

RECUPERAÇÃO HIDROMETALÚRGICA DO MANGANÊS A PARTIR DE ESCÓRIAS DE ALTO FORNO*

Gustavo Henrique Sousa¹
Igor Cuzzuol dos Santos²
Jorgimara de Oliveira Braga³
Loyslene Rabelo Fernandes⁴
Athos Fernandes Araujo⁵

Resumo

A recuperação de metais tem atraído interesse em virtude de novas e diferentes tecnologias que visam a reutilização desses elementos químicos em novos processos produtivos. A recuperação de manganês a partir de escórias de alto forno é uma alternativa para a reutilização deste metal. Este trabalho teve como objetivos: avaliar o uso de uma rota hidrometalúrgica para o tratamento e recuperação de manganês presente em escórias de alto forno. A rota hidrometalúrgica para recuperação do manganês envolveu a moagem da escória e lixiviação em meio ácido, utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 2 mol/L, por 1 e 4 horas. Os resultados da lixiviação foram caracterizados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) com o objetivo de obter o teor de manganês recuperado das lixiviações e analisar as variações em função do tempo de cada amostra em solução de HCl. Os resultados indicaram a possibilidade de recuperação de até 15,76% de manganês.

Palavras-chave: Rotas hidrometalúrgicas; Lixiviação; Recuperação de manganês

HYDROMETALLURGICAL RECOVERY OF MANGANESE FROM BLAST FURNACE SLAG

Abstract

The recovery of metals has attracted interest by virtue of new and different technologies that aim at the reuse of these chemical elements in new productive processes. The recovery of manganese from blast furnace slag is an alternative for the reuse of this metal. The objective of this work was to evaluate the use of a hydrometallurgical route for the treatment and recovery of manganese present in blast furnace slag. The hydrometallurgical route for recovery of manganese involved the grinding of the slag and leaching in acid medium using a 2 mol/L hydrochloric acid solution (HCl) for 1 and 4 hours. The results of leaching were characterized by Atomic Absorption Spectrometry (AAS) in order to obtain the recovered manganese content of the leach and to analyze the time variation of each sample in HCl solution. The results indicated the possibility of recovery of 15.76% of manganese.

Keywords: Hydrometallurgical routes; Leaching; Manganese recovery.

¹ Engenharia Metalúrgica, Mestrando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

² Engenharia Metalúrgica, Doutorando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

³ Engenharia Química, Doutoranda, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁴ Engenharia Metalúrgica, Mestranda, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

⁵ Engenharia Metalúrgica, Mestrando, Departamento de Engenharia Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

O atual ciclo de crescimento econômico do país está atrelado aos aspectos dos passivos ambientais industriais e fortemente condicionado ao uso dos recursos naturais de forma pouco eficaz [1]. Torna-se então, necessário a adoção de estratégias de desenvolvimento industrial que contemplem alternativas tecnológicas para reduzir os impactos dos resíduos ao meio-ambiente, e preservar os recursos naturais, sem comprometer o crescimento da atividade econômica. Deve-se buscar a implementação de um modelo de atividade industrial baseado na conservação de energia e principalmente na recuperação de materiais. O ideal é proporcionar o desenvolvimento industrial com a máxima recuperação dos resíduos, utilizando cada vez mais, processos tecnologicamente limpos, uma vez que a disposição incorreta desses resíduos pode causar contaminação do solo, água e ar [2].

Na atualidade, mais de 10 mil toneladas de escórias são geradas no Brasil [3]. Para evitar a disposição incorreta desses resíduos, diversas alternativas vêm sendo aplicadas, umas delas é a minimização dos impactos ambientais através da reciclagem e recuperação dos metais presentes nas escórias [4]. Visando desenvolver uma alternativa para aproveitamento de forma mais eficaz e economicamente viável dos componentes existentes na escória, este trabalho vislumbra avaliar o uso de uma rota hidrometalúrgica para o tratamento e recuperação de manganês.

Recuperar metais a partir de resíduos de processos de produção tornou-se algo interessante para as empresas. O metal deste presente estudo, por exemplo, representa um valor significativo no total intrínseco na produção de aço das indústrias siderúrgicas. Para a empresa, é a oportunidade de praticar o desenvolvimento sustentável adquirindo matéria-prima a partir de um resíduo [5]. Segundo [6], a tecnologia de recuperação de metais a partir da escória tem custo baixo ou no máximo igual ao do beneficiamento do produto primário, o que é ambientalmente vantajoso e possui uma competitividade econômica. Tornando-se, portanto, promissor o avanço de pesquisas para desenvolver tecnologias modernas e eficazes na recuperação de metais contidos em escórias.

