

# DOSSIÊ TÉCNICO

Aproveitamento de resíduos industriais para  
obtenção de compostos químicos derivados do  
cobre e zinco

Luiz Rodrigues Pereira

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais  
CETEC

agosto  
2007

## Sumário

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>2</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
<b>3 ORIGEM DOS RESÍDUOS DOS METAIS NÃO-FERROSOS .....</b>	<b>3</b>
<b>4 RECUPERAÇÃO DE METAIS NÃO-FERROSOS.....</b>	<b>4</b>
<b>4.1 Recuperação de valores metálicos a partir de soluções residuais .....</b>	<b>4</b>
4.1.1 Uso do íon hidróxido como precipitante .....	4
4.1.2 Uso de agentes formadores de sais complexos.....	5
4.1.3 Uso de gás sulfídrico como agente precipitante.....	5
4.1.4 Uso de gás hidrogênio como agente redutor de metais .....	6
4.1.5 Outros métodos alternativos de recuperação de metais .....	6
<b>5 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO E EQUIPAMENTOS .....</b>	<b>7</b>
<b>5.1 Processos descontínuos .....</b>	<b>7</b>
<b>5.2. Processos contínuos .....</b>	<b>8</b>
<b>6 RECUPERAÇÃO DE VALORES METÁLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS, E SEMI-SÓLIDOS.....</b>	<b>9</b>
<b>6.1 Recuperação de zinco e cobre de resíduos e obtenção de compostos químicos derivados desses metais .....</b>	<b>9</b>
6.1.1. Obtenção de sulfato de zinco .....	9
6.1.2 Obtenção de sulfato de cobre.....	11
6.1.3 Obtenção de oxicloreto de cobre.....	12
6.1.4 Obtenção de óxido cuproso.....	13
<b>7 COMERCIALIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS.....</b>	<b>13</b>
<b>8 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....</b>	<b>13</b>
<b>9 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>13</b>

## Título

Aproveitamento de resíduos industriais para obtenção de compostos químicos derivados do zinco e cobre

## Assunto

Tratamento e disposição de resíduos

## Resumo

Os metais não-ferrosos isolados ou na forma de compostos têm, além do uso normal em metalurgia, destinações não metalúrgicas tais como: tintas, pigmentos, defensivos agrícolas, fertilizantes, etc. No que diz respeito a área agrícola, são consumidas significativas quantidades de cobre, zinco e outros metais na forma de cloretos, sulfatos, óxidos, etc. como micronutrientes ou como praguicidas e fungicidas. Este dossiê apresenta procedimentos que podem ser empregados para produção de compostos inorgânicos do cobre e zinco utilizados na agricultura, a partir de resíduos industriais que contém esses metais.

## Palavras chave

Aproveitamento de resíduo; cobre; metal não-ferroso; óxido cuproso; reciclagem; sulfato de cobre; sulfato de zinco; tratamento de resíduo; zinco

## Conteúdo

### 1 INTRODUÇÃO

Os metais não-ferrosos, cádmio, níquel, cobre, zinco, titânio e chumbo são raramente encontrados em depósitos homogêneos; ao contrário eles são encontrados em associação um com outro. Assim, um aumento na demanda de um elemento particular pode propiciar um aumento de produção do outro. Cádmio, por exemplo, é usualmente associado com zinco, e sua produção aumenta proporcionalmente a do zinco.

Apesar da pequena produção se comparada com a do ferro e alumínio, os metais não-ferrosos podem causar significativo impacto ambiental durante os processos de mineração, refino e industrialização para fabricação de bens de consumo.

Tendo em vista que a disponibilidade de minerais que contém os metais não-ferrosos, com teores economicamente exploráveis, está decrescendo de forma acentuada a tecnologia de produção de metais tem voltado sua atenção e esforço em estudos para implantação de processos de recuperação de materiais a partir de rejeitos e resíduos industriais, propiciando melhor aproveitamento desses materiais e diminuição do impacto ambiental provocado pelos mesmos.

Tradicionalmente, os processos empregados no processamento de resíduos industriais para recuperação de metais têm sido quase sempre de natureza pirometalúrgica. No entanto, técnicas hidrometalúrgicas ou por extração com solventes têm sido aplicadas para a obtenção econômica de metais a partir de fontes secundárias.

Esgotadas as possibilidades de recuperação dos metais não-ferrosos na forma metálica dessas fonte, sobram frações que podem ser aproveitadas para produção de compostos químicos que, de outra forma, haveriam de partir de lingotes primários do metal puro . Os metais não-ferrosos isolados ou na forma de compostos tem, além do uso normal em metalurgia, destinações não metalúrgicas tais como: tintas, pigmentos, defensivos agrícolas, fertilizantes, etc.

O Brasil consome apreciáveis quantidades de produtos químicos derivados dos metais não-ferrosos para utilização nessas áreas e a sua produção interna tem sido insuficiente necessitando, às vezes, de importação. Na área agrícola, por exemplo, são consumidas significativas quantidades de cobre, zinco e outros elementos na forma de cloretos, sulfatos, óxidos, etc., como micronutrientes ou como praguicidas e fungicidas. Assim sendo o reaproveitamento racional de rejeitos e resíduos contendo esses metais é de fundamental importância na diminuição de riscos ambientais e na economia do País.

## **2 OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho consistem na discussão da origem de resíduos contendo metais não-ferroso bem como os possíveis processos de aproveitamento dos mesmos com ênfase na produção de compostos químicos de interesse tais como óxido e sulfato de zinco; óxidos, sulfato de cobre, e outros, visando informar e orientar àqueles que manuseiam ou pretendem produzir tais materiais ou produtos.

