



LAVAGEM SELETIVA DE CLORO E FLÚOR CONTIDOS EM CINZAS DE LATÃO

Martins, J.M.^{1,2}, Guimarães, A.S.¹, Mansur, M.B.¹

¹Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Rio de Janeiro, RJ. e-mail: alexandre.guimaraes6@gmail.com; marcelo.mansur@metalmat.ufrj.br

²Nexa Resources, Gerência Geral de Tecnologia, Rodovia BR 267 km 119, Juiz de Fora, MG. e-mail: julia.martins@nexaresources.com

RESUMO

O reaproveitamento hidrometalúrgico de cinzas de latão, resíduo rico em Zn e Cu, requer a remoção seletiva prévia de Cl e F antes da etapa de lixiviação, pois estas espécies são prejudiciais à eletrólise de Zn. Para tal, cinzas de latão contendo mesmo teor inicial de Cl e F (0,14% m/m) foram lavadas com água destilada na ausência e presença de Na₂CO₃ (4% m/m). Foram estudadas as seguintes variáveis operacionais: razão L/S (4-8 mL.g⁻¹), tempo de residência (30-90 min) e temperatura (25-90°C). Para as duas primeiras variáveis, observou-se efeito pouco significativo para os níveis avaliados, acarretando em uma remoção em torno de 85-97% de Cl e de 51-56% de F das cinzas de latão, enquanto o efeito combinado do aumento de temperatura e na presença de Na₂CO₃ maximizou a remoção de F para 75%. A lavagem das cinzas de latão em 3 estágios sucessivos aumentou a remoção de F para aproximadamente 84%, enquanto a remoção de Cl, nessa condição, foi de 94%. As concentrações das espécies de Cl e F no licor de lixiviação sulfúrico das cinzas de latão lavadas em 3 estágios sequenciais são aproximadamente 10 vezes menores que as obtidas usando-se cinzas de latão não lavadas.

PALAVRAS-CHAVE: Cloro, Flúor, Cinzas de latão, Lavagem, Zinco.

ABSTRACT

The hydrometallurgical processing of the brass ashes, residues rich in Zn and Cu, requires the selective previous removal of Cl and F before the leaching step, because such species are harmful to the electrolysis of Zn. In the present work, brass ashes containing the same initial content of Cl and F (0.14% w/w) were washed with distilled water in the absence and presence of Na₂CO₃ (4% w/w). The following operating variables were investigated: L/S ratio (4-8 mL.g⁻¹), residence time (30-90 min) and temperature (25-90°C). For the first two variables, a small effect was observed for the evaluated levels, resulting in a removal of about 85-97% Cl and 51-56% F, while the combined effect of temperature rise and the presence of Na₂CO₃ maximized F removal to 75%. Washing of the brass ashes at 3 successive stages increased the removal of F to approximately 84%, while the Cl removal, in this condition, was 94%. The concentrations of Cl and F in the sulfuric leaching liquor of the brass ashes washed in 3 sequential stages are approximately 10 times lower than those obtained using unwashed brass ashes.

KEYWORDS: Chlorine, Fluorine, Brass Ash, Washing, Zinc.

1. INTRODUÇÃO

Cinzas de latão são resíduos sólidos gerados em fornos de indução durante o processamento da liga CuZn (latão) nas etapas de fusão e lingotamento, as quais se caracterizam pelo contato do latão com o O₂ atmosférico (Antrekowitsch et al., 2014). Nessas cinzas, Zn e Cu são as principais espécies metálicas, e ocorrem, preferencialmente, sob a forma de óxidos (Lee et al., 2016; Kilicarlan et al., 2014; Timur et al., 2000). Seus teores situam-se, geralmente, na faixa de 40,0-71,7% e 1-22%, respectivamente, tornando esse tipo de material valioso para processamento visando-se a recuperação de Zn e Cu (Martins, 2017; Lee et al., 2016; Antrekowitsch et al., 2014; Kilicarlan et al., 2014; Jiachao e Youcai, 2009).

