

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Dissertação de Mestrado

“Tratamento Hidrometalúrgico do Resíduo da Rota de
Processamento de Zinco Primário para a Recuperação
de Sulfato de Cálcio Visando Aplicação Industrial”

Autor: Carolina Bittencourt de Abreu
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Março de 2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas

Carolina Bittencourt de Abreu

TRATAMENTO HIDROMETALÚRGICO DO RESÍDUO DA ROTA DE
PROCESSAMENTO DE ZINCO PRIMÁRIO PARA A RECUPERAÇÃO DE
SULFATO DE CÁLCIO VISANDO APLICAÇÃO INDUSTRIAL

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais.

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientador: Prof. Afonso Henriques Martins

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2009

Ao meu querido tio André

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de alguma forma, direta ou indireta, para a realização deste trabalho. A contribuição de todos foi fundamental para a conclusão deste trabalho.

Em especial gostaria de agradecer ao Professor Afonso Henriques Martins que, ao me orientar, depositou sua confiança em mim e exerceu papel fundamental em minha formação como pesquisadora.

À Votorantim Metais Zinco pela oportunidade e apoio no desenvolvimento deste trabalho, de maneira especial, agradeço aos senhores Adelson Dias de Souza, Daniel Dayrell Pereira e José Antonio de Magalhães. Aos técnicos e funcionários da Votorantim Metais que por vezes mantiveram-se anônimos e foram fundamentais no desenvolvimento deste.

A Fosfértil S.A. na pessoa do Sr. Sérgio Guidolin, pela concessão de amostras.

Aos professores do curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas pela transmissão do conhecimento e por toda dedicação.

Aos técnicos, funcionários, colegas e estagiários da Escola de Engenharia da UFMG que sempre foram atenciosos e mostraram-se dispostos a ajudar, em especial àqueles que ligados ao Laboratório de Hidrometalurgia.

Aos meus pais, amigos e familiares pelo apoio incondicional e carinho.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	4
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	4
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
3 REVISÃO DE LITERATURA.....	6
3.1 TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO DO ZINCO.....	6
3.1.1 Processamento de Zinco Primário Pela Votorantim Metais Zinco – Unidade Três Marias (MG) (VM-Zn-TM).....	7
3.1.2 Circuito Silicato.....	8
3.1.3 Circuito Sulfeto.....	9
3.1.4 Circuito Silicato-Sulfeto.....	10
3.1.5 Tratamento de efluentes da Votorantim Metais na unidade de Três Marias (MG).....	15
3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS.....	17
3.2.1 Reciclagem de Resíduos.....	18
3.3 SULFATO DE CÁLCIO.....	20
3.3.1 Mineralogia.....	21
3.3.2 Exploração e reservas.....	22
3.3.3 Aplicações	25
3.3.4 Solubilidade.....	30
4 METODOLOGIA.....	35
4.1 AMOSTRAS.....	36
4.1.1 Preparo das amostras.....	36

4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	39
4.2.1 Espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	39
4.2.2 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX).....	39
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrômetro de raios –X dispersivo em energia (EDS).....	40
4.2.4 Análise granulométrica.....	41
4.2.5 Análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET).....	42
4.2.6 Análise química.....	43
4.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA SULFÚRICA.....	44
4.3.1 Reagente analítico.....	44
4.3.2 Unidade experimental.....	45
4.3.3 Abordagem estatística pelo método fatorial completo a dois níveis...	46
4.3.4 Análise dos resultados experimentais pelo Algoritmo de Yates.....	47
4.3.5 Método de Otimização do Passo Ascendente.....	52
4.3.6 Testes de confirmação.....	54
4.4 RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO.....	55
4.5 POTENCIAL DE USO DO SULFATO DE CÁLCIO RECUPERADO.....	56
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	57
5.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA.....	57
5.1.1 Espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX).....	57
5.1.2 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX).....	58
5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrometria de raios-X dispersivo em energia (EDS).....	59
5.1.4 Análise granulométrica.....	62

5.1.6 Análise química.....	63
5.2 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA SULFÚRICA.....	65
5.2.1 Planejamento pelo Método Fatorial Completo e Replicado das quatro variáveis a dois níveis.....	65
5.2.2 Análise dos resultados experimentais a partir do Algoritmo de Yates	66
5.2.3 Método de Otimização Estatística do Passo Ascendente.....	70
5.2.4 Testes de confirmação.....	72
5.3 RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO.....	78
5.4 POTENCIAL DE USO DO SULFATO DE CÁLCIO RECUPERADO.....	80
5.4.1 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX).....	80
5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia (EDS)	81
5.4.3 Análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET).....	84
5.4.3 Análise química.....	85
6 CONCLUSÕES.....	88
7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	91
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	92

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diagrama simplificado do processo Integrado para tratamento de concentrado silicatado-sulfetado (FEIJÓ, 2007).....	11
Figura 3.2: Desenho esquemático da planta que trata os efluentes líquidos industriais gerados na VM-Zn-TM.....	16
Figura 3.3: Dados de solubilidade do sulfato de cálcio em água, obtidas sob condições de alta e baixa intensidade de agitação (DUTRIZAC <i>et al.</i> , 2002 <i>apud</i> LINKE & SEIDELL, 1965).....	32
Figura 3.4: Curvas de solubilidade do sulfato de cálcio, obtidas sob condições de agitação e sem agitação, em dadas concentrações de ácido sulfúrico (DUTRIZAC <i>et al.</i> , 2002).....	33
Figura 3.5: A esquerda, cristais de gesso em forma de agulha e a direita, cristais de gesso em forma de placas (SEEWOO <i>et al.</i> , 2004).....	34
Figura 4.1: Etapas do trabalho experimental para o tratamento da amostra de resíduo da VM-Zn-TM.....	35
Figura 4.2: Panela e anéis concêntricos do moinho de panela.....	37
Figura 4.3: Quarteador tipo Jones.....	37
Figura 4.4: Desenho esquemático do quarteador mecânico, marca Quantachrome, modelo Sieving Riffler.....	38

Figura 5.1: Difratomogramas de raios-X das amostras de fosfogesso e gesso e do resíduo da VM-Zn-TM e suas respectivas fases minerais identificadas.....	58
Figura 5.2: Fotomicrografias das amostras com aumento de 100 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) Resíduo da VM-Zn-TM, (B) fosfogesso, (C) gesso.....	59
Figura 5.3: Fotomicrografias das amostras com aumento de 500 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) Resíduo da VM-Zn-TM, (B) fosfogesso, (C) gesso.....	60
Figura 5.4: Fotomicrografias das amostras com aumento de 1000 vezes. As fotomicrografias da amostra A, B e D foram obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) e a fotomicrografia da amostra C foi obtida a partir de imagem gerada por elétrons retroespalhados (BEI). (A) e (B) Resíduo da VM-Zn-TM, (C) fosfogesso, (D) gesso.....	61
Figura 5.5: Curva de porcentagem de massa acumulada passante <i>versus</i> tamanho dos cristais (μm).....	63
Figura 5.6: Fotomicrografia do resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições experimentais otimizadas para a extração de cálcio e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) (aumento de 100 vezes).....	74
Figura 5.7: Fotomicrografia do resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas para a extração de cálcio com aumento de 1000 vezes e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons retroespalhados (BEI).....	75
Figura 5.8: Fotomicrografias do mapeamento de raios-X realizado no resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas para a extração de cálcio, com aumento de 100 vezes e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons retroespalhados (BEI). (Ca) Cálcio, (S) enxofre, (Mn) manganês, (O) oxigênio, Zn (zinco), (A) área da amostra que foi mapeada.....	77
Figura 5.9: Difratomogramas de raios-X das amostras de fosfogesso, gesso e do sulfato de cálcio recuperado. As espécies inorgânicas identificadas estão assinaladas nos difratogramas.....	81
Figura 5.10: Fotomicrografias das amostras com aumento de 100 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) sulfato de cálcio recuperado (B) fosfogesso, (C) gesso.....	82

Figura 5.11: Fotomicrografias das amostras com aumento de 1000 vezes. As fotomicrografias da amostra A e C foram obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) e a fotomicrografia da amostra B foi obtida a partir de imagem gerada por elétrons retroespalhados (BEI). (A) sulfato de cálcio recuperado, (B) fosfogesso, (C) gesso.....

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1: Comparativo da composição típica dos concentrados silicatado e sulfetado (FEIJÓ, 2007).....	8
Tabela III.2: Composição típica média do licor de lixiviação neutra (FEIJÓ, 2007).....	12
Tabela III.3: Composição típica média do licor purificado de zinco da usina VM-Zn-TM comparada a uma composição de licor purificado típico a partir de concentrados sulfetados (FEIJÓ, 2007).....	13
Tabela III.4: Propriedades dos minerais anidrita e gipsita (DANA, 1969).....	21
Tabela III.5: Produção mundial de gipsita (Adaptado de LYRA SOBRINHO <i>et al</i> , 2008 <i>apud</i> DNPM e <i>Mineral Commodity Summaries</i> , 2008).....	24
Tabela III.6: Principais estatísticas setoriais brasileiras em 2007 (LYRA SOBRINHO <i>et al</i> , 2008 <i>apud</i> DNPM-DIDEM, MDIC-SECEX, <i>Mineral Commodity Summaries</i> , 2008).....	25
Tabela III.7: Exigências químicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994).....	26
Tabela III.8: Exigências físicas e mecânicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994).....	27
Tabela III.9: Exigências físicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994).....	27

Tabela IV.1: Volume de ácido sulfúrico pró-análise utilizado no preparo de soluções.....	45
Tabela IV.2: Níveis experimentais adotados.....	46
Tabela V.1: Teores qualitativos e semiquantitativos dos elementos que compõem as amostras obtidos via espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia.....	60
Tabela V.2: Diâmetro acumulado das partículas passantes para as porcentagens de 10, 50 e 90%, e respectivos diâmetros médios.....	62
Tabela V.3: Valores das densidades e área superficial das amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso.....	64
Tabela V.4: Resultado da análise química para as amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso.....	64
Tabela V.5: Matriz de blocos de experimentos pelo Método Fatorial Completo em dois níveis experimentais e Replicado com suas respectivas respostas para extração de cálcio.....	66
Tabela V.6: Valores calculados para σ_{exp} , EPM_i , EPM_s e EPDM.....	67
Tabela V.7: Análise de significância das variáveis a partir dos resultados de extração de cálcio obtidos pelo Método Fatorial Completo e Replicado.....	68