## **3 ORIGEM DOS RESÍDUOS DOS METAIS NÃO-FERROSOS**

Os metais não-ferrosos têm sido usados por muito tempo, particularmente, para produzir ligas como bronze e latão, e somente com o advento da industrialização que tais metais começaram a ser extraídos na forma pura, tornando-os como partes componentes de uma grande variedade de diferentes produtos. Nesses processos de industrialização, são gerados efluentes líquidos e resíduos principalmente, nas seguintes fases:

### **Mineração**

Nesta fase são gerados efluentes líquidos nas áreas superficiais e minas subterrâneas, escoamento de água pluvial, poeiras das minas e atividades de transporte do minério e resíduos sólidos como ésteres e ganga.

### **Processamento do minério**

No processo de britagem e concentração do minério são gerados efluentes líquidos, lamas e resíduos sólidos os quais contém, além do metal de interesse residual, outros metais associados.

### **Fusão e refino**

Nesses processamentos tanto de natureza pirometalúrgica como hidrometalúrgica são geradas quantidades significativas de efluentes líquidos, lamas e resíduos sólidos (pós, material particulado, etc.) os quais são geralmente utilizados para recuperação dos metais contidos antes do tratamento para uma destinação final.

### **Industrialização**

Nos setores de industrialização dos metais não-ferrosos geram uma série de efluentes e resíduos sólidos e semi-sólidos cujas características dependem dos processos pelos quais são submetidos os metais visando a fabricação de bens de consumo. Tais processos são os seguintes:

- Processo metalúrgico geram raspas, limalhas, cavacos, etc.
- Processos pirometalúrgicos para produção de ligas (bronze, latão etc.) ou produtos do metal puro geram pós, óxidos do metal, cinzas, soldas, carepas, escórias, lamas ou lodos, resíduos de varredura de pátio, sucatas metálicas, etc.
- Processos hidrometalúrgicos e eletroquímicos geram grandes quantidades de efluentes líquidos e resíduos semi-sólidos (lama, lodo) ou sólidos secos que contém os metais não-ferrosos em várias proporções.

## 4 RECUPERAÇÃO DE METAIS NÃO-FERROSOS

Discute-se, a seguir, a tecnologia existente quanto aos métodos e equipamentos usados para a recuperação de metais na forma inorgânica presentes nos diversos rejeitos industriais visando a produção de compostos químicos inorgânicos de interesse.

Os métodos de extração e recuperação de qualquer desses metais a partir de rejeitos industriais variam dependendo da forma e constituição dos resíduos. Quando esses elementos se encontram na forma dissolvida em soluções residuais e águas de lavagem as concentrações muito poucas vezes são maiores que 10g/l de solução, sendo em muitos casos menores que 1g/l. As concentrações em resíduos de tipo sólidos e lamas podem ser consideravelmente maiores, até 20 a 25% do elemento.

### 4.1 Recuperação de valores metálicos a partir de soluções residuais

Para a recuperação de um metal específico de uma água residuária é necessário conhecer as características químicas dessa água quanto ao teor do metal de interesse e outros elementos presentes objetivando estudos da viabilidade técnica e econômica, em escala industrial, do processo mais adequado para a recuperação do metal.

O método mais empregado para remoção de metais pesados na forma inorgânica em soluções aquosas é a precipitação química. Geralmente os níveis de concentração final atingíveis nas correntes tratadas estão em torno de 0,5 a 1,0mg/l do metal na solução.

Os metais dissolvidos em soluções aquosas precipitam em vários níveis de pH. Isto depende basicamente de fatores tais como o próprio metal, o sal insolúvel formado (hidróxido, carbonato, sulfeto, etc.), e a presença de agentes que formam sais complexos como amoníaco, ácido cítrico, ácido tetraacético e outros agentes inorgânicos.

#### 4.1.1 Uso do íon hidróxido como precipitante

Quando dois ou mais metais pesados se encontram dissolvidos numa água residuária, o pH ótimo de precipitação é diferente para cada íon metálico. Nesses casos, a recuperação de cada íon está relacionada com as possibilidades de precipitação seletiva de um ou mais íons numa faixa relativamente estreita de pH, e demais íons em outros níveis de pH. Na FIG. 1, por exemplo, pode-se ver que os íons de  $Fe^{+3}$  podem ser precipitados seletivamente como hidróxidos em valores de pH entre 3 e 5, os íons  $Cr^{+3}$  e  $Cu^{++}$  em pH entre 5 - 8 e os íons  $Zn^{++}$ ,  $Ni^{++}$  e  $Cd^{++}$  em pH entre 8 -11.

Neste sentido, a separação de diferentes íons metálicos contidos em soluções residuais baseada na variação de pH é fator importante na recuperação do metal de interesse.