As rotas de tratamento das cinzas de latão ocorrem, geralmente, via extração hidrometalúrgica e/ou pirometalúrgica (Martins, 2017; Lee et al., 2016; Antrekowitsch et al., 2014; Kilicarlan et al., 2014; Jiachao e Youcai, 2009; Timur et al., 2000). No entanto, a presença de impurezas contidas nas cinzas e que são coextraídas juntamente com o Zn e/ou Cu durante o seu processamento dificulta as etapas posteriores de purificação visando-se a obtenção de Zn e/ou Cu metálico (Martins, 2017). Dentre os principais contaminantes, destacam-se as espécies halogênicas, Cl e F. No caso do Cl, este corrói os catodos de Al, anodos de Pb ou PbAg, evolui como gás (Cl₂) e diminui a eficiência de corrente de deposição do Zn, enquanto o F reage com o filme fino de Al₂(SO₄)₃ na superfície do catodo dificultando, e até mesmo, impossibilitando a estripagem do Zn (Jha et al., 2001; Andrienne et al., 1980).

Os íons Cl⁻ e F⁻ ainda podem combinar com Zn e Fe em soluções ácidas sulfúricas de lixiviação resultando na formação de espécies catiônicas, tais como: ZnCl⁺, ZnF⁺, FeF₂⁺ e FeF²⁺, que são extraídos em etapas de separação e purificação via extração por solventes (Martins, 2017). Consequentemente, essas espécies podem comprometer a pureza dos licores de Zn obtidos dos extratos orgânicos de extratantes catiônicos como D2EHPA (ácido di-2-etilhexil fosfórico) ou Cyanex 272 (ácido 2,4,4-trimetil-pentil fosfínico), resultando na presença indesejável dos íons Cl⁻ e F⁻ na solução eletrolítica que alimenta a etapa de eletrorrecuperação de Zn. Logo, independentemente da rota de tratamento selecionada, torna-se imprescindível minimizar os teores dos íons Cl⁻ e F⁻ nos licores de Zn visando-se a obtenção de Zn metálico.

A lavagem prévia de resíduos metalúrgicos contendo Zn almejando-se a remoção de espécies halogênicas antes da etapa de lixiviação tem sido realizada com sucesso. A partir de uma escória de Zn, Güresin e Topkaya (1998) removeram 81% de Cl utilizando-se água a 95°C e 84% de Cl com solução de carbonato de sódio a 60°C, empregando-se razão líquido/sólido L/S = 4 mL.g⁻¹, t = 30 min em uma única contatação. Em outro trabalho, Dreisinger et al. (1990) lavaram um resíduo constituído por um pó de aciaria elétrica usando-se água, o que resultou em uma remoção de 96,5% de Cl, 4,34% de Ca, 6,55% de Pb e 0,02% de Zn nas seguintes condições operacionais: 33% de densidade da polpa, temperatura de 95°C, tempo de residência de 1 h e um estágio de contatação. Já Iliev et al. (2017), utilizando-se solução de carbonato de sódio, lavaram 97,1% de Cl e 75,7% de F contidos em um óxido Waelz empregando-se solução aquosa de Na₂CO₃ (100 g.L⁻¹), temperatura de 90°C, tempo de residência de 3 h, teor de sólidos de 30% e um estágio de contatação.

Diante desse contexto, o presente trabalho almeja avaliar a remoção seletiva de Cl e F das cinzas de latão por lavagem, na ausência e na presença de Na₂CO₃, de modo a reduzir a

concentração destas espécies nos licores a serem obtidos no tratamento hidrometalúrgico subsequente de cinzas de latão visando a recuperação de Zn e Cu.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Cinzas de latão

As cinzas de latão utilizadas no presente trabalho foram obtidas a partir da mistura de 7 amostras provenientes de diferentes fornecedores empregando-se um quarteador do tipo Johnes (Marconi, MA065/16x27). As cinzas de latão após quarteamento contêm majoritariamente Zn e Cu, corroborando Martins (2017), Lee et al. (2016) e Kilicarlan et al. (2014), além de sílica (SiO_2) e outros elementos, conforme mostrado na Tabela 1. Embora comparativamente mais baixos, os teores de Cl e F são suficientes para prejudicar a etapa de eletrólise de Zn e devem ser removidos.

Tabela 1. Composição química elementar das cinzas de latão em estudo no presente trabalho.

Espécie	Zn	Cu	SiO_2	Cl	F	Ca	Pb	Al	Fe	Mn	Mg	Outros*
(% m/m)	50,09	18,94	14,83	0,14	0,14	0,89	0,69	0,66	0,65	0,36	0,21	< 0,092

*Ag+Co+Ni+Cd.