Tabela V.8: Dados utilizados para a otimização dos resultados experimentais.....	71
Tabela V.9: Projeção de valores otimizados para a resposta e variáveis estudadas.....	71
Tabela V.10: Condições experimentais empregadas para a confirmação das condições ótimas estabelecidas pelo Método de Otimização do Passo Ascendente.....	72
Tabela V.11: Percentual de extração das espécies químicas de interesse aplicando-se as condições otimizadas estabelecidas no Método do Passo Ascendente.....	73
Tabela V.12: Tabela comparativa entre os resultados de otimização obtidos para o cálcio e magnésio e respectivos valores de DM.....	74
Tabela V.13: Análise semiquantitativa e qualitativa via EDS do resíduo de lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas.....	75
Tabela V.14: Análise química via espectrofotometria de absorção atômica do resíduo de lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas.....	78
Tabela V.15: Concentração (g/l) dos elementos na solução remanescente da recuperação de sulfato de cálcio.....	79
Tabela V.16: Teores qualitativos e semiquantitativos dos elementos que compõem as amostras obtidos via espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia.....	83

Tabela V.17: Valores das densidades e área superficial das amostras de sulfato de cálcio recuperado, fosfogesso e gesso..... 85

Tabela V.18: Resultado da análise química para as amostras de sulfato de cálcio recuperado, fosfogesso e gesso..... 85

Tabela V.19: Resumo das propriedades das amostras de CaSO_4 recuperado, fosfogesso e gesso..... 87

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1: Matriz de blocos para 16 experimentos duplicados.....	47
Quadro 5.1: Teores qualitativos dos elementos identificados na amostra de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso.....	57

LISTA DE NOTAÇÕES

Caracteres gregos

α : probabilidade devido ao acaso (ver Anexo II)

τ_{cal} : significância estatística calculada

ϕ_{exp} : número de graus de liberdade de todos os experimentos

τ_{tab} : significância estatística tabelada

ϕ_u : número de graus de liberdade para cada experimento

Δx : diferença entre o nível superior e inferior de variável x

Δy : diferença entre o nível superior e inferior de variável y

μm : micrometro, $10^{-6}m$

2θ : ângulo de giro do detector de DRX

θ : complemento do ângulo de incidência (ver capítulo 4.2.1)

λ : comprimento de onda da radiação

σ_{exp} : desvio padrão de todos os experimentos

σ_u : desvio padrão unitário de um dado experimento

Caracteres latinos

(aq): espécie química aquosa

(g): espécie química gasosa

$(NH_4)_2SO_4$: sulfato de amônio

(s): espécie química sólida

$(Zn,Mn)O$: zincita

1000x: aumento de 1000x das fotomicrografias obtidas pelo MEV

100x: aumento de 100x das fotomicrografias obtidas pelo MEV

$2ZnO.SiO_2.H_2O$: calamina

500x: aumento de 100x das fotomicrografias obtidas pelo MEV

a.C.: antes de Cristo

A/m²: densidade de corrente, ampère por metro quadrado

a: variável tempo em minutos (ver capítulo 4.3.3)

Å^2 : unidade de área, angstrom ao quadrado, $10^{-20}m^2$

AA: espectrofotometria de absorção atômica

ab: interação entre as variáveis tempo e temperatura

abc: interação entre as variáveis tempo, temperatura e densidade de polpa

abcd: interação entre as variáveis tempo, temperatura, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico.

abd: interação entre as variáveis tempo, temperatura e concentração de ácido sulfúrico.

ac: interação entre as variáveis tempo e densidade de polpa

acd: interação entre as variáveis tempo, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico.

ad: interação entre as variáveis tempo e concentração de ácido sulfúrico	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: sulfato de cálcio dihidratado, gipsita
Al: alumínio	CaSO_4 : sulfato de cálcio, anidrita
As: arsênio	cc: mesmo que cm^3
As_2O_3 : trióxido de arsênio	Cd: cádmio
b: constante característica da adsorção (ver capítulo 4.2.5)	cd: interação entre as variáveis densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico.
b: variável temperatura (ver capítulo 4.3.3)	Cl: cloreto
bc: interação entre as variáveis tempo e densidade de polpa.	cm^3 : unidade de medida de volume, 10^{-6}m^3
bcd: interação entre as variáveis tempo, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico	CO_2 : dióxido de carbono
bd: interação entre as variáveis tempo e concentração de ácido sulfúrico.	CO_3^{2-} : íon carbonato
BEI: elétrons retroespalhados	COPAM: Conselho de Política Ambiental
BET: Brunauer, Emmett e Teler	Cu: cobre
C: reatividade adsorvente-adsorvato	d: distância interplanar (ver capítulo 4.2.1)
c: variável densidade de polpa	d: variável concentração de ácido sulfúrico (ver capítulo 4.3.3)
$\text{Ca}(\text{OH})_2$: cal hidratada	D2EHPA: ácido di-2-etil hexil fosfórico
Ca: cálcio	DM: diferença média
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$: apatita	$D_{\text{médio}}$: diâmetro médio da partícula
Ca_3SiO_5 : silicato tricálcio	DMi: diferença média do experimento i
CaCl_2 : cloreto de cálcio	DMx: diferença média da variável x
CaCO_3 : carbonato de cálcio, calcita	DMy: diferença média da variável y
$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$: dolomita	DRX: difração de raios-X
CaO: óxido de cálcio, cal	E_1 : calor de adsorção da primeira camada adsorvida
CaOH: hidróxido de cálcio	EDS: espectrômetro de raios-X dispersivo em energia
$\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$: sulfato de cálcio hemihidratado, gesso, bassanita	

E_L : calor de liquefação do gás adsorvido	H_2O : água
EPDM: erro padrão da diferença média	H_2SO_4 : ácido sulfúrico
EPIs: equipamentos de proteção individual	H_3PO_4 : ácido fosfórico
EPMi: erro padrão da média inferior	HF: ácido fluorídrico
EPMS: erro padrão da média superior	i: experimento onde todas as variáveis apareceram nos seus níveis inferiores
EUA: Estados Unidos da América do Norte	I: influência da variável na resposta
eV: tensão, elétron-volt	ISF: <i>Imperial Smelting Furnace</i> ou Forno de Fundição Imperial
F: íon fluoreto	K: potássio
Fe (II): íon ferroso	keV: tensão, quilo elétron-volt
Fe (III): íon férrico	kg/t: concentração de massa por massa, quilo grama por tonelada
Fe: ferro	kg/h: vazão em razão da massa em quilogramas por unidade de tempo, hora
FeS_2 : pirita	kg: quilo grama
FRX: fluorescência de raios-X	$KSbC_4H_2O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$: sal de antimônio
g/150ml: massa de sólido em gramas por 150 mililitros de solução	kV: tensão, quilo-volt
g/cc: o mesmo que g/cm^3	M: concentração molar, número de mols em 1 litro de solução.
g/cm^3 : densidade, massa em gramas contida por unidade de volume em centímetros cúbicos	m: metro
g/l: massa de sólido em gramas por 1 litro de solução	M^0 : metal com carga igual a zero.
g/m^3 : densidade, massa em gramas contida por unidade de volume em metros cúbicos	m^2/g : unidade de medida de área superficial, metros quadrados por grama de material.
g/ml: massa de sólido em gramas por mililitro de solução	M^{2+} : metal com tendência a perder 2 elétrons para adquirir estabilidade química.
Ge: germânio	m^3/dia : volume por unidade de tempo, metro cúbico por dia
h: hora	MEV: microscopia eletrônica de varredura
H^+ : íon hidrogênio	

mg/l: massa de sólido em miligramas por 1 litro de solução	O ₂ /t: quantidade de gás oxigênio por tonelada (massa)
Mg: magnésio	O ₂ : gás oxigênio
MG: Minas Gerais	°C: medida de temperatura, graus Celcius
MgCO ₃ : Carbonato de magnésio	P.A.: pró-análise, pureza analítica
MgO: óxido de magnésio	P: fósforo
MgSO ₄ : sulfato de magnésio	p: pressão de equilíbrio
min: minuto	p ₀ : pressão de saturação ou de condensação do gás
ml: mililitros, 10 ⁻³ litros	Pb: chumbo
mm: milímetro, 10 ⁻³ m	PC: ponto central do experimento
Mn: manganês	Pd: paládio
mu: μm (ver lista de notações, caracteres gregos)	PE: Pernambuco
MZP: <i>Modified Zincex Process</i> ou Processo Zincex Modificado	pH: potencial hidrogeniônico
N: número de experimentos	Px: passo da variável x
n: número de variáveis estudadas (ver capítulo 4.3.4)	Py: passo da variável y
n: ordem de difração, representado por um número inteiro, no método do pó, n=1 (ver capítulo 4.2.1)	R\$/t: valor em moeda brasileira (Real) por tonelada de produto
N ₂ : gás nitrogênio	R: constante universal dos gases perfeito, 8,314472 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹
Na ₂ CO ₃ : carbonato de sódio	R1: resposta um
Na ₂ S: sulfeto de sódio	R2: resposta duplicada para R1
Na ₂ SO ₄ : sulfato de sódio	RLE: <i>Roasting-Leaching-electrolysis</i> ou Ustulação-Lixiviação-Eletrólise
NaCl: cloreto de sódio, halita	Rn: Radônio
NBR: norma brasileira	Sb: antimônio
Ni: níquel	SEI: elétrons secundários
nm: nanômetro, 10 ⁻⁹ m	Si: silício
O: oxigênio elementar	SiO ₂ : dióxido de silício

SO ₂ : dióxido de enxofre	x: variáveis que foram limitadas por imposição tecnológica da variável y.
SO ₂ ⁻⁴ : íon sulfato	y: variável que limita os experimentos tecnologicamente
SO ₃ : trióxido de enxofre	Y-n: coluna do Algoritmo de Yates, onde n é o número de parâmetros analisados.
Sr: estrôncio	ZDL: <i>Zinc Direct Leaching</i> ou Lixiviação Direta Atmosférica
t/dia: quantidade de massa por unidade de tempo, tonelada por dia.	Zn: zinco
T: temperatura	Zn ⁰ : zinco metálico
t: tonelada	Zn ₂ SiO ₄ : willemita
Ti: titânio	Zn ₄ Si ₃ O(OH) ₂ : hemimorfita
U.S. EPA: <i>U.S. Environmental Protection Agency</i>	ZnCO ₃ : smithsonita
UFMG: Universidade Federal de Minas Gerais	ZnFe ³⁺ ₂ O ₄ : franklinita
US\$: dólar americano, moeda oficial dos Estados Unidos da América do Norte.	ZnO: óxido de zinco
V: tensão, volt	ZnS: esfalerita
V: volume de gás adsorvido (ver capítulo 4.2.5)	ZnSO ₄ .3Zn(OH) ₂ .4H ₂ O: sulfato básico de zinco
Vm: volume de gás adsorvido na monocamada completa	ZnSO ₄ : sulfato de zinco
VM-Zn-TM: Votorantim Metais Zinco, unidade de Três Marias	ZPL: <i>Zinc Pressure Leaching</i> ou Lixiviação Sob Pressão.