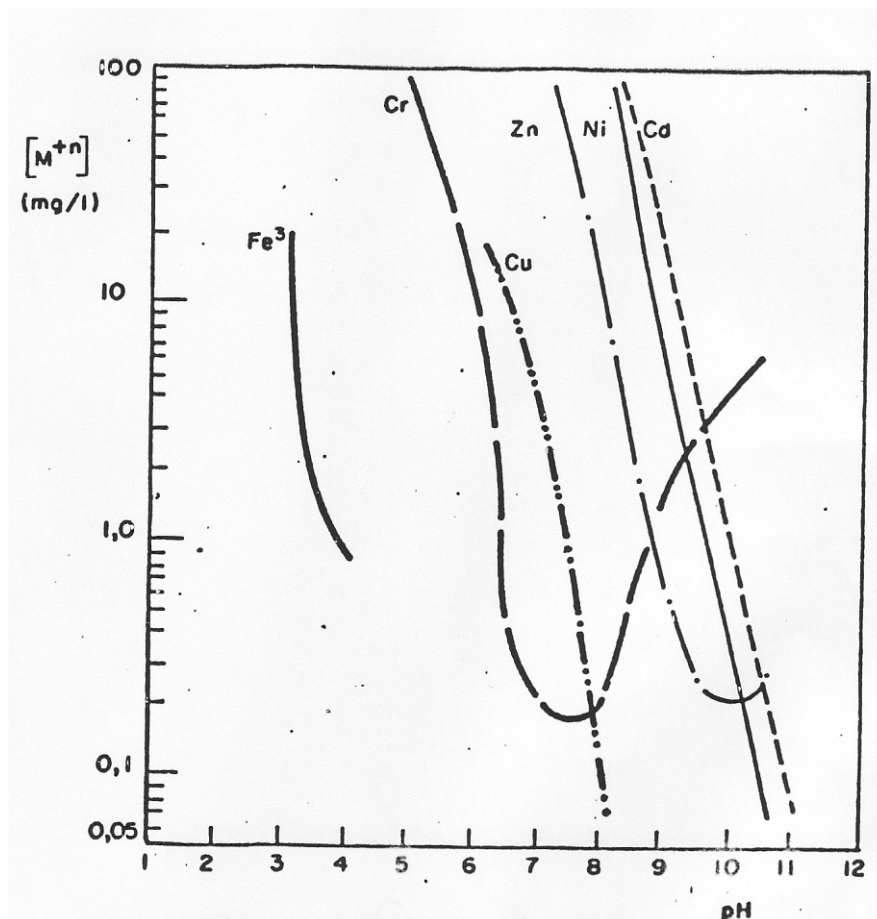


FIGURA 1 – Curvas de precipitação de metais em forma de hidróxido  
Fonte: CETESB, 1990

#### 4.1.2 Uso de agentes formadores de sais complexos

Em alguns casos a recuperação seletiva de determinados íons metálicos pode ser feita mediante o uso de agentes que causam a formação de sais complexos do metal de interesse. Para metais como Co, Ni, Cu, e Zn, o método mais simples utilizado é a adição de amoníaco, o qual promove a formação de aminas do metal em questão. Para metais bivalentes a formação de sais complexos solúveis podem ser separados dos trivalentes que formam com o amoníaco hidróxidos insolúveis, segundo a seguinte equação geral:



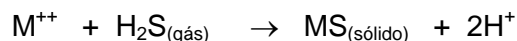
Onde Me = metal trivalente e M = metal bivalente

#### 4.1.3 Uso de gás sulfídrico como agente precipitante

A viabilidade industrial do uso de gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S) como precipitante de metais pesados é favorecida pelo fato de que o H<sub>2</sub>S de alta pureza pode ser produzido economicamente em equipamentos modernos a partir de uma reação entre enxofre e hidrogênio.

A eficiência de precipitação de um metal (M) qualquer, pelo uso do H<sub>2</sub>S é determinada pela solubilidade de equilíbrio que caracteriza a formação do sulfeto metálico considerado.

A reação que representa a precipitação de um íon metálico M<sup>++</sup>, em solução, é dada pela equação:



A quantidade de íon metálico que permanece no estado de equilíbrio em solução saturada do sulfeto dificilmente solúvel é dada pelo produto de solubilidade do sulfeto considerado. A relação entre produto de solubilidade e concentração do íon metálico e precipitante que permanecem em solução em equilíbrio com o sulfeto precipitado é dada pela equação:

$$K_{p.s.} = [M^{++}] [S^{-}]$$

Onde  $K_{p.s.}$  é o produto de solubilidade a uma determinada temperatura e  $[M^{++}]$  e  $[S^{-}]$  são respectivamente as concentrações do íon metálico e do íon sulfeto em solução saturada do sal sulfetado (MS).

A TAB. 1 mostra os valores de  $K_{p.s.}$  e solubilidade para alguns sulfetos metálicos importantes no contexto de recuperação de metais de soluções residuais. Em virtude dos valores muito baixos de  $K_{p.s.}$  e solubilidade para alguns sulfetos metálicos o tratamento de soluções residuais com  $H_2S$  é excepcional para a remoção quantitativa de valores metálicos dessas soluções.

TABELA 1  
Produto de solubilidade e solubilidade de metais pesados à temperatura de 18 °C

Substância	Produto de solubilidade (Kps)	Solubilidade (mol/litro)
Sulfeto de cádmio - CdS	$3,6 \times 10^{-29}$	$6,0 \times 10^{-15}$
Sulfeto de chumbo - PbS	$3,4 \times 10^{-28}$	$1,8 \times 10^{-14}$
Sulfeto de cobalto - CoS	$3,0 \times 10^{-26}$	$1,7 \times 10^{-13}$
Sulfeto cúprico - CuS	$8,5 \times 10^{-45}$	$9,2 \times 10^{-23}$
Sulfeto ferroso - FeS	$3,7 \times 10^{-19}$	$6,1 \times 10^{-10}$
Sulfeto de níquel - NiS	$1,4 \times 10^{-24}$	$1,2 \times 10^{-12}$
Sulfeto de zinco - ZnS	$1,2 \times 10^{-23}$	$3,5 \times 10^{-12}$

Font: Handbook of chemistry and physics, 1972.