Esse artigo aborda a recuperação do manganês presente em escória de alto forno, no qual apresenta o passo a passo do processo hidrometalúrgico, tendo como principal objetivo a alternativa de recuperar este metal, minimizando sua extração no meio ambiente. O crescente aumento de geração de escória e a falta de pesquisas sobre recuperação de metais a partir de escórias de alto forno foram à razão pela qual esse artigo foi desenvolvido. No processo hidrometalúrgico, o fator tempo de reação, granulometria e concentração do ácido foi fundamental para a eficiência da recuperação de manganês.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia utilizada para a realização do tratamento da escória é dividida nas etapas de preparação das amostras e lixiviação. O projeto foi desenvolvido obedecendo as etapas dispostas no fluxograma da Figura 1.



Figura 1. Fluxograma das etapas do projeto.

2.1. Preparação das amostras

Para desenvolvimento deste estudo foram obtidos 2 kg de escória de alto forno, cujo a composição é mostrada na Tabela 1 e a distribuição granulométrica da escória como recebida é mostrada na Tabela 2. No processamento físico da escória recebida foi utilizado um moinho de bolas, tendo como finalidade a redução da granulometria, aumento da área superficial e a liberação das espécies de interesse contidas na escória, melhorando o contato com o ácido. O que permite uma maior eficiência no posterior processo de lixiviação.

Tabela 1. Composição química da escória de alto forno

Composição química base seca (%)	FeO	0,45
	MgO	5,30
	SiO ₂	32,40
	Al ₂ O ₃	11,00
	CaO	44,00
	MnO	0,55
% H ₂ O		6,30

Tabela 2. Distribuição granulométrica da escória como recebida

Parâmetros	Escória Alto-forno (%)	
Distribuição granulométrica (abertura das malhas em mm)	8,00	0
	6,35	0,11
	4,76	0,32
	3,00	1,07
	2,00	13,7
	1,00	45,29
	0,500	26,77
	0,250	9,1
	0,150	2,03
	0,125	0,11
	0,105	0,43
	< 0,105	1,07
	TM	1,33

A quantidade de 2 kg de escória foi levada para estufa a uma temperatura de 40 graus durante 22 horas com a finalidade de retirar a umidade presente na escória. Após retirada a umidade, foi realizado o quarteamento em um Divisor de Rifles tipo Jones. Em seguida 1kg da massa de escória quarteada foi peneirada à seco por 20 minutos, para classificação do material. A sequência de peneiras utilizada foi: peneira de 10# (Mesh) com abertura das malhas de 2 mm a peneira de 18# com abertura das malhas de 1 mm. Valores de abertura em (mm) e (mesh) de acordo com as peneiras da ASTM (American Society Testing and Materials).

2.2. Lixiviação

A lixiviação foi utilizada com o objetivo de separar metais de valor da ganga. A lixiviação foi realizada utilizando uma solução de ácido clorídrico (HCl) na concentração de 2 mol/L. Para a lixiviação, utilizou-se a escória com a granulometria de aproximadamente 1 mm, por 1 e 4 horas. E a escória com granulometria de aproximadamente 2 mm por 1 hora. Avaliando a influência da granulometria e tempo. Para as três condições de amostras, foram utilizados praticamente a mesma quantidade em gramas para cada, como mostra a Figura 2 dos valores na balança analítica.