RESUMO

Muitos minérios de metais não-ferrosos, como o zinco, ocorrem associados a elementos tóxicos, o que implica no aumento da toxicidade dos resíduos provenientes de seu processamento. Na Unidade de processamento de zinco primário da Votorantim Metais, em Três Marias (MG) (VM-Zn-TM), na etapa de polimento final do efluente são adicionados sulfeto de sódio (Na_2S) e óxido de cálcio (CaO). Estas espécies são adicionadas a fim de que metais remanescentes como Cd, Pb e Ni, sejam precipitados e as água residuárias atendam as especificações da Deliberação Normativa do COPAM 10/86 que estabelece normas e padrões para a qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de águas. A lama gerada neste processo apresenta, além dos metais precipitados, considerável teor de sulfato de cálcio que é gerado pela reação entre o Na_2S e CaO . Esta dissertação de mestrado apresenta os resultados experimentais para a lixiviação ácida sulfúrica do CaSO_4 contido na amostra de resíduo e posterior recuperação deste. O uso da abordagem estatística pelo Método Fatorial Completo a Dois Níveis permitiu avaliar a interferência das variáveis tempo e temperatura de lixiviação, densidade de polpa lixiviada e concentração de ácido sulfúrico na extração de sulfato de cálcio. A otimização dos resultados experimentais pelo Método do Passo Ascendente permitiu obter as condições experimentais ótimas para a máxima extração de sulfato de cálcio da amostra (tempo de lixiviação de 45 min, temperatura de $45\pm 2^\circ\text{C}$, densidade de polpa de 10g/l e concentração de ácido sulfúrico de 0,33M). A partir do licor de lixiviação ácida sulfúrica, obtido em condições otimizadas, recuperou-se parte do sulfato de cálcio contido na solução (32%). A amostra de resíduo da VM-Zn-TM, a amostra de sulfato de cálcio recuperado a partir do resíduo, amostras de referência de sulfato de cálcio com aplicação na indústria de construção civil (gesso) e com aplicação agrícola (fosfogesso) foram caracterizadas tecnologicamente e seus valores comparados a fim de identificar o potencial de uso industrial do sulfato de cálcio recuperado. O sulfato de cálcio recuperado a partir do resíduo apresentou o menor teor de impurezas dentre as amostras analisadas. Observou-se uma semelhança maior entre a amostra de sulfato de cálcio recuperado e a amostra de fosfogesso. No entanto, isto não exclui a possibilidade de aplicação do material recuperado na indústria de construção civil ou em outras. Para a aplicação em qualquer área são necessários estudos e testes específicos.

Palavras-chave: sulfato de cálcio, lixiviação, recuperação, caracterização.

ABSTRACT

Many non-ferrous metals ore, such as zinc, are associated with toxic elements, which are implied in the toxicity increase of its residues generated on process. At the primary zinc processing unit of the Votorantim Metals, at Três Marias (MG) (VM-Zn-TM), sodium sulfide (Na_2S) and calcium oxide (CaO) are added in the final polishing stage of the effluents. This master degree dissertation presents the experimental results for the sulfuric acid leaching of CaSO_4 contained in the residue sample and subsequent recovery of this chemical specie. Species like Na_2S and CaO are added to precipitate remaining metals, like Cd, Pb and Ni, and the waste water assists the requirements of the Normative Deliberation of COPAM 10/86 which establishes norms and standards for water quality and effluents released in water collections. Slurry generated in this process presents, besides precipitated metals, considerable tenor of calcium sulfate (CaSO_4), which is generated by the reaction between Na_2S and CaO . The use of the statistical approach for the Complete Factorial Method at Two Levels allowed to evaluate the interference of the variable's time and temperature of leaching, leach pulp density and concentration of sulfuric acid in the extraction of CaSO_4 . The optimization of experimental results by Method of the "Ascending Step" allowed to obtain the optimum experimental conditions for the maxim extraction of CaSO_4 to the residue sample (leaching during 45 minutes, temperature at $45 \pm 2^\circ\text{C}$, leach pulp density at 10g/l and sulfuric acid concentration at 0,33M). From the leach liquor of sulfuric acid leaching, obtained in optimized conditions, it was recovered 32% of CaSO_4 contained in the solution. The sample of residue by VM-Zn-TM, the sample of CaSO_4 recovered from the residues, samples of reference of CaSO_4 with application in the building site industry (plaster) and with agricultural application (phosphogypsum) were characterized technologically and the values of them were compared to identify the industrial potential application of CaSO_4 recovered. Calcium sulfate recovered from the residue presented the smallest tenor of impurities among the analyzed samples. It was observed a larger similarity between the sample of CaSO_4 recovered and the phosphogypsum sample. However, this doesn't exclude the possibility of application of the material recovered in the building industry or in others industries sites, because for the application in any area is necessary the study and performe specifics tests.

Keywords: Calcium sulfate, Leaching, recuperation, characterization.

1 INTRODUÇÃO

A sociedade contemporânea levou algumas décadas para se conscientizar a respeito das alterações ambientais ocorridas no mundo e suas conseqüências. A conscientização ambiental é um processo lento, que muitas vezes requer uma alteração cultural e de comportamento. Durante as décadas de 50 e 60 do século XX, o desenvolvimento estava associado à industrialização e crescimento econômico. Crescer economicamente significava superar o subdesenvolvimento, ou seja, o crescimento a qualquer custo, sem se considerar os danos ambientais ou limitações do usufruto. A consciência ambiental, a respeito da limitação de recursos e sob o ponto de emissão de poluentes, gerou um nível crescente de exigências dos setores industriais, entre eles o minero-metalúrgico, nas últimas décadas.

A concentração de determinados compostos químicos no meio ambiente é de grande importância no que diz respeito à avaliação da qualidade ambiental. Os metais, por exemplo, ao serem lançados no meio ambiente representam uma ameaça aos ecossistemas por não serem biodegradáveis e por serem capazes de bioacumular-se em níveis tróficos da cadeia alimentar e acumular-se em concentrações tóxicas no meio ambiente. Metais podem ser liberados para o ambiente por dois processos: por fatores naturais, como a intemperização de rochas e erupções vulcânicas, e fatores antropogênicos. Os processos antropogênicos representam a principal fonte de emissão de metais para o ambiente, seja ela oriunda de atividades como a pirometalurgia, produção e uso de pesticida, mineração, conservação de madeira, processo de disposição de resíduos, etc.

Os resíduos sólidos industriais dispostos inadequadamente no solo podem gerar impactos à atmosfera, solo, lençol freático e ecossistema, durante todo seu ciclo de vida. A disposição em aterro de resíduos sólidos e bacias de rejeito é uma alternativa aceitável do ponto de vista legal e normativo para a proteção ambiental. No entanto, estas alternativas não imunizam o meio ambiente da contaminação de compostos, pois estas estão susceptíveis a ocorrência de acidentes, e não reduzem a responsabilidade da empresa sobre o passivo gerado.

O processamento de metais não-ferrosos, tais como, zinco, cobre e níquel, e metais preciosos como, ouro e prata, geram efluentes com grandes concentrações de reagentes

químicos que são envolvidos no processo. Estes metais apresentam uma mineralogia mais complexa e menos inerte em soluções aquosas aeradas, o que resulta em um maior potencial de geração de contaminantes (CIMINELLI, 2006), ao contrário do processo de extração de ferro onde são consumidas grandes quantidades de água. Muitos destes minérios ocorrem associados a elementos que são tóxicos mesmo em baixas concentrações, o que implica na adoção de limites de emissão mais rígidos, assim como, as precauções adotadas para minimizar o impacto ambiental relacionado à atividade. Além dos impactos ambientais gerados durante o processo de produção, ainda há aqueles associados às pilhas de material estéril e rejeitos.

O zinco é um dos principais metais não-ferrosos e ocupa o terceiro lugar em consumo mundial, sendo superado apenas pelo alumínio e cobre. Dentre as suas aplicações, destacam-se a sua larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística, na indústria de material bélico e de eletrodomésticos. É utilizado na galvanização como revestimento protetor de aços estruturais, chapas, tubos e fios, etc.

Na cidade de Três Marias (MG) está localizada a Votorantim Metais Zinco, fundada em 1959 e integrante da *holding* Votorantim Metais. Destaca-se por ser a maior produtora deste metal na América Latina e está entre as dez maiores produtoras mundiais e por ser líder mundial na produção de zinco a partir do minério silicatado.

No processo de tratamento de águas residuárias do circuito silicato da usina, há a geração de um resíduo contendo sulfato de cálcio. No processo de polimento final são adicionados sulfeto de sódio (Na_2S) e óxido de cálcio (CaO) ao efluente. Estas espécies são adicionadas ao efluente para que metais como zinco, cádmio, chumbo e níquel sejam precipitados e as águas residuárias atendam aos padrões exigidos pela legislação ambiental vigente, a Deliberação Normativa do COPAM 10/86 que estabelece normas e padrões para a qualidade das águas e lançamento de efluentes nas coleções de águas. A lama gerada neste processo apresenta elevado teor de metais devido à precipitação destes e alto teor de sulfato de cálcio, que é gerado pela reação entre o Na_2S e CaO .

As águas residuárias são descartadas no rio São Francisco, enquanto o resíduo sólido é destinado, em sua integridade, à bacia de rejeitos junto a outros materiais desta natureza que são produzidos pela usina. De acordo com a Norma Brasileira (NBR) 10.004 (2004), este resíduo é classificado como resíduo não-perigoso e não-inerte, classe II A.

E atualmente, são produzidas 1700 a 2000m³/dia com média percentual de sólidos de 5% (PEREIRA, 2009).

Este trabalho teve por objetivo principal obter sulfato de cálcio a partir do tratamento hidrometalúrgico do resíduo do tratamento de efluentes líquidos da unidade de produção de zinco primário da Votorantim em Três Marias (MG).

A abordagem hidrometalúrgica adotado consistiu na caracterização física, química e morfológica inicial de amostras do resíduo industrial, seguida da lixiviação da amostra com ácido sulfúrico. Na etapa de lixiviação empregou-se uma abordagem estatística pelo método fatorial completo possibilitando determinar a influência das variáveis de lixiviação (tempo, temperatura, concentração de ácido sulfúrico e relação sólido-líquido) e suas interações sobre o percentual de extração de sulfato de cálcio.

As condições experimentais ótimas para a máxima extração de sulfato de cálcio na etapa de lixiviação ácida sulfúrica foram determinadas empregando-se o método estatístico de otimização pelo passo ascendente.