#### 4.1.4 Uso de gás hidrogênio como agente redutor de metais

O uso de gases como redutores de sais metálicos contidos em soluções aquosas é uma possibilidade que tem sido muito estudada para aplicações em escala industrial. Neste contexto, o uso do gás hidrogênio como agente redutor produz a precipitação do elemento seja em estado metálico, ou num estado de oxidação menor. Íons metálicos tais como  $Ni^{++}$ ,  $cu^{++}$  e  $Co^{++}$  podem ser reduzidos pelo  $H_2$  a 25 °C e 1 atm. de pressão, de acordo com a seguinte equação geral:



Quando a redução gasosa é feita a partir de soluções amoniacais o processo requer a presença de núcleos metálicos onde o metal reduzido é depositado sobre a superfície das sementes metálicas pre-existentes que catalisam a reação representada pela equação:



#### 4.1.5 Outros métodos alternativos de recuperação de metais

Existem outros métodos alternativos para recuperação de metais não-ferrosos de soluções e rejeitos industriais. Entretanto, tais métodos dependem de estudos experimentais para determinação das viabilidades econômicas para suas aplicações. Os principais são:

- **Cementação**- Consiste na substituição metálica que ocorre quando uma solução ácida que contém um íon metálico entra em contato com um metal mais ativo. Por exemplo a remoção de cobre por cementação com ferro.

- **Precipitação eletroquímica** – Baseia-se no fato de que, quando um potencial elétrico é aplicado a uma solução eletrolítica, ocorre a migração de íons em direção a eletrodos que são carregados com eletricidade opostas com a conseqüente redução de íons positivos metálicos no eletrodo negativo.
- **Troca iônica** – Os íons metálicos de uma solução residual são retidos num leito de uma resina através da troca iônica com outro íon originalmente ligado a resina. Os valores metálicos são recuperados a partir das soluções regenerantes da resina as quais são de menores volumes e de concentrações maiores do que as soluções residuais.
- **Extração com solvente** – Existem vários estudos visando o recuperação de metais a partir de soluções diluídas por extração solvente. Estudos tem sido feitos, por exemplo, para recuperação de cobre por extração com amoníaco.

## 5 PROCESSOS DE RECUPERAÇÃO E EQUIPAMENTOS

A precipitação química de metais não-ferrosos pode ser efetuada empregando sistemas descontínuos ou intermitentes, e sistemas contínuos. Os primeiros são usados preferencialmente quando os volumes de solução a serem processados são pequenos, ou quando ocorrem variações de composição e conteúdo na solução exigindo assim modificações no processamento a medida que as características do sistema variam. Já, os sistemas contínuos são utilizados quando soluções têm características uniformes e/ou quando os volumes a serem processados são grandes (geralmente acima de 100.000 litros/dia de solução).

Para a determinação dos níveis ótimos dos processos de precipitação devem ser executados programas de testes em escala de laboratório usando diversas soluções a serem processadas. Ou seja, verificação de faixas de precipitação empregando diferentes agentes precipitantes em função da temperatura, pH e pressões parciais dos gases para precipitarem os diferentes metais presentes; velocidades de agitação, tempos requeridos para mistura e sedimentação e outros parâmetros que forem necessários.

### 5.1 Processos descontínuos

Esse sistema, ilustrado na FIG. 2, consiste de dois tanques, cada um dos quais deve ter capacidade suficiente para processar as soluções residuais geradas num certo período de tempo. Quando um tanque está cheio, o mesmo é agitado com o objetivo de homogeneizar a solução contida e toma-se uma alíquota a qual é analisada para determinação dos teores dos metais presentes. As quantidades de agentes químicos a serem adicionados para promover a precipitação total ou seletiva de metais são calculadas com base na composição e pH das soluções a serem processadas. Após a adição dos agentes precipitantes, as soluções são novamente agitadas por períodos de tempo previamente determinados e, em seguida a solução fica em repouso por certo período de tempo para sedimentação.



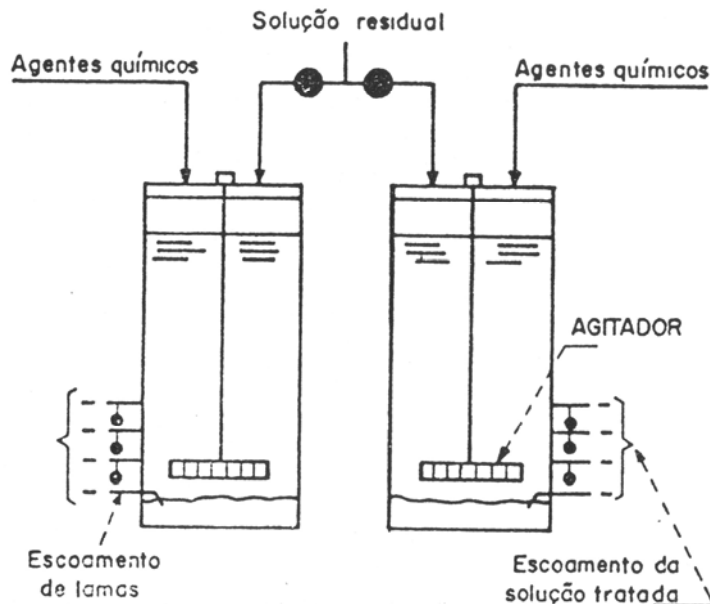


FIGURA 2 – Sistema descontínuo para tratamento de soluções residuais  
Fonte: VILLEGAS, 1980.