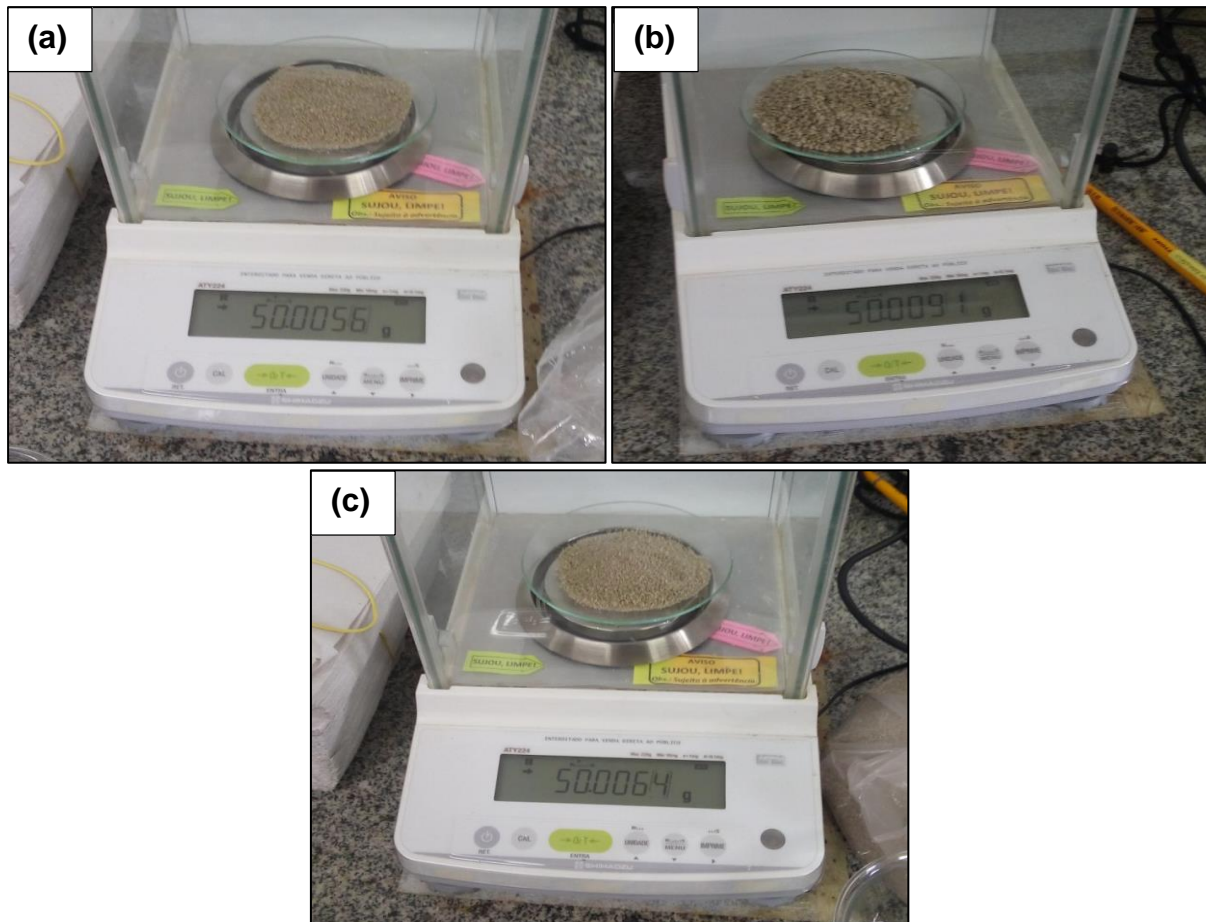


Figura 2. Massa de cada porção de escória de alto forno utilizada na lixiviação.

A primeira amostra, Figura 2a, de aproximadamente 1 mm de granulometria e 50,0056 gramas foi imersa em 100 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração de 2 mol/L por 4 horas. A segunda amostra, Figura 2b, de aproximadamente 2 mm de granulometria e 50,0091 gramas foi imersa em 100 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração de 2 mol/L por 1 hora. A terceira amostra, Figura 2c, de aproximadamente 1 mm de granulometria e 50,0064 gramas foi imersa em 100 ml de solução de ácido clorídrico (HCl) com concentração de 2 mol/L por 1 hora. As amostras imersas nos ácidos são apresentadas na figura 3.