A recuperação do sulfato de cálcio, a partir do licor de lixiviação ácida sulfúrica, ocorreu por evaporação da solução aquosa objetivando obter um produto adequado para uso potencial nas indústrias de construção civil e de agricultura para correção de solos.

Ao final deste trabalho experimental de dissertação de mestrado, os valores de algumas propriedades físicas, químicas e morfológicas do sulfato de cálcio recuperado e de amostras contendo sulfato de cálcio, típicas das indústrias da construção civil e agrícola, foram comparados a fim de identificar o potencial de aplicação deste material nestes setores industriais.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Obter sulfato de cálcio, a partir do tratamento hidrometalúrgico do resíduo do tratamento de efluentes líquidos da unidade de produção de zinco primário da Votorantim em Três Marias (MG), com características físicas e químicas adequadas para uso potencial nas indústrias de construção civil e de agricultura para a correção de solos alcalinos.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar, física, química e morfológicamente amostras representativas do sulfato de cálcio presente no resíduo industrial proveniente da rota de processamento do zinco primário da Votorantim em Três Marias (MG);
- Avaliar a etapa de lixiviação ácida sulfúrica do resíduo industrial contendo sulfato de cálcio empregando uma abordagem estatística pelo método fatorial completo possibilitando determinar a influência das variáveis de lixiviação e suas interações sobre o percentual de extração de sulfato de cálcio;
- Determinar as condições experimentais ótimas para a máxima extração de sulfato de cálcio na etapa de lixiviação ácida sulfúrica empregando o método estatístico de otimização pelo passo ascendente;
- Recuperar o sulfato de cálcio, a partir do licor de lixiviação ácida sulfúrica, objetivando obter um produto adequado para uso potencial nas indústrias de construção civil e de agricultura para correção de solos;
- Caracterizar, física, química e morfológicamente amostras de sulfato de cálcio obtido pela abordagem hidrometalúrgica do trabalho experimental de dissertação de mestrado;
- Efetuar uma comparação entre os valores das propriedades físicas, químicas e morfológicas do sulfato de cálcio recuperado no trabalho experimental de dissertação de mestrado e de amostras típicas de referência de sulfatos de cálcio empregadas nas indústrias de construção civil e de agricultura. Os resultados da comparação dos valores

das propriedades permitiram avaliar o potencial de utilização industrial do sulfato de cálcio recuperado.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 TECNOLOGIAS DE PROCESSAMENTO DO ZINCO

A principal fonte de zinco é o mineral esfalerita (ZnS), responsável por prover 90% deste metal que é processado no mundo. As demais fontes são os minerais hemimorfita ($\text{Zn}_4\text{Si}_3\text{O}(\text{OH})_2$), smithsonita (ZnCO_3), zincita ($(\text{Zn,Mn})\text{O}$), hidrozincita, willemita (Zn_2SiO_4) e franklinita ($\text{ZnFe}^{3+}_2\text{O}_4$). Os minerais de zinco normalmente estão associados aos minerais de outros metais. As associações mais comuns são zinco-chumbo, zinco-cobre, cobre-zinco, ou zinco-prata.

O zinco é processado por dois métodos principais hidrometalúrgico ou pirometalúrgico. De acordo com dados da *U.S. Environmental Protection Agency* (U.S. EPA) (1995), o processo hidrometalúrgico era responsável por aproximadamente 80% da produção mundial de zinco. Atualmente, o processo hidrometalúrgico é responsável por, aproximadamente, 85% da produção mundial de zinco metálico (SOUZA, 2005). O processo hidrometalúrgico, conhecido como Ustulação-Lixiviação-Eletrólise (RLE¹), se baseia na ustulação dos concentrados sulfetados de zinco e lixiviação ácida dos óxidos correspondentes.

Por outro lado, observa-se um decréscimo na produção de zinco via processo pirometalúrgico (U.S. EPA, 1995), que corresponde ao processo de *Imperial Smelting Furnace* (ISF). Este processo trata concentrados de chumbo e zinco, sinterizando-os com o coque para produzir óxido de zinco (ZnO) e dióxido de enxofre gasoso ($\text{SO}_{2(\text{g})}$). O $\text{SO}_{2(\text{g})}$ produzido é utilizado para produzir ácido sulfúrico e o ZnO é reduzido a Zn^0 por adição de carvão. O zinco metálico é volatilizado e condensado em um banho de chumbo líquido. A qualidade do zinco obtido é inferior àquela obtida pelo processo RLE, um dos fatores que contribuiu para o declínio no seu uso (FEIJÓ, 2007).

Ainda há os processos de Lixiviação Direta Atmosférica (ZDL – *Zinc Direct Leaching*) que consiste em tratar o concentrado sulfetado com solução rica em ferro (III) proveniente da lixiviação ácida do circuito RLE, para se obter diretamente a solução de sulfato de zinco. A oxidação do Fe(II) a Fe(III) é feita com oxigênio a 93-98% de pureza, em condições atmosféricas e produz enxofre elementar, ao contrário do

¹ *Roasting-Leaching-Electrolysis*

processo RLE, que produz dióxido de enxofre. Este processo é utilizado na usina de Kokkola (Finlândia) e Onsan Korea Zinc Plant (Coreia do Sul). Em ambas as usinas este processo encontra-se integrado ao circuito RLE (SOUZA, 2005). Neste contexto, há o processo de Lixiviação Sob Pressão (ZPL – *Zinc Pressure Leaching*), que se diferencia da tecnologia de lixiviação direta pelo processamento das reações em vasos de pressão e pelo consumo de oxigênio puro a 98% de pureza na proporção de 0,20t de O₂/t de concentrado, o dobro daquele utilizado pelo processo ZDL. Este processo é utilizado em três usinas no mundo, todas localizadas no Canadá: Cominco Trail, Keed Creek e Hudson Bay (SOUZA, 2005).

Outra tecnologia empregada no processamento do zinco é o Processo Zincex Modificado (MZP – *Modified Zincex Process*). De acordo com Feijó (2007), este processo caracteriza-se pela inclusão da etapa de extração por solventes para purificação do licor concentrado. As etapas do Processo MZP consistem de lixiviação do mineral em pH 3,5, neutralização com a dolomita presente no próprio rejeito do minério, extração por solventes, eletrólise e fundição do zinco. Na unidade de extração por solventes, são usados D2EHPA (ácido di-2-etil hexil fosfórico) e querosene. Esta etapa substitui a etapa de purificação do licor, utilizada no circuito RLE. Este processo é aplicado exclusivamente em uma usina em Rosh Pinah na Namíbia.

O processo integrado Silicato-Sulfeto foi patenteado e é aplicado exclusivamente pela Votorantim Metais na unidade localizada na cidade de Três Marias (VM-Zn-TM), no estado de Minas Gerais (Brasil), a cerca de 280km de Belo Horizonte. Nesta revisão de literatura, será apresentado o processo de obtenção de zinco eletrolítico a partir de minérios silicatados (circuito silicatado), o processamento do zinco via Ustualção-Lixiviação-Eletrólise, (circuito sulfetado), e o processo integração destes, uma vez que, o resíduo, material de estudo desta dissertação, tem origem nestes (SOUZA, 2005).

3.1.1 Processamento de Zinco Primário Pela Votorantim Metais Zinco – Unidade Três Marias (MG) (VM-Zn-TM)

A Votorantim Metais, fundada em 1959, foi pioneira na implantação do processo eletrolítico para produção de zinco no país. Na década de 60, iniciou-se a produção a partir de minério silicatado, tendo os minerais willemita (Zn₂SiO₄) e calamina

($2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) como os principais constituintes da polpa de alimentação do circuito silicatado.

Em 1995, ocorreu a integração do processo, então, patenteado pela Votorantim Metais do Brasil como Processo de Integração dos Tratamentos de Concentrados ou Minérios de Zinco e Ustulados de Zinco Sulfetado (SOUZA, 2005)

Na tabela III.1 observa-se que, de um modo geral, o minério silicatado possui teor de zinco inferior e teor de impurezas superior aos encontrados no minério sulfetado. De acordo com Feijó (2007), os teores de impureza dificultam a recuperação de metais via cementação. Pode-se observar, também, elevados teores de magnésio e cálcio. O magnésio, principalmente, é pernicioso à eletrólise e deve ser removido, via lixiviação direta atmosférica (ZDL) ou lixiviação sob pressão (ZPL).

Tabela III.1: Comparativo da composição típica dos concentrados silicatado e sulfetado (FEIJÓ, 2007)

Elemento	Concentrado Silicatado	Concentrado Sulfetado
	Teor típico (%)	
Zn	40-43	51-53
Cu	0,0230	0,5000
Cd	0,0300	0,5000
Fe	3-7	7
Co	0,0020	0,0030*
Ni	0,0030	0,0070
Pb	0,9	2,5
As	0,0040	0,15
Ge	0,0014	0,0025
Sb	0,001	0,09
CaO	7-9	1,5
MgO	3	0,6
CO_3^-	14	-
SiO_2	20-25	2

*Teor típico de Co no concentrado importado: 0,0050%

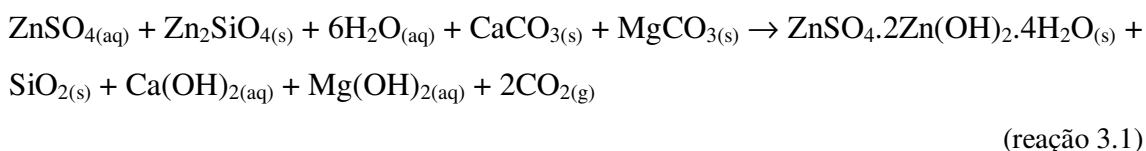
3.1.2 Circuito Silicato

O minério silicatado é concentrado via flotação onde o teor de zinco é elevado de 6-12% para um teor em torno de 42,5% (PEREIRA, 2006). O primeiro estágio do circuito de processamento do minério de zinco silicatado é a moagem. O concentrado cru ou calcinado de silicato de zinco é moído com solução secundária (ou pobre em zinco, 30-50 g/l), produzida no setor de filtração, após exaustiva lavagem dos resíduos de

lixiviação. Após a moagem, a polpa resultante é bombeada para a etapa chamada de Tratamento do Magnésio.

Nesta etapa, o magnésio presente na forma de carbonato é solubilizado. O tratamento do magnésio é feita via autoclave que consiste em elevar a temperatura da polpa a 80-95°C. Esta etapa, além solubilizar o magnésio, tem como função a recuperação de zinco contido na solução secundária.

Neste processo, parte do zinco também é lixiviado e juntamente com o zinco presente na solução secundária precipita-se sob a forma de sulfato básico de zinco, mantendo o magnésio em solução (reação 3.1). A concentração de zinco ao atingir valores menores ou iguais a 10g/l em solução, finda o tratamento.