## 5.2. Processos contínuos

No processo contínuo, como mostrado na FIG. 3, usa-se um tanque preliminar de condicionamento onde as soluções são retidas por determinado tempo com o objetivo de nivelar qualquer flutuação nas características das soluções de forma que a alimentação de material no sistema seja o mais homogêneo possível. O processamento consiste, inicialmente, na adição de soluções alcalinas ou ácidas para ajustar o pH ao nível próprio de precipitação ótima. A faixa de adição química é controlada através de um sensor de pH colocado no tanque de reação o qual ajusta automaticamente a velocidade da bomba de alimentação química. Geralmente são adicionados polímeros para promover maior coagulação. Os fluxos de solução residual são passados do tanque de reação para um tanque de floculação e em seguida enviadas a um espessador ou clarificador. A lama do clarificador que contém os metais são enviadas para recuperação do metal de interesse.

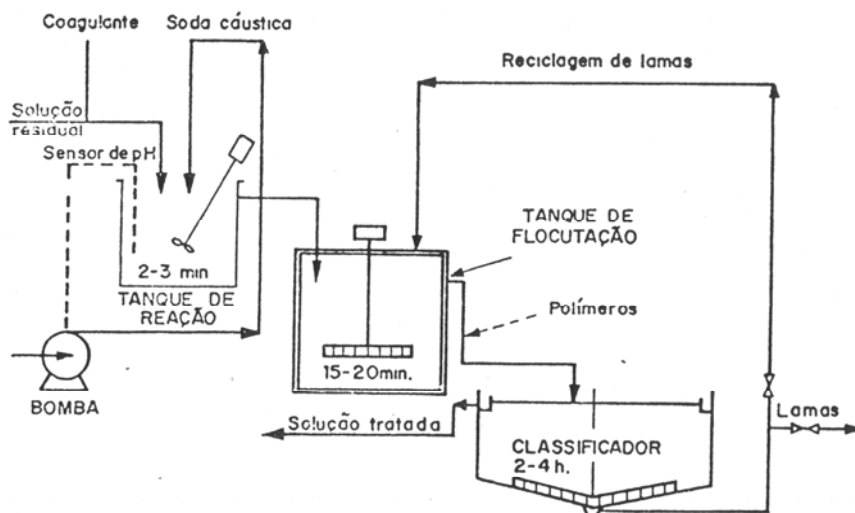


FIGURA 3 – Sistema contínuo para tratamento de soluções residuais  
Fonte: VILLEGAS, 1980.

## 6 RECUPERAÇÃO DE VALORES METÁLICOS A PARTIR DE RESÍDUOS SÓLIDOS E SEMI-SÓLIDOS

Os resíduos sólidos e semi-sólidos industriais (cavacos, limalhas, pós, soldas, lamas, lodos pastas, etc.) dos metais não-ferrosos gerados nos processos de mineração, beneficiamento, fusão, refino, industrialização e tratamentos de rejeitos e resíduos desses metais geralmente são reutilizados para recuperação de valores metálicos presentes. Os métodos de processamento desses resíduos dependem do estado que se apresentam os resíduos bem como a forma química dos metais a serem recuperados.

Os processos para recuperação desses metais podem ser agrupados em dois grupos principais: pirometalúrgico; onde, geralmente sucatas, limalhas, pós, etc., gerados na fusão e refino são reprocessadas nesses próprios processos, e hidrometalúrgico que consiste na utilização de produtos químicos, em meio líquido, para recuperação do metal de interesse.

### 6.1 Recuperação de zinco e cobre de resíduos e obtenção de compostos químicos derivados desses metais

Para produzir compostos químicos derivados dos metais não-ferrosos podem ser utilizados além dos metais puros, outros materiais tais como resíduos e rejeitos industriais cujos valores metálicos mostrarem promissores. Neste sentido, foi desenvolvido pelo CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas gerais estudos, em escala de laboratório, do aproveitamento de dois resíduos sólidos para obtenção de derivados do zinco e cobre cujas características químicas são mostradas na TAB 2. Tendo em vista a grande aplicação de compostos químicos desses metais na agricultura, os derivados escolhidos foram: sulfato de zinco, sulfato de cobre. Os resultados do estudo são mostrados a seguir:

TABELA 2  
Características químicas dos resíduos industriais

Elementos	Resíduo de zinco (%)	Resíduo de cobre (%)
Cobre	-	42,8
Zinco	77,3	16,8
Alumínio	-	11,6
Ferro (total)	4,8	2,9
Chumbo	0,3	-
Cádmio	0,02	-

Fonte: CETEC, 1987.

#### 6.1.1. Obtenção de sulfato de zinco

O sulfato de zinco se apresenta na forma heptahidratada ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), e é produzido a partir do zinco eletrolítico, por lixiviação sulfúrica de minérios de zinco calcinados ou através de resíduos de zinco devidamente selecionados como os gerados nos processos de galvanização. Após a lixiviação, a mistura é filtrada e ao líquido claro se adiciona pó de zinco para eliminar os metais pesados, como cádmio. Em seguida, depois de filtrado novamente, o líquido é evaporado para que cristalize o sulfato de zinco que é utilizado em vários segmentos industriais e como micro-nutriente na agricultura. A matéria-prima usada nos estudos do CETEC, foi um resíduo industrial na forma de pó cuja característica química mostrada na Tabela 2 demonstra ser de alto teor de zinco e baixos valores de alumínio e cádmio, sendo estes dois últimos indesejáveis na agricultura.