2.2 Lavagem das cinzas de latão

Água destilada ou solução de carbonato de sódio ($[\text{Na}_2\text{CO}_3] = 4\%$ m/m; grau analítico, 99,5% de pureza, Vetec) foi adicionada a um reator de vidro de 1 L, o qual foi posicionado em um banho maria digital (Nova Técnica, NT235) e acoplado a um agitador mecânico (IKA, modelo RW20). Ao atingir a temperatura de interesse, as cinzas de latão foram adicionadas ao reator e agitadas (450 rpm) com o auxílio de um agitador de aço inoxidável tipo marina em diferentes níveis de tempo (tempo = t, razão líquido/sólido (L/S) e temperatura = T). Ao término de cada ensaio, a polpa foi filtrada (quantitativo, faixa azul, 15 cm) e a torta retida no filtro foi seca em estufa (Quimis, Q317B223) durante 8 h. Para $T > 25^\circ\text{C}$, um condensador de bolas foi acoplado ao reator de vidro de 1 L para minimizar a evaporação da água. Os ensaios de lavagem em estágios sucessivos foram realizados seguindo-se o mesmo procedimento descrito acima. A lixiviação das cinzas de latão foi realizada utilizando-se essa mesma metodologia, excetuando-se pelo uso de solução de H_2SO_4 (grau analítico, 95% de pureza, Synth).

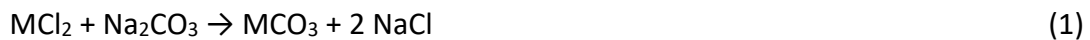
2.3 Procedimento analítico

As amostras líquidas obtidas de cada ensaio foram analisadas quantitativamente: (i) via absorção atômica (Shimadzu, modelo AA6800) visando-se determinar as concentrações de Zn e Cu, (ii) utilizando-se eletrodo para íon seletivo (Digimed DM23, modelo SevenCompact pH) para quantificar a concentração de íons F^- , e (iii) via titulação, adotando-se o método de Volhard (Martins, 2017), para calcular a concentração de Cl^- . Por balanço de massa, foram obtidos os teores das espécies remanescentes nas cinzas de latão lavadas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Lavagem das cinzas de latão na ausência e presença de Na_2CO_3

O efeito do tempo de residência na remoção de Cl e F presente nas cinzas de latão na ausência e na presença de Na_2CO_3 (4% m/m) a 25°C e razão L/S = 6 mL.g^{-1} encontra-se apresentado na Figura 1. Observa-se que Cl é removido em maior proporção que F, logo as espécies portadoras de Cl são mais solúveis do que aquelas contendo F, tanto em água quanto em solução de Na_2CO_3 . Resultado semelhante foi obtido por Iliev et al. (2017) utilizando-se óxido Waelz. Vale comentar que as fases de Cl e F não foram identificadas por análise de difração de raios X por causa dos seus baixos teores, mas segundo Güresin e Topkaya (1998), é provável que haja cloretos metálicos tipo MCl_2 em que M representa Zn, Cu, Pb, etc., logo outros metais identificados nas cinzas de latão como Ca, Al, Mn e Mg (Tabela 1) também podem ocorrer como cloretos (ou ainda fluoretos) metálicos. Como os cloretos metálicos apresentam maior solubilidade em água que os respectivos fluoretos metálicos, isto explicaria a maior eficiência na remoção de Cl que F. Ainda segundo Güresin e Topkaya (1998), a reação entre cloretos metálicos e Na_2CO_3 é dada pela seguinte reação:



Porém, nas condições experimentais avaliadas (25°C e razão L/S = 6 mL.g^{-1}), não houve efeito significativo que resultasse em maior eficiência na remoção de Cl ou F. Observou-se, ainda com base nos dados apresentados na Figura 1, que a solubilização dos compostos de Cl e F é rápida já que não houve efeito significativo na eficiência de remoção destas espécies para tempos maiores que 30 min, nem com água destilada tampouco na presença de Na_2CO_3 (4% m/m). Observou-se, de fato, uma flutuação nos resultados obtidos de $91 \pm 3\%$ para Cl e $51 \pm 2\%$ para F, sendo os desvios encontrados ($< 5\%$) decorrentes possivelmente da heterogeneidade na composição das cinzas (Martins, 2017; Timur et al., 2000). Portanto, com base nestes resultados, tempo de lavagem de 30 min foi selecionado para remover Cl e F das cinzas de latão nos ensaios subsequentes.