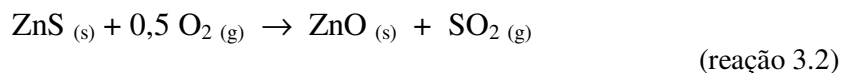


A polpa com o teor de magnésio em torno de 1,5% é enviada para filtração, após o fim do tratamento. O filtrado é enviado para a planta de tratamento de efluentes. E a pasta de zinco retida pelo processo de filtração é enviada para a lixiviação com a solução exaurida da etapa de eletrólise (180g/l H₂SO₄) para produzir uma polpa que, após espessamento ou filtração, produz a lixívia que é enviada à lixiviação neutra, unindo-se à linha de tratamento do circuito sulfetado, integrado com a tecnologia RLE.

3.1.3 Circuito Sulfeto

O circuito sulfetado inicia-se como um típico circuito RLE. Na primeira etapa do processo é realizada a ustulação do concentrado sulfetado. Esse procedimento é comum, também, para o processamento pirometalúrgico do zinco.

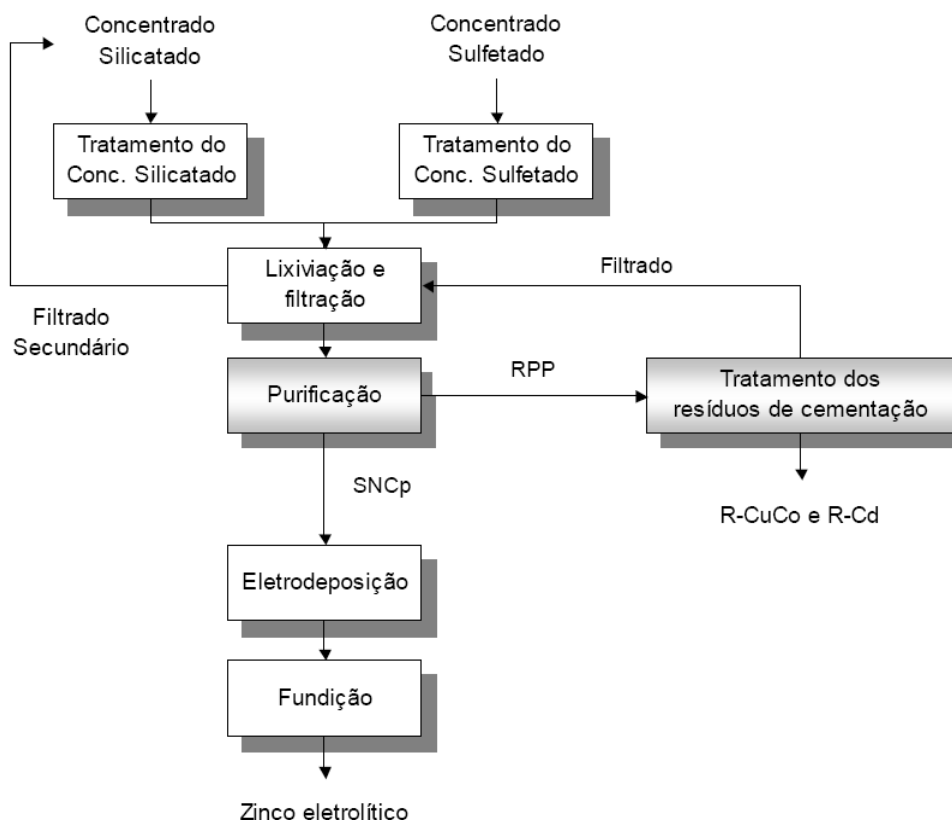
A ustulação é realizada a fim de eliminar o enxofre contido na matéria prima (reação 3.2). O ustulado de zinco é produzido com o aspecto de pó fino. O processo é realizado a temperatura elevada, entre 900-950°C, o qual converte o sulfeto de zinco (ZnS) em um óxido de zinco impuro (ZnO). Neste processo são recuperadas 1,2 a 1,5 toneladas de vapor por tonelada de concentrado em uma caldeira imediatamente após o ustulador (SOUZA, 2005).



O dióxido de enxofre ($\text{SO}_{2(g)}$) é gerado em grandes quantidades no processo. O $\text{SO}_{2(g)}$ gerado no estágio de ustulação é recuperado e convertido em ácido sulfúrico, que será utilizado na etapa de lixiviação. O $\text{SO}_{2(g)}$ é convertido a $\text{SO}_{3(g)}$ na torre de conversão e posteriormente, injetado em ácido sulfúrico diluído. O gás SO_3 reagirá com a água de diluição do ácido para formar o ácido concentrado. O material que forma-se no ustulador, o ustulado, é resfriado, moído e encaminhado a etapa de lixiviação, onde ocorre a integração do circuito silicato-sulfeto.

3.1.4 Circuito Silicato-Sulfeto

Os concentrados, obtidos a partir dos circuitos de minério sulfetado e silicatado, alimentam a etapa de lixiviação do circuito RLE (FEIJÓ, 2007). Na etapa de lixiviação, a polpa, agora integrada (Figura 3.1), passa pela lixiviação neutra e posteriormente pela lixiviação ácida, seguida por etapa de precipitação de ferro e impurezas como, arsênio, germânio e antimônio. Na lixiviação neutra o pH varia de 4 a 5,2 e temperatura aproximada de 80°C, na lixiviação ácida a acidez livre varia de 30 a 100g/l de ácido sulfúrico. Ao final desta etapa, uma solução de 140-150g/l de sulfato de zinco é produzida.



Legenda: RPP (resíduo da 1ª purificação), SNCp (Solução Neutra Concentrada após a purificação), R-CuCo (resíduo de cementação Cobre-Cobalto), R-Cd (resíduo de cádmio).

Figura 3.1: Diagrama simplificado do processo integrado para tratamento de concentrado silicatado-sulfetado (FEIJÓ, 2007).

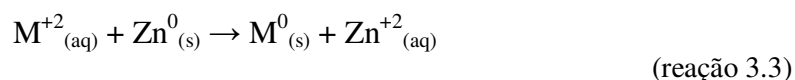
A composição da típica lixívia obtida na lixiviação neutra produzida pela VM-Zn-TM, comparada ao praticado por outras usinas metalúrgicas que processam zinco primário (tabela III.2), comprova que o processo adotado pela Votorantim Metais é diferenciado do convencional por apresentar uma solução purificada com teores, muitas vezes inferiores, àqueles observados no processamento de minério exclusivamente sulfetado (FEIJÓ, 2007). A eficiência global destas etapas é da ordem de 95% (SOUZA, 2005). Esta solução alimentará o estágio seguinte, a purificação.

Tabela III.2: Composição típica média do licor de lixiviação neutra

Elemento	Concentração	
	Sakata <i>et al.</i> , 2005	Votorantim Metais Zinco
Zn (g/l)	128-171	140-150
Cu (mg/l)	100-1300	100-130
Cd (mg/l)	320-1900	100-150
Fe (mg/l)	<0,015-235	1,0-3,0
Co (mg/l)	2-30	3,8-4,8
Ni (mg/l)	1,3-1,6	1,0-4,0
As (µg/l)	0,04-8,7	6-40
Sb (µg/l)	0,01-0,7	2-8
Ge (µg/l)	0,05-2,0	3-6

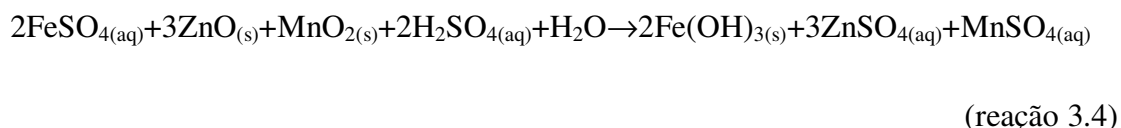
Fonte: Feijó, 2007

O processo de purificação, utilizado pela Votorantim Metais na usina de Três Marias, é realizado via Purificação Modificada a Quente. A solução é purificada pelo processo de cementação, por meio da adição de pó de zinco, um redutor eletroquímico, que é produzido nas próprias instalações da usina. A cementação promove a precipitação de espécies perniciosas à etapa de eletrólise, assim, as impurezas podem ser filtradas e removidas do processo (reação 3.3).



Onde, M pode ser Cu, Co, Ni, Cd, As, Ge, Sb e Pb.

Segundo Raghavan *et al.* (1999), o primeiro estágio de purificação é a lixiviação neutra onde o ferro (II) é oxidado com ar afim de que se produza hidróxido de ferro (III). O hidróxido de ferro (III) coprecipita várias impurezas deletérias da solução de zinco como: antimônio, arsênio e germânio. A reação de produção de hidróxido de ferro (II) purificador na etapa de lixiviação neutra é dada pela reação 3.4 A fonte de manganês na forma de MnO₂ é do próprio concentrado ou por adição de minério pirolusita (SOUZA, 2005).



De acordo com Souza (2005), metais como cobre, níquel e cádmio podem ser removidos em temperaturas mais baixas e consomem menores quantidades de pó de

zinco. A maior eficiência na remoção de cobalto é obtida em temperaturas de 80-100°C, em presença de pó de zinco atomizado, com e sem ativadores, tais como, arsênico ou antimônio e cobre. Na tabela III.3 observa-se o baixo teor de cobre que, por vezes, dispensa a etapa de remoção deste metal.