O processo de obtenção do sulfato de zinco, pelo CETEC, a partir do resíduo obedeceu ao seguinte procedimento:

- Dissolução do resíduo com solução diluída de ácido sulfúrico (1 parte de ácido para 1 parte de água). Nesse processo, cuidados especiais devem ser tomados tais como: agitação constante da mistura, adição do resíduo pouco a pouco à solução ácida e manter o local ventilado ou utilizar sistema de exaustão caso seja utilizada grande quantidade de resíduo. Isto, porque a reação de zinco com ácido sulfúrico se processa vigorosamente com desprendimento de calor e evolução de hidrogênio que, em mistura com o ar é extremamente explosivo. A equação química da reação é a seguinte:
  - $\text{Zn}_{(\text{sólido})} + \text{H}_2\text{SO}_4_{(\text{aq.})} \rightarrow \text{ZnSO}_4_{(\text{aq.})} + \text{H}_2_{(\text{gás})}$
- Filtração da mistura para retirada de material insolúvel;
- Evaporação da solução;
- Cristalização do sulfato de zinco;
- Após a evaporação do extrato obteve-se o sulfato de zinco cristalizado com 98,7 % de pureza. A FIG. 4 mostra o fluxograma do processo.

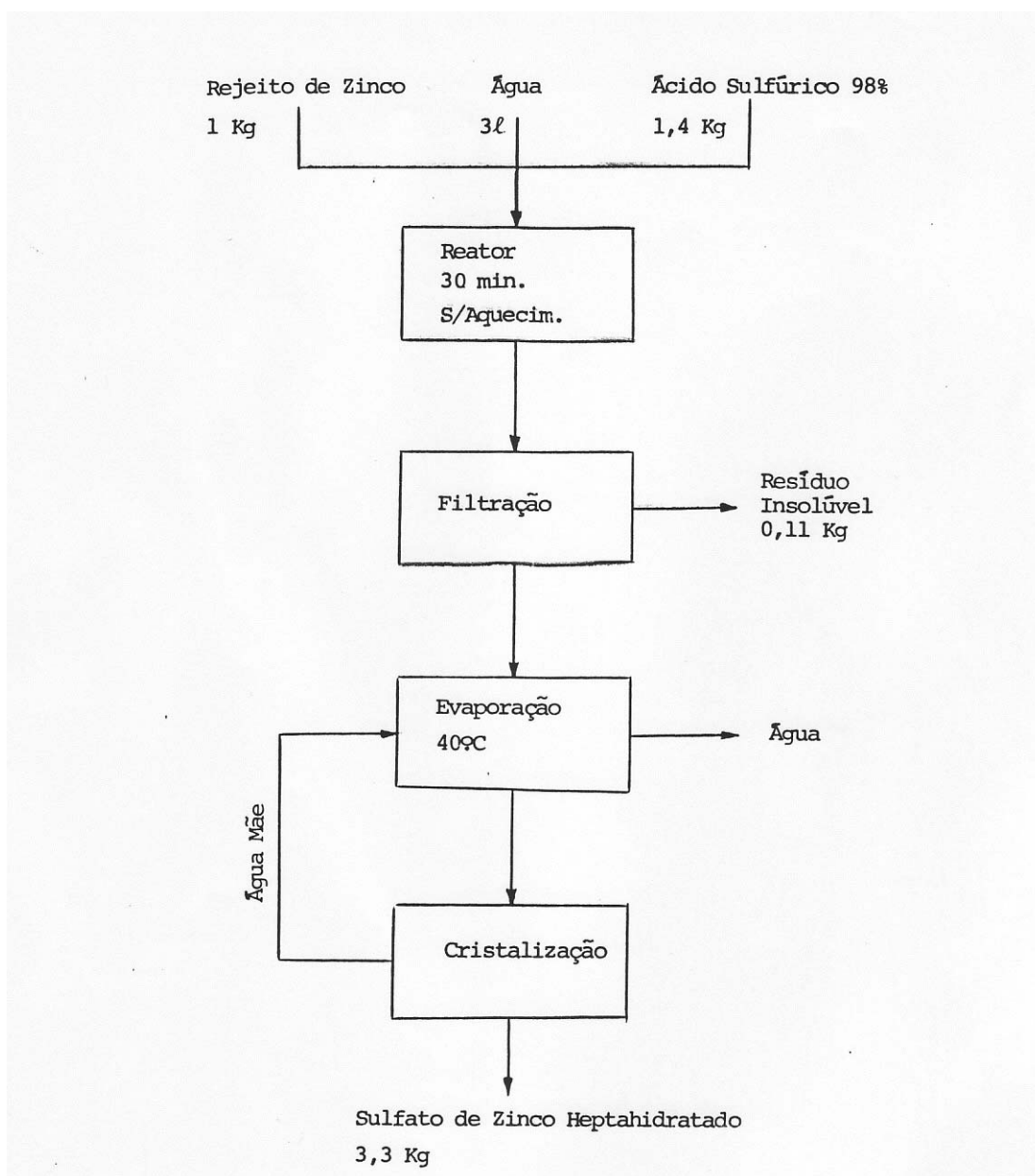


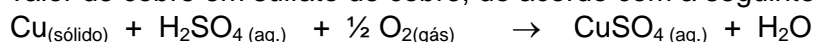
FIGURA 4 – Fluxograma de obtenção de sulfato de zinco  
Fonte: CETEC, 1987.

### 6.1.2 Obtenção de sulfato de cobre

O sulfato cúprico que se apresenta na fórmula pentahidratada ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ). É o composto de cobre mais importante e a partir do qual se obtém muitos compostos de cobre. Seu uso mais intenso é na agricultura, principalmente, como ingrediente ativo da calda bordalesa (mistura de cal e sulfato cúprico na água) empregado como praguicida e fungicida.

A extração de cobre de minério ou sucata tem sido muito pesquisada. Dependendo do tipo de material e do teor de cobre presente, várias técnicas pirometalúrgicas e hidrometalúrgicas ou extração com solventes vêm sendo utilizadas para extração econômica desse metal. Nos processos pirometalúrgicos os minerais ou sucatas são reduzidos em fornos convitinho diretamente em cobre metálico e nos processos hidrometalúrgicos os minerais ou outros resíduos nas formas de óxidos ou sulfetos são atacados por soluções aquosas diluídas de ácido sulfúrico ou de sulfato férrico para extração do cobre.

