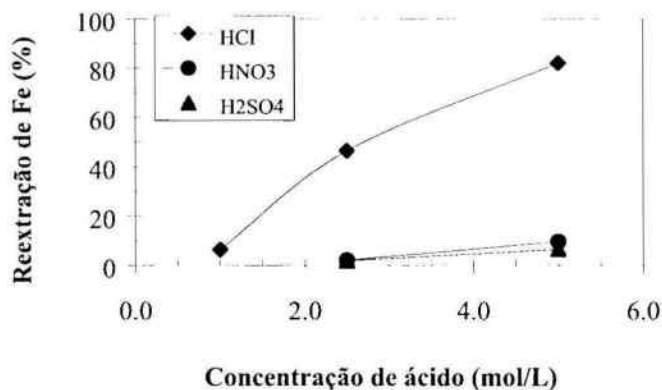


Figura 2 – Rendimento da reextração de ferro com os ácidos clorídrico, sulfúrico e nítrico. D2EHPA 30% v/v, $O/A = 1$ e tempo de contato = 5min

Observou-se que os ácidos nítrico e sulfúrico não foram eficientes na reextração de ferro. Quanto ao ácido clorídrico, viu-se que a reextração de ferro aumenta com o aumento da concentração utilizada. Assim, para a construção da curva de equilíbrio de reextração, foi selecionada a melhor condição obtida nestes ensaios, ou seja, utilizou-se como agente de reextração o HCl 5,0mol/L. Os dados de equilíbrio são apresentados na Figura 3. Através do diagrama de MacCabe-Thiele observou-se que são necessários 6 estágios teóricos para a completa remoção de ferro, utilizando uma relação de alimentação A/O = 0,68. A solução aquosa carregada com ferro apresentou concentração acima de 34,0g/L deste metal, presente em elevada pureza, pois não foram detectados outros metais. A fase orgânica praticamente isenta de ferro mantinha as condições requeridas para seu reciclo ao processo.

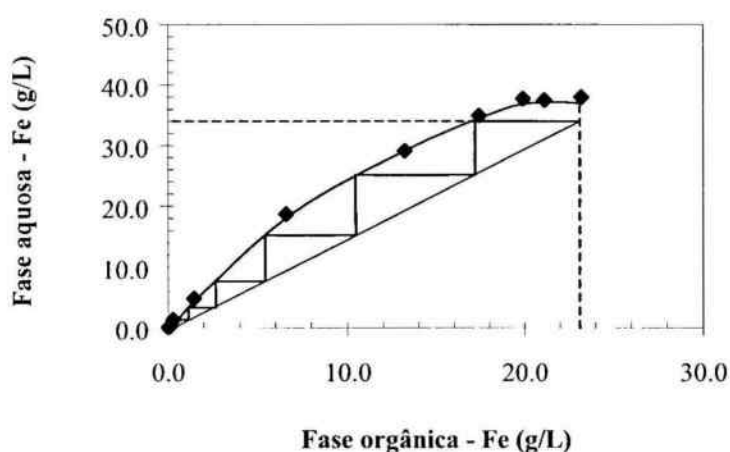


Figura 3 – Curva de equilíbrio de reextração de ferro com HCl 5,0mol/L

Separação Níquel/Cromo

Para a separação seletiva de níquel, foi feita uma investigação das variáveis de processo também empregando a técnica de extração por solventes. A solução alimentação utilizada foi o efluente da etapa de separação de ferro, contendo níquel e cromo em meio clorídrico.

Nos ensaios para a determinação das condições experimentais da recuperação seletiva de níquel variou-se a acidez da solução aquosa, ajustando o pH de 1,8 a 5,5 com adição de hidróxido de amônio, o tipo de extratante bem como sua concentração.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos para a extração de níquel com D2EHPA e Cyanex[®]272. Não se identificou nenhuma condição favorável para a separação seletiva de níquel utilizando LIX 54 como extratante deste metal. Observa-se que, a partir do pH 5,0 e utilizando concentrações acima de 40%, o D2EHPA extrai seletivamente o níquel, desde que o cromo é mantido em solução.

Foram realizados experimentos para o levantamento dos dados de equilíbrio de extração de níquel. Os resultados obtidos indicaram a possibilidade de obtenção de um extrato orgânico com 8,5g/L de níquel em elevada pureza e a fase aquosa efluente com concentração próxima de 0,2g/L deste metal. Os ensaios de

otimização desta etapa do processo estão previstos para serem realizados durante os experimentos contínuos, desde que se faz necessário um controle de pH em linha.