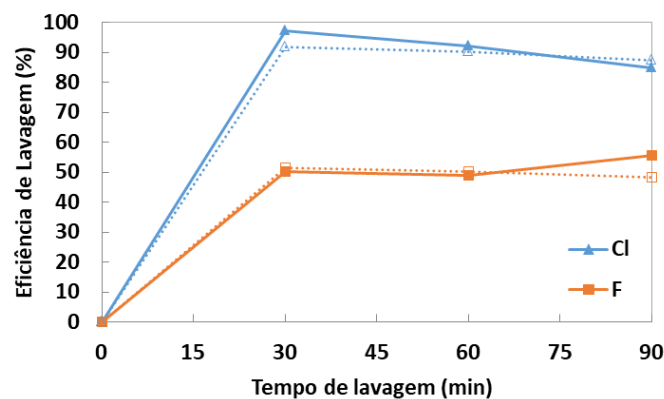


Figura 1. Efeito do tempo na lavagem de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na_2CO_3 (4% m/m, curva pontilhada) (razão L/S = 6 mL.g^{-1} e $T = 25^\circ\text{C}$).

O comportamento da lavagem de Cl e F presente nas cinzas de latão variando-se a razão L/S na ausência e na presença de Na_2CO_3 (4% m/m) para $T = 25^\circ\text{C}$ e $t = 30$ min encontra-se mostrado na Figura 2. Tem-se que, mesmo dobrando-se o volume de solução, tanto na ausência quanto na presença de Na_2CO_3 , não houve variação significativa na remoção de Cl ($94\pm 3\%$) e F ($52\pm 3\%$), sendo obtidos valores estatisticamente idênticos (desvios $< 5\%$) aos mostrados na Figura 1. Infere-se, pois, que a razão L/S, nos níveis avaliados no presente estudo, não constitui uma variável relevante na lavagem de Cl e F das cinzas de latão, corroborando Güresin e Topkaya (1998). Logo, visando minimizar o volume de água, a razão L/S = 4 mL.g^{-1} foi selecionada para a lavagem de Cl e F das cinzas de latão.

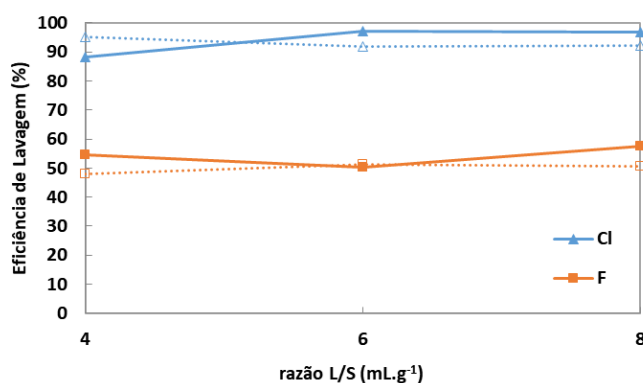


Figura 2. Efeito da razão L/S na lavagem de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na_2CO_3 (4% m/m, curva pontilhada) ($T = 25^\circ\text{C}$ e $t = 30$ min).

A influência da temperatura na remoção de Cl e F das cinzas de latão na ausência e presença de Na_2CO_3 (4% m/m) para razão L/S = 4 mL.g^{-1} e $t = 30$ min é exibida na Figura 3. Quando se utilizou água destilada, o aumento da temperatura não resultou em variações apreciáveis nas lavagens de Cl ($88,7\pm 0,4\%$) e de F ($55\pm 2\%$), valores estatisticamente equivalentes aos obtidos nos ensaios anteriores. Porém, a adição de Na_2CO_3 associada à elevação de temperatura de 25 para 90°C provocou um aumento relevante no patamar da lavagem de Cl (de 95% a 99%) e de F (de 48% a 75%), logo a reação (1) é afetada pela temperatura, o que resultou em aumento na remoção de Cl e F das cinzas de latão. Diante desses resultados, foram selecionadas a temperatura de 90°C e a presença de Na_2CO_3 para a continuidade dos testes.