Tabela III.3: Composição típica média do licor purificado de zinco da usina VM-Zn-TM comparada a uma composição de licor purificado típico a partir de concentrados sulfetados

Elemento	Concentração	
	Sakata <i>et al.</i> , 2005	VM-Zn-TM
Zn (g/l)	128-177	140-150
Cu (mg/l)	0,01-0,5	0,01
Cd (mg/l)	<1,0	0,02-0,05
Fe (mg/l)	0,1-7,2	2-4
Co (mg/l)	0,01-0,3	0,03-0,08
Ni (mg/l)	0,004-0,2	0,01
As (µg/l)	0,003-0,2	2,0
Sb (µg/l)	0,002-0,03	2,0
Ge (µg/l)	0,001-0,02	2,0
Mg (g/l)	3-12	13
Cl ⁻ (mg/l)	29-420	42
F ⁻ (mg/l)	1-25	12
Mn (g/l)	2-17	2,5
SO ₄ ²⁻ (g/l)	-	270

Fonte: Feijó, 2007

O processo de purificação nas maiores usinas do mundo que processam zinco primário, pode ser dividido em três estágios. A primeira purificação ocorre em temperatura aproximada de 60°C. Ela tem como objetivo a remoção de cobre. O pó de zinco é adicionado em excesso, (> 10kg/h, aproximadamente 50g/m³) acima da quantidade estequiométrica para que o equilíbrio da reação seja deslocado para a direita e cementar a impureza como elemento sólido (SOUZA, 2005). De acordo com Feijó (2007), a quantidade de zinco consumido nas duas etapas de purificação é 2% em relação ao zinco produzido, ou seja, aproximadamente 20kg/t de catodo produzido

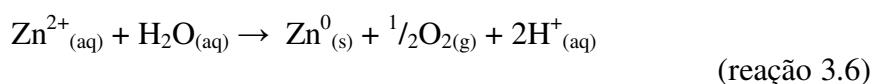
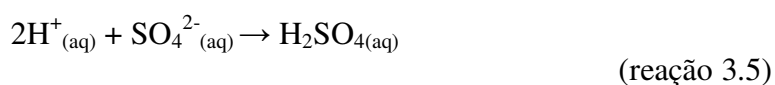
A segunda purificação tem por objetivo a remoção de cobalto, níquel, cádmio e chumbo. Nesta etapa, a temperatura é da ordem de 70-75°C e pH torno de 4,0 - 4,5 (FEIJÓ, 2007). Segundo Boyanov (2004), antimônio e seus compostos, compostos de arsênio, ligas de Zn-Al, Zn-Ca, Zn-Sb-grafite, Cd-Cu-Sb são usados como ativadores nas plantas mais modernas do mundo. Quando o ativador utilizado é sal de antimônio (KSbC₄H₂O₆.¹/₂H₂O) a temperatura é da ordem de 75°C ou de 90°C quando o ativador

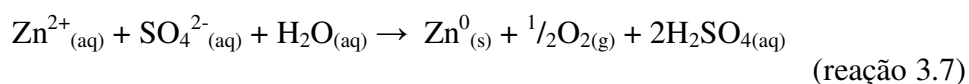
utilizado é o trióxido de arsênio (As_2O_3) (SOUZA, 2005). A terceira purificação ou polimento ocorre em temperatura na ordem de 60°C e consiste na remoção de impurezas residuais presentes na solução, como é o caso do cádmio.

O cádmio e cobre, por exemplo, são recuperados e disponibilizados comercialmente, assim como o níquel e o cobalto. Esses resíduos podem ser reciclados e já foram classificados, no passado, como subproduto. As eventuais perdas geradas no processo de purificação são coletadas em um tanque apropriado e bombeadas para a estação de tratamento de efluentes.

Após a etapa de purificação, a solução é filtrada. As impurezas retidas no filtro são encaminhadas para um circuito onde o excesso de zinco que, foi adicionado na etapa anterior, será recuperado. A solução alimentará o estágio de eletrodeposição que é o último estágio do processamento do zinco.

A eletrólise do zinco ocorre em células eletrolíticas, por onde passa uma corrente elétrica dos anodos (reação 3.4), constituídos de liga de chumbo-prata, para a solução de zinco. A deposição de zinco metálico ocorre nos catodos de alumínio da célula eletrolítica (reação 3.5). O teor de prata no anodo varia de 0,3-0,8%, e o teor de alumínio no anodo é de 99,99%. Na usina de Três Marias, a eletrodeposição ocorre em duas salas. Na sala 1, a concentração do licor que alimenta as células eletrolíticas é da ordem de 50-55g/l e os ciclos de 24h. Os catodos possuem área útil de depósito de $1,23\text{m}^2$ e a sua remoção é manual. Na sala 2, o licor de alimentação é proveniente da recirculação do eletrólito das células eletrolíticas, exauridos em zinco ($\sim 50\text{g/l Zn}$) e enriquecido com a solução neutra concentrada após a purificação, proveniente da segunda etapa de purificação (150g/l Zn). A área útil dos catodos é de $3,2\text{m}^2$, ciclos de 48h e a remoção é automatizada. A diferença de potencial eletroquímico das células é da ordem de 2,5-3,0V e a densidade de corrente de 500A/m^2 (FEIJÓ, 2007). A produção média diária as duas salas é de 505t/dia. A reação 3.6 apresenta a reação global da etapa de eletrólise.





Durante a produção de folhas de zinco catódico há liberação de H^+ que, combinados com os íons SO_4^{2-} existentes na solução, formam quantidades equivalentes de ácido sulfúrico. Este ácido retorna às etapas de lixiviação para solubilizar o zinco e outros elementos, fechando-se o ciclo produtivo (SOUZA, 2005). O zinco produzido possui teor de pureza de 99,995%.

3.1.5 Tratamento de efluentes da Votorantim Metais na unidade de Três Marias

Neste subcapítulo será detalhado o processo de tratamento recebido pelo efluente gerado pela Votorantim Metais, na unidade de Três Marias (MG), pois trata-se do processo gerador do resíduo que é objeto de estudo desta dissertação de mestrado.

Ao fim da etapa de tratamento de magnésio, a solução com concentração de zinco menor ou igual a 10g/l e 1,5% de magnésio é filtrada. O filtrado é enviado para o tratamento de efluentes juntamente com a solução sobrenadante da barragem de rejeitos. Com a finalidade de neutralizar o pH o efluente, adiciona-se cal (CaO) a solução o que propicia também a precipitação de zinco na forma de sulfato básico ($\text{ZnSO}_4 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Os sólidos ricos em zinco são decantados a partir da adição de floculante, onde mais de 97% do zinco é recuperado na lama do espessador (*underflow*) e retorna ao circuito principal de produção de zinco. O sólido gerado na etapa de neutralização (pH 7) do efluente, contendo floculante, excesso cal e 20% de zinco, além de ser direcionado a planta de processamento de zinco com a finalidade é recuperar o zinco, tem o potencial de neutralização da lama aproveitado pela empresa. (PEREIRA, 2009).

O *overflow* do espessador, efluente líquido, segue para o setor de tratamento residual onde é adicionado mais cal, para elevar o pH de 7 para pH 9, e traços de sulfeto de sódio (Na_2S) para garantir a remoção de zinco e outros metais remanescentes (cádmio, chumbo, níquel e etc.) via precipitação, a fim de adequar os teores destes e outros compostos às normas ambientais vigentes.

A polpa resultante desta etapa de tratamento é decantada em espessadores com auxílio de floculante. O *overflow* do espessador é encaminhado para piscina de decantação para remoção de pequenas quantidades de sólidos remanescentes e o efluente líquido, isento de sólidos, é enviado ao rio São Francisco dentro dos padrões ambientais exigidos pela legislação.

A reação entre a cal e o sulfeto de sódio geram, no *underflow* do espessador, uma lama com teores consideráveis de sulfato de cálcio (CaSO_4), além de quantidades residuais de zinco na forma precipitada e outros metais. Esta lama, que é o objeto de estudo desta dissertação de mestrado, é bombeada para a barragem de rejeitos onde precipita naturalmente. A figura 3.2 mostra um esquema da planta de tratamento de efluentes operada na VM-Zn-TM.

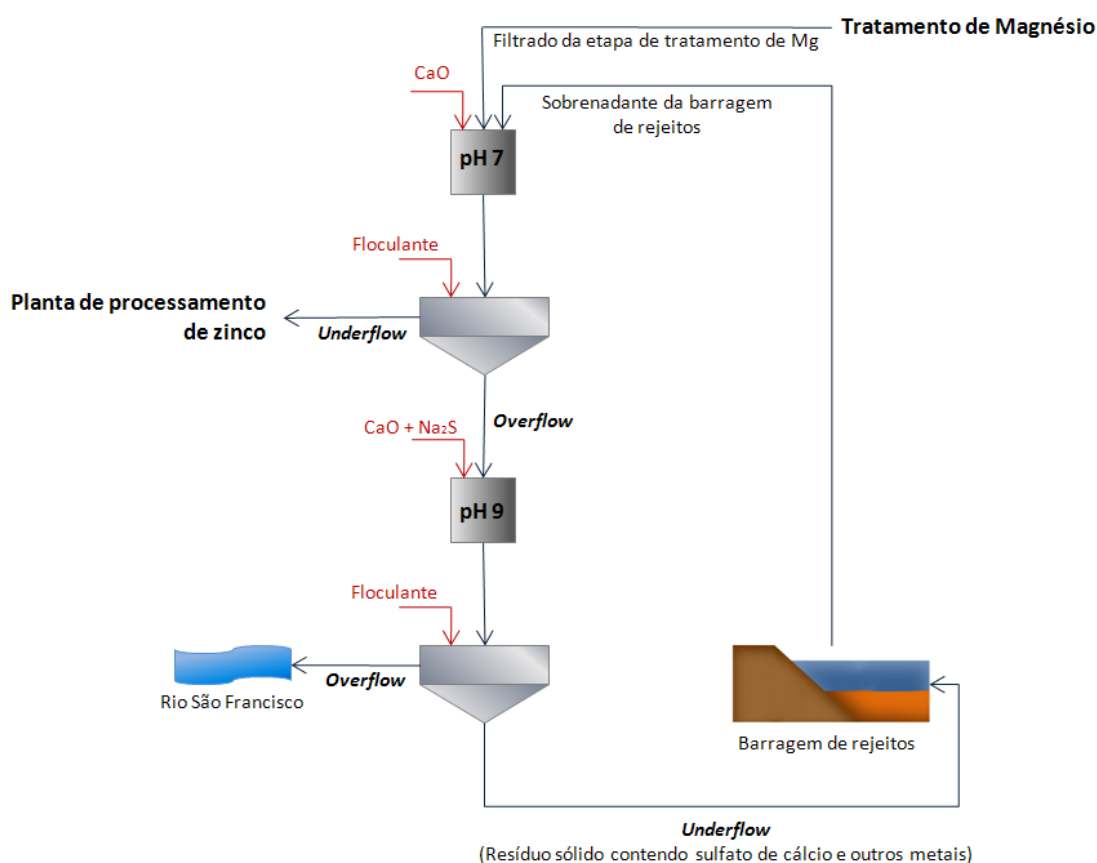


Figura 3.2: Desenho esquemático da planta que trata os efluentes líquidos industriais gerados na VM-Zn-TM.

De acordo com NBR 10.004, este resíduo é classificado como Classe IIA, como não-perigoso e não-inerte. Atualmente, 1700 a 2000m³/dia com média percentual de sólidos de 5% deste resíduo são destinadas a barragem de rejeitos (PEREIRA, 2009). Este

trabalho se justifica em função do grande volume de material que é transformado em passivo e pela possibilidade de recuperação de espécies químicas.

A remoção do sulfato de cálcio deste resíduo acarretaria em uma considerável redução do volume de passivo gerado e possibilitaria a sua reutilização e aplicação em setores industriais como o da construção civil e agricultura, reduzindo o consumo de matéria-prima.

3.2 RESÍDUOS SÓLIDOS

No Brasil, a classificação de resíduos sólidos, exceto resíduos radioativos, é feita por meio da NBR 10.004. Neste trabalho será adotada a definição de resíduo sólido descrita neste documento que diz que resíduos nos estados sólido e semi-sólidos, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola e de serviços de varrição, ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível.