Tabela 2 Ensaio de recuperação de níquel

pH	Extração de Ni (%)					
	D2EHPA (% v/v)			Cyanex® 272 (% v/v)		
	20	40	50	20	40	50
1,8	0	-	0	0	-	-
5,0	0	33,7	32,3	0	0	0
5,5	0	38,1	38,1	0	4,4	5,9

Este estudo permitiu a definição de um fluxograma preliminar de processo para tratamento de soluções efluentes de decapagem de aço, contendo, predominantemente, ferro, níquel e cromo, conforme apresentado na Figura 4.

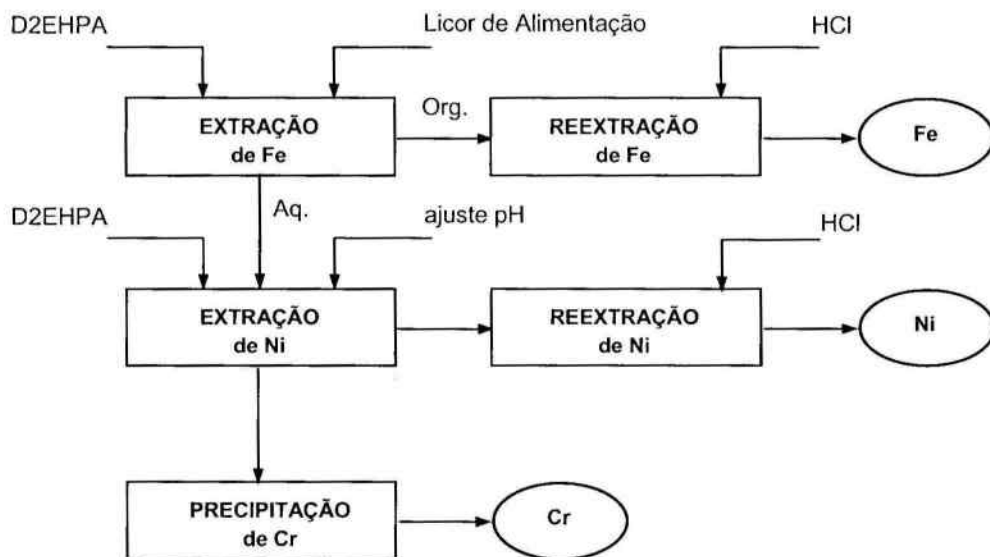


Figura 4 – Fluxograma preliminar de processo para tratamento de soluções efluentes de decapagem de aço

CONCLUSÕES

- A extração de ferro com D2EHPA em meio clorídrico foi bastante seletiva, considerando que não foi identificado a presença de outros metais no concentrado de ferro. Obteve-se também elevada eficiência de reextração deste metal com ácido clorídrico 5,0mol/L. O rendimento global de separação deste elemento foi de aproximadamente 99%.
- Através dos ensaios de extração de níquel, em laboratório, também utilizando D2EHPA, foi possível obter uma solução concentrada deste metal de elevada pureza. A confirmação desta etapa de processo deve ser obtida através de ensaios contínuos, mantendo um controle de pH em linha bastante efetivo.
- Nas condições ajustadas para remoção de ferro e, posteriormente, de níquel, o cromo se manteve em solução, sendo separado por precipitação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CT Mineral pelo suporte financeiro que possibilitou a realização deste trabalho experimental.

REFERÊNCIAS

- ALGUACIL, F.J.; COBO, A. – **Hydrometallurgy**, 48, 291-299, 1998.
- HABASHI, F. – **Handbook of Extractive Metallurgy**. New York: Wiley-VCH, 1997. v.I.
- CHENG, C.Y. – **Hydrometallurgy**, 56, 1, 369-386, 2000.
- DEVI, N. B.; NATHSARMA, K. C.; CHAKRAVORTTY, V. – **Hydrometallurgy**, 49, 47-61, 1998.
- EPA – U.S. Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov>.
- KADIRVELU, K.; THAMARAISELVI, C.; NAMASIVAYAM, C. – **Separation and Purification Technology**, 24, 497-505, 2001.
- NAGAOSA, Y.; NONOME, N. – **J. Chem. Tech. Biotechnol.**, 69, 114-120, 1997.
- PAULA, G.M. – **Consolidando posições na mineração**. In: Minas Gerais do Século XXI. Banco de Desenvolvimento de Minas Gerais. Belo Horizonte: Roma Editora, 2002, v.5, 159p.
- PRESTON, J.S.; du PREEZ, A.C. – **Solvent Extraction and Ion Exchange**, 13, 3, 465-494, 1995.
- SARMA, P.V.R.B.; REDDY, B.R. – **Minerals Engineering**, 15, 461-464, 2002.