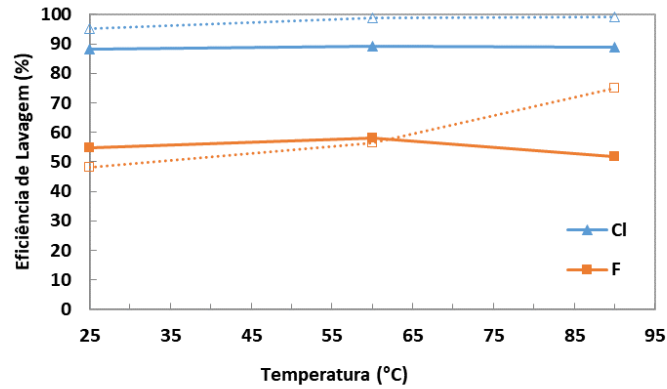


Figura 3. Efeito da temperatura na lavagem de Cl e F das cinzas de latão na ausência (curva contínua) e na presença de Na₂CO₃ (4% m/m, curva pontilhada) (razão L/S = 4 mL.g⁻¹ e t = 30 min).

A lavagem de Cl e F das cinzas de latão em estágios sucessivos foi avaliada visando-se maximizar a remoção de F nas seguintes condições: T = 90°C, razão L/S = 4 mL.g⁻¹, [Na₂CO₃] = 4% m/m e t = 30 min. Os resultados estão mostrados na Figura 4. Aumentando-se o número de estágios de lavagem de 1 para 3 resulta em elevação da remoção de Cl de 80% para 94%, assim como de F de 70% para 84%, respectivamente. Atribui-se as diferenças nos resultados de Cl à heterogeneidade do material, conforme Timur et al. (2000) e Martins (2017). Ressalta-se que menos de 14 mg.L⁻¹ de Zn e 4 mg.L⁻¹ de Cu foram removidos conjuntamente com o Cl e F nos 3 estágios de lavagem, indicando que o procedimento em estágios sequenciais é seletivo, pois resulta em inexpressiva diminuição nos teores de Zn (0,005%) e Cu (0,003%) contidos nas cinzas de latão.

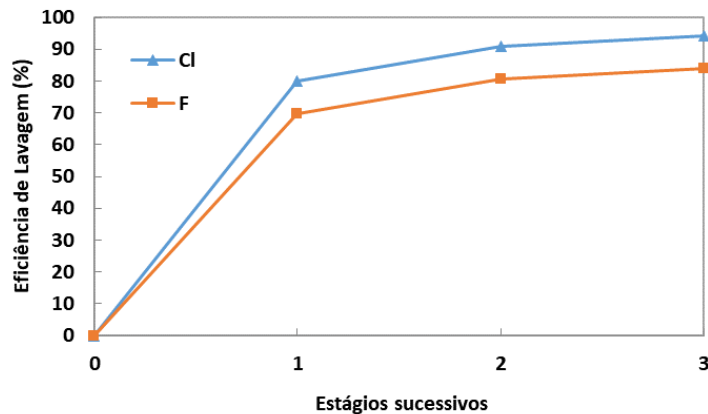


Figura 4. Efeito da lavagem de Cl e F das cinzas de latão em estágios sucessivos (razão L/S = 4 mL.g⁻¹, T = 90°C, [Na₂CO₃] = 4% m/m e t = 30 min).

3.2 Lixiviação das cinzas de latão conforme recebida e lavada

As cinzas de latão conforme recebida e lavadas em 3 estágios sucessivos (Fig. 4) foram lixiviadas com H₂SO₄ (pH = 1) a 60°C, razão L/S = 4 mL.g⁻¹ durante 2 h visando-se comparar a lixiviabilidade de Cl e F. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 2. Aproximadamente 262 mg.L⁻¹ (77%) de Cl foram lixiviados da amostra conforme recebida

contra apenas 26 mg.L⁻¹ (100%) da amostra lavada em estágios sucessivos correspondendo a uma redução de 90,1% de Cl no licor. Isso significa que a lavagem prévia consecutiva de Cl das cinzas de latão resulta em um licor em condições apropriadas (geralmente < 100 mg.L⁻¹ de Cl) à eletrólise de Zn. Em relação ao F, verifica-se a lixiviação de 311 mg.L⁻¹ (91,3% de lixiviação) no licor obtido da amostra conforme recebida contra 43 mg.L⁻¹ (73,4% de lixiviação) no licor da amostra lavada, correspondendo a uma redução de 86,2% dessa espécie em solução aquosa. No entanto, o licor não se encontra em condições favoráveis a eletrólise de Zn uma vez que, geralmente, a concentração de F deve ser inferior a 10 mg.L⁻¹. Com a finalidade de reduzir sua concentração, foi adicionado ao licor sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃), conforme Zhang et al. (2017). Foi observado que mais de 90% do F foram precipitados pelo Al₂(SO₄)₃ (2 g.L⁻¹) obtendo-se apenas 3 mg.L⁻¹ de F remanescente, resultando em um licor favorável a eletrólise de Zn.