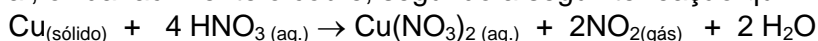
Um dos processos normalmente usado para extração de cobre de sucatas como sulfato, consiste na digestão da sucata em solução de ácido sulfúrico aquecida e aerada para converter o valor de cobre em sulfato de cobre, de acordo com a seguinte reação:



Nesse processo, além da concentração do ácido, tamanho das partículas e temperatura a pressão de oxigênio é importante na velocidade de oxidação do cobre

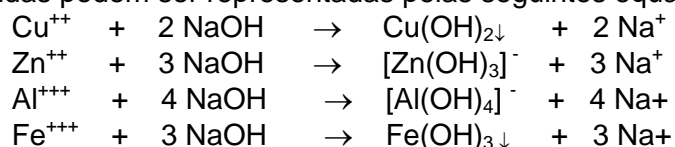
No estudo feito pelo CETEC foi utilizado um resíduo de cobre na forma de partículas metálicas cuja característica química é mostrada na TAB. 2 e obedeceu ao seguinte procedimento:

- Dissolução do resíduo de cobre com uma solução aquosa com 28 % de água régia (3 partes de ácido clorídrico e 1 parte de ácido nítrico). A mistura ácida além de dissolver o material, oxida facilmente o cobre, segundo a seguinte reação química:

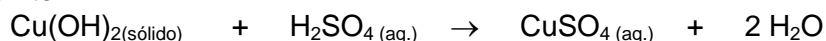


O inconveniente de se utilizar o ácido nítrico como agente de oxidação do cobre é a evolução de óxidos de nitrogênio durante a reação que são tóxicos. Neste caso, em instalações industriais, os gases evoluídos devem ser tratados antes de serem liberados para a atmosfera.

- Filtração da mistura formada;
- Neutralização da solução filtrada com hidróxido de sódio em excesso ( $\text{pH} = 14$ ). Nessa etapa o alumínio e zinco presentes no resíduo e solúveis com o ataque ácido, são separados do cobre porque os mesmos devido ao caráter anfótero formam com o hidróxido de sódio, em excesso, complexos solúveis enquanto o cobre forma hidróxido cúprico insolúvel. O ferro presente no resíduo ainda continua associado ao cobre pois o mesmo forma com o hidróxido de sódio o hidróxido de ferro insolúvel. As reações envolvidas podem ser representadas pelas seguintes equações iônicas:



- Solubilização do hidróxido de cobre. Após a lavagem do hidróxido de cobre com água para retirada do excesso de alcalinidade, o mesmo é solubilizado novamente, desta vez, com uma solução diluída de ácido sulfúrico para obtenção da solução de sulfato de cobre (FIG. 5), que depois de evaporada produz o sulfato de cobre cristalizado. A reação é a seguinte:



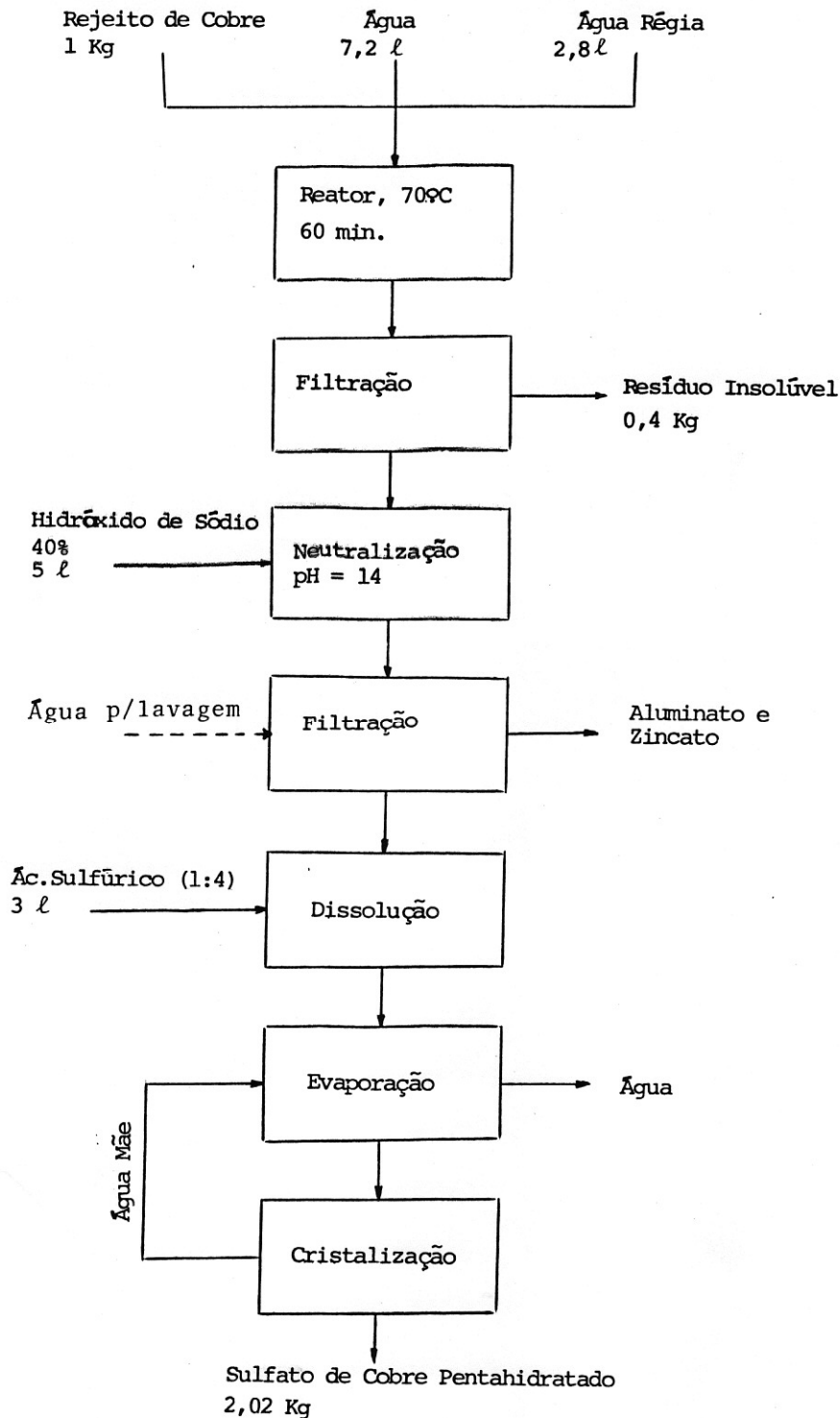


FIGURA 5 – Fluxograma do processo de obtenção de sulfato de cobre  
Fonte: CETEC, 1987.

### 6.1.3 Obtenção de oxiclreto de cobre

O oxiclreto de cobre usado como bactericida e fungicida na agricultura, é um sal de composição variada que contém entre 24 a 57 % do elemento cobre. Sua fórmula química é  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$  ou  $\text{ClCu}_2\text{H}_3\text{O}_3$ . O processo mais empregado para a sua obtenção consiste no ataque de sucata selecionada, com ácido clorídrico em reator aerado com ar, durante várias horas. A reação desse processo é a seguinte.



#### 6.1.4 Obtenção de óxido cuproso

O óxido cuproso de fórmula química ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) é empregado também na agricultura. Um dos processos de obtenção consiste no aquecimento em forno de cobre metálico em pressão controlada de oxigênio, a temperaturas elevadas. Um segundo processo é o eletrolítico o qual tem sido o principal método empregado para obtenção de óxido cuproso destinado a fabricação de tintas e aplicações agrícolas. O processo consiste na passagem de corrente elétrica numa solução de cloreto de sódio onde o anodo é de cobre refinado e o catodo uma lâmina de cobre. O óxido cuproso se forma no anodo. O tamanho das partículas do produto depende da temperatura, do pH e do tempo de contato do óxido depositado com o eletrólito. Geralmente, formam dois produtos um de cor amarelo que se usa como fungicida e o de cor roxa de grãos maiores, se utiliza para fabricação de tintas.

## 7 COMERCIALIZAÇÃO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS

As Federações de Indústrias de alguns Estados do Brasil mantém o serviço gratuito de Bolsa de Recicláveis que tem como objetivo promover o intercâmbio e o fortalecimento do setor de reciclagem através de informações em meio eletrônico sobre: oferta, procura e doação de resíduos. A FIEMG – Federação das Indústrias do Estado de Minas Gerais publica semanalmente classificados atualizados da Bolsa de resíduos anunciando a categoria, tipo, natureza e observações sobre o resíduo. Tais informações podem ser encontradas no link <[www.bolsadereciclaveis.com.br](http://www.bolsadereciclaveis.com.br)>.

### Conclusões e recomendações

As perspectivas de aplicação dos processos mencionados para obtenção de sulfato de zinco e de sulfato de cobre a partir de resíduos industriais são bastante promissoras tendo em vista a simplicidade dos equipamentos empregados. Entretanto, para produção de oxicloreto de cobre e óxido cuproso exige-se equipamentos e técnicas mais sofisticadas. Obviamente, para produção de qualquer um dos compostos químicos derivados do zinco e cobre pelos processos e matérias-primas descritos, deve ser de responsabilidade de técnicos capacitados, e recomenda-se desenvolver estudos em escala de laboratório ou mesmo em escala piloto para que se possa inferir os parâmetros técnicos e econômicos mais próximos da realidade para uma análise da viabilidade econômica de um empreendimento em escala industrial.

### Referências

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA/ANVISA. CONSULTA PÚBLICA N. 62 DE 02 DE OUTUBRO DE 2006. Informações comuns: hidróxido de cobre, oxicloreto de cobre, óxido cuproso, uso agrícola. Disponível em: <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B16297-1-0%5D.pdf>>. Acesso em: 20 jul. 2007.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL - CETESB. NT-16 **Nota técnica sobre tecnologia de controle:** galvanoplastia. Maio, 1990

Environmental impacts and pollution controls in the lead-zinc-copper industry. **Industry and Environment**. v. 5, n 1, jan./mar.,1982

FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS – CETEC. **Produção de compostos químicos inorgânicos derivados do cobre e zinco a partir de resíduos industriais.** Relatório Técnico Final, 1987.

HANDBOOK of chemistry and physics. 53<sup>rd</sup> ed. Cleveland, OH: Chemical Rubber, 1972.

VILLEGAS, Edwin Auza. Recuperação de metais pesados a partir de resíduos industriais. In: CONGRESSO ANUAL DA ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE METAIS (ABM), 35. São Paulo. Anais do XXXV Congresso Anual da ABM. S.PAULO-SP : ABM, 1980.

#### **Nome do técnico responsável**

Luiz Rodrigues Pereira – Engenheiro Químico

#### **Nome da Instituição do SBRT responsável**

Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais - CETEC

#### **Data de finalização**

20 jul. 2007