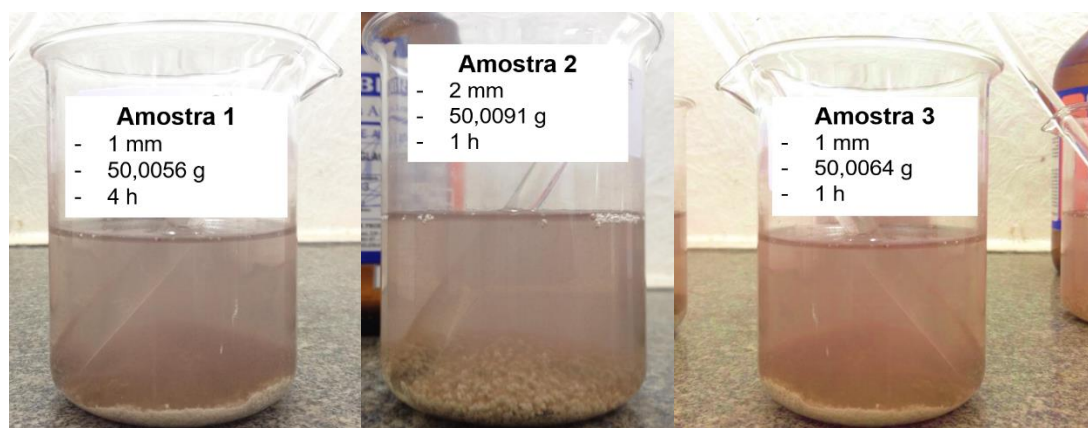


Figura 3. Amostras de alto forno imersas em ácido clorídrico.

Os licores lixiviados de cada uma das três condições de amostras foram filtrados num papel de filtro quantitativo de filtragem rápida. Os filtrados foram armazenados em tubos de ensaio e os materiais retidos no papel de filtro foram lavados com água deionizada, em seguida colocados na estufa durante 24 horas a 60°C para secagem e pesagem do resíduo. Por fim, os resultados da lixiviação foram caracterizados por Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) com o objetivo de obter o teor de manganês recuperado das lixiviações e analisar as variações em função da granulometria e tempo das amostras em solução de HCl. O Plano de Amostragem utilizado foi Segundo Standard Methods for Examination of Water and Wastewater (SM3111B) [7] e norma ABNT NBR 9898:1987 [8].

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com a sequência de lixiviação em solução de ácido clorídrico foi possível realizar análise quantitativa do licor para avaliar os resultados de extração do manganês. É descrito na Tabela 3 o resultado para cada condição de amostra.

Tabela 3. Resultados da extração de manganês para cada amostra após a rota hidrometalúrgica

Amostra 1				
Ensaio	Resultado	Unidade	LQ	Método
Manganês Total	331	mg/L	0,01	SM 3111 B
Amostra 2				
Ensaio	Resultado	Unidade	LQ	Método
Manganês Total	287	mg/L	0,01	SM 3111 B
Amostra 3				
Ensaio	Resultado	Unidade	LQ	Método
Manganês Total	312	mg/L	0,01	SM 3111 B

Legenda:

SM: Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater, 22nd. Edition, 2012.

LQ: Limite de Qualificação do método de ensaio.

Com bases nos resultados acima e nos dados do processo, Tabela 4, foi possível calcular a porcentagem de recuperação do manganês para cada condição de amostra. Os resultados da recuperação de Mn são apresentados na Tabela 5.

Tabela 4. Dados da rota hidrometalúrgica

Dados do processo	
Ácido clorídrico 2,00 mol/L	100 ml
Massa da escória	50 g
Tempo de lixiviação	1 h e 4 h
Teor original do manganês (Mn)	0,42%
Manganês contido na Alimentação	$\frac{\text{Massa da escória} \times \text{Teor original Mn}}{100}$ $\frac{50g \times 0,42}{100} = 0,21g \text{ de Mn}$

Tabela 5. Recuperação de manganês para cada amostra

Recuperação do Mn após a Lixiviação	
Amostra 1	$\text{Recuperação Mn} = 331 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1\text{L}$ $\text{Rec. Mn} = 33,1 \text{ mg} = 0,0331\text{g}$ $\text{Rec. Mn} = \frac{0,0331\text{g}}{0,21\text{g}} \times 100 = 15,76\% \text{ de Mn}$
Amostra 2	$\text{Recuperação Mn} = 287 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1\text{L}$ $\text{Rec. Mn} = 28,7 \text{ mg} = 0,0287\text{g}$ $\text{Rec. Mn} = \frac{0,0287\text{g}}{0,21\text{g}} \times 100 = 13,66\% \text{ de Mn}$
Amostra 3	$\text{Recuperação Mn} = 312 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,1\text{L}$ $\text{Rec. Mn} = 31,2 \text{ mg} = 0,0312\text{g}$ $\text{Rec. Mn} = \frac{0,0312\text{g}}{0,21\text{g}} \times 100 = 14,86\% \text{ de Mn}$