Tabela 2. Lixiviação de Cl e F de amostras de cinzas de latão conforme recebida e lavadas nas condições da Fig. 4 (Condições de lixiviação: pH = 1 (H₂SO₄), T = 60°C, razão L/S = 4 mL.g⁻¹ e t = 2 h).

Amostras de cinzas de latão	Lixiviação			
	Cl (%)	F (%)	Cl (mg.L ⁻¹)	F (mg.L ⁻¹)
Conforme recebida	77	91	262	311
Lavada em 3 estágios sucessivos conforme Fig.4	100	73	26	43

4. CONCLUSÕES

A eficiência da lavagem de Cl, tanto na ausência quanto na presença de Na₂CO₃, é quase o dobro (≈92%) da do F (≈52%), indicando que sua remoção das cinzas de latão é mais fácil provavelmente por ocorrer em fases de maior solubilidade. A remoção de F é maximizada pelo aumento de temperatura (25 para 90°C), pela presença de Na₂CO₃ (4% m/m) e pelo uso de estágios sucessivos, obtendo-se lavagem superior a 80%. Nas condições estudadas, a razão L/S (4-8 mL.g⁻¹) e o tempo de residência (30-90 min) não apresentaram significância na operação de lavagem de Cl e F das cinzas de latão. A lixiviação das cinzas de latão lavadas em 3 estágios sequenciais possibilita a obtenção de um licor contendo Cl em níveis de concentração (26 mg.L⁻¹) permissíveis à etapa de eletrólise de Zn. A otimização dos parâmetros de lixiviação das cinzas de latão, lavadas em estágios sucessivos, torna-se necessária almejando-se minimizar a concentração de F no licor para se adequar a eletrólise Zn e evitar o uso de Al₂(SO₄)₃ como agente precipitante de F.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – código de financiamento 001. Os autores também agradecem ao CNPq (PQ 1C, Processo 304050/2016-4) e a Nexa Resources pelo apoio técnico e financeiro.

6. REFERÊNCIAS

- Andrienne P, Scoyer J, Winand R. Zinc electrowinning - A comparison of adherence-reducing pretreatments for aluminium cathode blanks. *Hydrometallurgy*; 1980; 6, 159-169.
- Antrekowitsch J, Steinlechner S, Unger A, Rösler G, Pichler C, Rumpold R. Handbook of recycling; 2014. Chapter 9: Zinc and residue recycling, p. 113-124.
- Dreisinger B, Peters E, Morgan G. The hydrometallurgical treatment of carbon steel electric arc furnace dusts by the UBC-Chaparral process. *Hydrometallurgy*; 1990; 25, 137-152.
- Güresin N, Topkaya A. Dechlorination of a zinc dross. *Hydrometallurgy*; 1998; 49, 179-187.
- Iliev P, Stefanova V, Lucheva B, Kolev D. Purification of zinc containing Waelz oxides from chlorine and fluorine. *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*; 2017; 52, 252-257.
- Jha K, Kumar V, Singh J. Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes. *Resources Conservation & Recycling*; 2001; 33, 1-22.
- Jiachao J, Youcai Z. A process for the production of Zn powder by alkaline treatment of brass smelting ash at industrial scale. In: *Proceeding of the 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering*; 2009; Beijing, China, p. 1-4.
- Kilicarslan A, Saridede N, Stopic S, Friedrich B. Use of ionic liquid in leaching process of brass wastes for copper and zinc recovery. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*; 2014; 21, 138-143.
- Lee H, Nersisyan H, Kwon C, Joo H, Park T., Lee H. ZnO nanopowder derived from brass ash: Sintering behavior and mechanical properties. *International Journal of Mineral Processing*; 2016; 153, 87-94.
- Martins J. Recuperação hidrometalúrgica de cobre e zinco a partir de cinzas de fundição de latão utilizando-se extração por solventes com D2EHPA. [Dissertação de Mestrado]. Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, PEMM/UFRJ; 2017.
- Timur S, Gurmen S, Orhan G, Arslan C, Duman I. Beneficiation of brass ashes. *Developments in Mineral Processing*; 2000; 13, 27-33.
- Zhang J, Brutus T, Cheng J, Meng X. Fluoride removal by Al, Ti, and Fe hydroxides and coexisting ion effect. *Journal of environmental sciences*; 2017; 57, 190-195.