Os resíduos são classificados em duas classes: resíduos classe I e resíduos classe II, sendo estes perigosos e não perigosos, respectivamente. Os resíduos classe II são ainda subdivididos em resíduos A e B. Os resíduos classe II A são representados por resíduos não-perigosos e não-inertes e os resíduos classe II B, pelos resíduos-não perigosos e inertes.

A periculosidade de um resíduo é caracterizada pelo risco oferecido à saúde pública, causando mortalidade e/ou doenças e riscos ao meio ambiente devido às suas propriedades físicas, químicas ou infecto-contagiosas. Resíduos cujos processos de origem estão classificados na norma como perigoso ou que apresentem características como: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade são classificados como resíduos perigosos (classe I).

Um dos grandes desafios da atualidade, além da redução da produção de resíduo, é a destinação alternativa destes para que haja redução no passivo e consumo de matéria-prima. Ao transformar matérias-primas, de modo a torná-las úteis para a sociedade, o

homem produz quantidades apreciáveis de resíduos que no momento, em que são produzidos, são inúteis e que, ao longo do tempo, acabam por comprometer o meio ambiente (FELLENBERG, 1980). No processo de transformação das matérias-primas, na maioria das vezes, utilizam-se recursos naturais não-renováveis. Até metade do século passado este não era considerado um problema, devido à abundância de recursos naturais. O aumento da produção de resíduos é consequência direta da intensa industrialização e crescimento populacional. Alternativas como, o co-processamento de resíduos em fornos rotativos, incorporação em matrizes cerâmicas e utilização na agricultura, são exemplos que buscam a redução de passivos e do consumo de matéria-prima.

3.2.1 Reciclagem de Resíduos

A indústria da construção civil é a maior geradora de resíduo de sulfato de cálcio em forma de gesso. O gesso gerado junto ao resíduo da construção de muros em placa e demolições é reciclado e pode ser utilizado na construção de novos muros. Segundo Founie (2007), nos EUA pouco mais de 4 milhões de toneladas de resíduo de gesso que é produzido pelas fábricas de revestimento de parede e demolições foram reciclados em 2006. A reciclagem do gesso é destinada a agricultura e na manufatura de novos revestimentos de parede.

A incorporação de resíduos industriais em uma matriz cerâmica é uma das soluções mais interessantes do ponto de vista ambiental, por não utilizar aterros e reduzir o uso de recursos naturais. No ponto de vista econômico, há a redução dos custos globais da matéria prima, custos de transporte e de deposição em aterro. Uma vantagem deste tipo de incorporação na cerâmica é ser este um método que assegura a inertização de elementos potencialmente tóxicos, uma vez que existe a sua reação com a matriz cerâmica à alta temperatura (COSTA *et al.*, 2002). De acordo com o Conselho Nacional de Meio Ambiente (CONAMA, 2002), o tratamento do resíduo é considerado térmico quando a operação é realizada acima da temperatura mínima de 800°C.

O tratamento térmico de resíduos deve ser adotado com cautela, pois esta é uma fonte potencial de emissão de poluição, constituindo uma ameaça à sanidade ambiental e de seres humanos. Dentre as substâncias que podem agredir o meio ambiente e à saúde humana, destacam-se os compostos orgânicos. Poluentes orgânicos persistentes têm

propriedades tóxicas, são transportados pelo ar, pela água e podem ser transportados por espécies migratórias através de fronteiras internacionais e depositarem distantes do local de sua emissão, onde se acumulam em ecossistemas terrestres e aquáticos. Unidades de tratamento térmico de resíduos que não apresentem instalação, operação e manutenção adequada podem comprometer seriamente o meio ambiente.

Para a reutilização de um resíduo inorgânico é importante a caracterização de sua composição química e mineralógica, o comportamento térmico, a distribuição de tamanho das partículas e a toxicidade, dentre outros. A maioria dos estudos está direcionada para a incorporação de resíduos em cerâmica de barro vermelho, tais como, tijolos e telhas. Este tipo de material cerâmico apresenta menores exigências de qualidade em termos de resistência mecânica, cor, dilatação/retração e porosidade. Também, há a possibilidade de incorporação de uma quantidade de resíduos maior. A distribuição granulométrica é uma característica importante, pois pode influenciar na agregação do resíduo com outros compostos da matriz. Segundo Costa *et al.* (2002), é também interessante conhecer a fusibilidade do material a fim de avaliar as alterações, que podem ocorrer durante a queima, em relação ao produto fabricado sem a adição de resíduos. O produto final deve atender padrões de qualidade estabelecidos pela ABNT, de acordo com a aplicação a que se destina. Parâmetros como a resistência a tração, resistência a compressão, absorção de água, porosidade aparente são enquadrados nas exigências técnicas.

O co-processamento de resíduos é uma técnica, consagrada internacionalmente, onde há incorporação e inertização total de resíduos sólidos industriais, utilizando-se fornos de produção clínquer. A inertização e incorporação dos resíduos ao clínquer só é possível devido ao tratamento térmico e ao tempo de residência. Co-processamento é indicado para o tratamento de resíduos industriais, líquidos, sólidos e pastosos. E representa hoje um dos processos de destinação mais vantajosos do ponto de vista ambiental.

Para serem co-processados em fornos de produção de clínquer, os resíduos devem ser passíveis de serem utilizados como combustíveis ou substituir alguma matéria-prima necessária para a produção do cimento (produto final). No entanto, os resíduos devem assegurar o atendimento às exigências técnicas estabelecidas na legislação vigente.

O resíduo pode ser utilizado em substituição da matéria-prima desde que apresente características similares ou como mineralizador e/ou fundente. Ele também pode ser utilizado como combustível, representando uma grande economia de energia e de recursos naturais não-renováveis além do total controle de emissões atmosféricas. Antes de ser co-processado, o resíduo passa por uma etapa de blendagem onde ele é misturado a fim de garantir a homogeneização de suas propriedades físicas e químicas.

Entre os resíduos destinados ao co-processamento, podem-se destacar substâncias oleosas, equipamentos de proteção pessoal (EPIs) contaminados, pneus, solventes, tintas, lodos de estação de tratamento de esgoto, lodo de estação de tratamento de água, madeira e refratários. Resíduos organoclorados, resíduos sólidos municipais, pesticidas, explosivos, resíduos radioativos e hospitalares são exemplos de resíduos que não podem ser co-processados. O uso de resíduos sólidos industriais na agricultura é um tema muito polêmico e os estudos ainda não estão muito avançados no Brasil. Os riscos de contaminação do solo, água superficiais e subterrâneas, contaminação de espécies vegetais e conseqüentemente da cadeia alimentar são reais. Algumas espécies vegetais comestíveis são bioacumuladoras de metais pesados. Isto torna a difícil a aceitação da inserção de resíduos sólidos industriais na agricultura.

3.3 SULFATO DE CÁLCIO

O cálcio é o quinto elemento mais abundante na biosfera depois do ferro, alumínio, silício e oxigênio, de acordo com Weaver & Heaney (2006). O cálcio está contido nas pérolas, casca de ovos, chifres, conchas do mar, mármore e ossos, por exemplo. Dentre os minerais sulfatados hidratados, a gipsita, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, é o mais abundante. Sua estrutura é formada pela superposição de camadas de íons cálcio e sulfato, separados por moléculas de água. O termo gipsita é adequado ao mineral *in natura*, enquanto gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) é apropriado para referir-se ao material calcinado. De acordo com Lyra Sobrinho *et al.* (2002), ao ser submetido a temperatura de aproximadamente 160°C , a gipsita desidrata-se parcialmente originando o mineral semi-hidratado. A perda total das moléculas de água faz com o que o mineral entre em colapso e tome a estrutura anidrita, CaSO_4 , onde ocorre considerável redução no volume específico.

3.3.1 Mineralogia

A gipsita apresenta três clivagens desiguais enquanto o mineral anidrita apresenta clivagens em ângulos retos. Diferenciam-se entre si devido a menor dureza relativa da gipsita. De maneira geral, os minerais de sulfato de cálcio apresentam dureza 2 na escala Mohs, densidade real de 2,35 g/cm³ e índice de refração 1,53. A tabela III.4 apresenta outras diferenças entre estes minerais.

Tabela III.4: Propriedades dos minerais anidrita e gipsita (DANA, 1969)

Propriedades	Anidrita (CaSO ₄)	Gipsita (CaSO ₄ .2H ₂ O)
Cristalografia	Ortorrômbico, bipiramidal	Monoclínico, prismática
Clivagem	{100}, {010}, {001}	{010}, {100}, {011}
Brilho	Vítreo à nacarado	Sedoso, vítreo ou nacarado
Cor	Incolor a azulada ou violeta. Branca ou tingida em rosa, castanho ou vermelho	Incolor, branco, cinzento, vários matizes do amarelo, vermelho e castanho devido a impurezas. Transparente a translúcido.
Composição	CaO = 41,2% SO ₃ = 58,8%	CaO = 32,6% SO ₃ = 46,5% H ₂ O = 20,9%

A ocorrência do mineral anidrita não é muito comum, pela absorção da umidade, transforma-se em gipsita (DANA, 1969). A gipsita, por sua vez, é amplamente distribuída em rochas sedimentares, ocorrendo interestratificada com calcários e folhelhos. Os depósitos de gipsita ocorrem em bacias sedimentares devido a evaporação da fase líquida, salgadas, principalmente em regiões vulcânicas onde os calcários sofreram ação dos vapores de enxofre. Segundo Lyra Sobrinho *et al.* (2002), os depósitos podem ser em forma de camadas, lentes ou bolsões, intercalado em seqüências sedimentares, cujas idades geológicas podem variar do Paleozóico ao Cenozóico. A gipsita ocorre como mineral de ganga nos veios metálicos e associados a minerais como a halita (NaCl), a anidrita (CaSO₄), a dolomita (CaMg(CO₃)₂), a calcita (CaCO₃), o enxofre, a pirita (FeS₂) e o quartzo (SiO₂), principalmente.

3.3.2 Exploração e reservas

A produção nacional de gipsita corresponde a 1,5% da produção mundial. De 2006 para 2007 houve o aumento de 12% da produção brasileira. O desempenho na produção de gipsita se dá, em maior parte, graças ao aumento na demanda do mineral na construção civil e em menor proporção à expansão agrícola. A produção de gesso, por sua vez, teve um incremento de apenas 3%. É um crescimento considerado pífio diante do crescimento na produção de gipsita (LYRA SOBRINHO *et al.*, 2008).