A amostra 1 obteve a maior porcentagem de recuperação de Mn. Esta amostra possui a mesma granulometria da amostra 3, se diferenciando apenas no tempo de imersão no ácido, no qual a amostra 1 ficou imersa em um tempo quatro vezes maior. As amostras 2 e 3 ficaram imersas no ácido no mesmo período de tempo, 1 hora. O que diferenciou estas amostras foi a granulometria da escória, no qual a amostra 2 apresenta uma granulometria de 2 mm e a amostra 3 de 1 mm. Portanto, a granulometria é uma variável que influencia na recuperação hidrometalúrgica. A amostra 3, que possui a maior granulometria das três amostras e que ficou imersa no menor tempo estudado, foi a que obteve a menor porcentagem de recuperação de Mn.

O aumento na recuperação devido a granulometria é devido superfície de contato, visto que, a diminuição do diâmetro das partículas da escória aumentou a superfície de contato. Isto fez com que a escória ficasse mais exposta ao ácido, o que acarretou em uma melhor lixiviação. De acordo com [9,10], as reações para ocorrer dependem do contato entre as substâncias reagentes, assim quanto maior a superfície de contato, maior será o número de colisões entre as partículas e conseqüentemente maior será a velocidade da reação. Seguindo o mesmo raciocínio, um maior tempo de imersão no ácido, possibilitou em um tempo maior de reação, o que também influenciou em uma lixiviação mais eficaz.

4 CONCLUSÃO

Diante dos resultados obtidos, foi possível concluir que:

- A rota hidrometalúrgica proposta neste trabalho apresentou uma recuperação considerável de manganês, chegando a um máximo de 15,76% do teor original de manganês.
- A granulometria e tempo de imersão são variáveis que influenciam na recuperação de manganês a partir de escória de alto forno por lixiviação ácida. Concluindo-se que quanto menor a granulometria maior a recuperação do metal manganês da escória de alto forno. Porém, o tempo de imersão influenciou pouco no percentual recuperado conforme é possível observar pela diferença de 5,71% entre os resultados das amostras 1 e 3.
- A rota hidrometalúrgica para a extração de manganês a partir de escória é uma opção mais sustentável para a obtenção deste metal, uma vez que parte de um processo de reciclagem de resíduo siderúrgico.
- A escória de alto forno tem um grande potencial para recuperação metálica via rota hidrometalúrgica, visto que os resultados indicam que a obtenção de manganês metálico é economicamente viável.

REFERÊNCIAS

- 1 SIREE. III Seminário Internacional sobre Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos: Cidades Sustentáveis e Experiências Inovadoras na Gestão de Resíduos de Equipamentos Eletroeletrônicos. Recife: Massangana, fev. 2013.
- 2 Luppi TVS. Recuperação de prata a partir de radiografias. 2008. 70 f. Monografia (Especialização) - Curso de Tecnologia em Processos Ambientais, Faculdade SENAI de Tecnologia Ambiental, São Bernardo do Campo, 2008.
- 3 SOUZA, Eduardo Bezerra de Oliveira. Escórias de aciaria e resíduos de concretos refratários em componentes de pavimentação. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2007.
- 4 Domingues T.C.G. Teor de metais pesados em solo contaminado com resíduo de sucata metálica, em função de sua acidificação. 2009. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de PósGraduação Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2009.
- 5 Rashchi F, Naseri NJ. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC Board scraps. Separation And Purification Technology, Tehran, 2012: 92: 36-42: p.1-42.
- 6 LIMA *et. al.* Recuperação de manganês, ferro eletrolítico, magnésio e escória silicatada provenientes de escórias siderúrgicas. Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola Politécnica da Universidade Federal da Bahia. Bahia, 2000.
- 7 Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater, 22nd. Edition, 2012.
- 8 Associação Brasileira De Normas Técnicas. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores. Rio de Janeiro. 1987.
- 9 CIMM. Superfície de Contato. Dicionário-Materiais. Disponível em: <<https://www.cimm.com.br/portal/verbetes/exibir/1657-superficie-de-contato>>. Acesso em 18 de maio de 2019.
- 10 Fernandes, Loyslene Rabelo; Sousa, Gustavo Henrique. Avaliação da corrosão no aço 10B22 para fixadores, p. 1573-1583. In: 73º Congresso Anual da ABM, São Paulo, 2018. ISSN: 2594-5327, DOI 10.5151/1516-392X-3170.