O estado pioneiro na produção de gipsita e gesso no Brasil foi o Rio Grande do Norte. A produção de gipsita e gesso se deu em 1938 e por 20 anos o estado ocupou a posição de maior produtor nacional. Desde 1960, o estado de Pernambuco assumiu a posição de maior produtor nacional e mantém este posto até a atualidade. De acordo com Lyra Sobrinho *et al.* (2008), isso ocorre porque o estado possui 25,1% das reservas e é responsável por 89% da produção nacional. A produção de gipsita do país está distribuída em ordem decrescente entre o Maranhão (5,5%), Ceará (3,5%), Amazonas (1,6%) e Tocantins (0,4%). Enquanto cerca de 98% das reservas do mineral estão distribuídas entre a Bahia (42,7%) e Pará (30,3%), além do Maranhão. No território brasileiro, os depósitos de gipsita ocorrem associados a Bacia Amazônica (Amazonas e Pará); Bacia do Meio Norte ou Bacia do Parnaíba (Maranhão e Tocantins); Bacia Potiguar (Rio Grande do Norte); Bacia Sedimentar do Araripe (Piauí, Ceará e Pernambuco); e Bacia do Recôncavo (Bahia). Há registros de ocorrência no estado de Sergipe, Rio de Janeiro, Acre e Rondônia, mas não há quaisquer informações sobre suas reservas.

Do ponto de vista econômico, a Bacia Sedimentar do Araripe é onde se encontra os principais depósitos brasileiros. A gipsita ocorre sob a forma de duas camadas não contíguas, das quais a superior é sempre mais potente, sobretudo em Pernambuco, onde apenas ela tem sido explorada (LYRA SOBRINHO *et al.*, 2002). A exploração de gipsita nos municípios pernambucanos de Araripina, Bodocó, Exu, Ipubi, Ouricuri e Trindade constituem o Pólo Gesseiro do Araripe, onde ações empresariais em conjunto impactaram fortemente a economia local.

De acordo com Baltar *et al.* (2003), os principais fatores que contribuem pelo interesse no aproveitamento do minério do Araripe são: (1) condições favoráveis de mineração

(relação estéril/minério e geomorfologia da jazida); (2) elevada pureza do minério (considerado o de melhor qualidade no mundo, com teor médio de pureza de 95%); (3) Localização favorável (o pólo gesseiro fica situado na fronteira dos estados de Pernambuco, Ceará e Piauí e próximo de oito portos importantes: Salvador, Aratú, Recife, Suape, Mucuripe, Pecém, Itaquí e Ponta da Madeira). O minério encontrado na região do Araripe pode ocorrer de diferentes variedades mineralógicas de gipsita, conhecidas regionalmente como: cocadinha, rapadura, pedra Johnson, estrelinha, alabastro, selenita e anidrita. Cada uma destas variações destina-se a uma aplicação específica. As variedades alabastro, selenita e anidrita são utilizadas na fabricação de cimento, por exemplo. O método adotado para a extração do minério na região é a lavra a céu aberto (*open pit*) e as principais atividades de lavra envolvidas são: decapeamento, perfuração, carregamento de explosivos, desmonte, fragmentação de blocos e carregamento.

O Pólo Gesseiro do Araripe (PE) tem 37 minas em produção cerca de 100 calcinadoras e aproximadamente 300 pequenas unidades produtoras de artefatos (LYRA SOBRINHO *et al.*, 2008). Cerca de 33% da gipsita produzida no pólo é utilizada na fabricação de cimento na região nordeste. O elevado custo do frete inviabiliza a utilização do mineral em fábricas das demais regiões do país que por sua vez usam gesso químico, por exemplo, como substituto da gipsita natural².

Em 2007, o Brasil produziu 1,9 milhões de toneladas de gipsita, enquanto os Estados Unidos da América do Norte (EUA), maior produtor e consumidor, produziu 22 milhões de toneladas, seguida pela Espanha com 13,2 milhões de toneladas e pelo Irã, com 13 milhões de toneladas. A tabela III.5 mostra os principais produtores mundiais e o Brasil.

As importações e exportações brasileiras de gipsita e gesso, bens primários e manufaturados, são de pouca expressão. A partir de 1993, instalou-se uma tendência de crescimento que se deu até 2000. Para as exportações, a tendência de crescimento se deu até 1998, quando passou a ter crescimento exponencial. Este crescimento no comércio exterior se deu graças ao aumento da demanda de produtos manufaturados e semi-

² O uso da gipsita natural na produção de cimento em outras regiões do país além do nordeste é dado pela produção de cimentos especiais.

acabados de gesso, principalmente após o início da atuação de empresas estrangeiras no mercado sulamericano.

Na indústria de gesso norte-americana, a demanda foi estabilizada em 2006 após um crescimento em 2005. Segundo Founie (2006), este aumento foi consequência dos furacões e inundações no sudeste dos Estados Unidos. Para a reconstrução das cidades afetadas pelos fenômenos naturais foi necessária a expansão e implantação de fábricas de revestimento de paredes. Muitas destas novas fábricas e fábrica expandidas consumirão gesso químico. Aproximadamente, 95% do gesso consumido nos EUA é destinado a produção de revestimento de parede, construções de gesso e na manufatura de cimento Portland.

Tabela III.5: Produção mundial de gipsita

Países	Produção (10 ³ t)		
	2006 ^(r)	2007 ^(p)	(%)
Brasil	1711	1923	1,5
Estados Unidos	21100	22000	17,3
Espanha	13200	13200	10,4
Irã	13000	13000	10,2
Canadá	9500	9500	7,5
Tailândia	8355	8400	6,6
China	7500	7700	6,1
México	7000	7400	5,8
Japão	5950	5950	4,7
Austrália	4000	4000	3,2
Outros países	33795	33927	26,7
Total	125000	127000	100

Fonte: Adaptado de Lyra Sobrinho *et al*, 2008 *apud* DNPM e *Mineral Commodity Summaries*, 2008.

Nota: (p) Dados preliminares; (r) Revisado.

No Brasil, o consumo setorial da gipsita em 2007 mostra o predomínio do segmento de calcinação (gesso) 59%, sobre o segmento cimenteiro 30% e de gesso agrícola 11%. A tabela III.6 mostra os dados estatísticos setoriais brasileiros em relação a produção, importação, exportação, consumo aparente e preços.

Os maiores compradores da gipsita brasileira são: Argentina, Paraguai, Venezuela, Uruguai, Equador, Chile, Alemanha, EUA e o Reino Unido, que correspondem a 97,7% de toda gipsita exportada. Quanto aos principais países exportadores para o Brasil em níveis quantitativos são: EUA, Espanha, Chile, Argentina, França, Alemanha e Reino Unido, que corresponde a 99,6%.

Segundo alguns estudiosos, como descreveu Lyra Sobrinho (2008), existe excesso de oferta de gipsita no Pólo Gesseiro do Araripe (PE), fato que causa aviltamento dos preços e provoca a suspensão dos trabalhos de lavras nas concessões recentemente outorgadas. O pólo enfrenta dificuldade na logística de transporte, inexistência de espírito cooperativista em todos os segmentos da cadeia produtiva e a indisponibilidade de recursos energéticos que substituam a lenha da caatinga nos fornos de calcinação. Estes fatores comprometem e impedem o desenvolvimento do Pólo Gesseiro do Araripe (PE).

Tabela III.6: Principais estatísticas setoriais brasileiras em 2007

		Discriminação	2005^(r)	2006^(r)	2007^(p)
Produção	Gipsita	(t)	1.582.248	1.711.671	1.923.119
	Gesso	(t)	731.921	881.052	907.178
	Fosfogesso	(t)	8.216.000
Importação	Gipsita + manufaturados	(t)	3.055	1.899	16.883
		(10 ³ US\$- CIF ³)	1.233	1.455	4.277
Exportação	Gipsita + manufaturados	(t)	16.436	37.752	17.382
		(10 ³ US\$- FOB ⁴)	3.072	8.882	3.777
Consumo aparente ⁽¹⁾	Gipsita + manufaturados	(t)	1.568.867	1.701.367	1.922.620
Preços ⁽²⁾	Gipsita	(R\$/t)	11,57	13,37	12.17

Fonte: Lyra Sobrinho *et al*, 2008 *apud* DNPM-DIDEM, MDIC-SECEX, *Mineral Commodity Summaries*, 2008.

Nota: (1) Produção + Importação – Exportação; (2) Preço médio anual na boca da mina; (p) Dados preliminares passíveis de modificação; (r) revisado; (...) Não disponível.

3.3.3 Aplicações

3.3.3.1 Construção civil

O mineral gipsita é usado principalmente na produção de cimento para a construção civil. O sulfato de cálcio é um dos mais antigos aglomerantes, suas propriedades hidráulicas e suas técnicas de calcinação já eram conhecidas pelos antigos povos

³ CIF: *Cost, insurance and freight*

⁴ FOB: *Free on board*

egípcios, o que permite inferir que o material era utilizado por civilizações até anteriores a esta (ANDRADE *et al.*, 2006). Os primeiros registros de utilização deste mineral nesta atividade datam do ano 3000 a.C. na civilização egípcia e romana, assim como o alabastro de gesso que também é utilizado para fins ornamentais até a atualidade.

Na indústria civil, a gipsita encontra a maior parte de suas aplicações na forma de gesso. Ele é utilizado como retardador da reação de hidratação do aluminato de cálcio. O pó de cimento é uma mistura pulverizada de gesso e clínquer. O clínquer é obtido a partir do tratamento térmico de uma mistura de calcário (fonte de cálcio) e argila ou xisto (fonte de alumínio, silício e ferro). A reação de hidratação do cimento é complexa e acredita-se que a principal reação é a formação de silicato de cálcio hidratado e de hidróxido de cálcio (CaOH) a partir da hidratação do silicato tricálcio (Ca_3SiO_5), sendo que este último constitui 50-70% das partículas que compõem o cimento.

O silicato de cálcio hidratado formado é amorfo ou pouco cristalizado, constituindo assim um gel e o endurecimento ou pega do cimento está associado à desidratação deste material. O aluminato de cálcio é outro componente do cimento que submete-se a hidratação. A reação de hidratação do aluminato de cálcio ocorre mais rapidamente que do silicato tricálcio e isto pode levar a um endurecimento prematuro e indesejável do cimento. A função do gesso é inibir esta reação. A dissolução do gesso libera íons sulfato que reagem com o aluminato de cálcio retardando a sua hidratação.

O gesso para aplicação na construção civil no Brasil precisa atender as condições estabelecidas pela NBR 13.207 (ABNT, 1994). De acordo com esta norma, o gesso para construção consiste no material moído em forma de pó, obtido da calcinação da gipsita, constituído predominantemente de sulfato de cálcio, podendo conter aditivos controladores do tempo de pega. O gesso para construção civil deve atender as exigências de acordo com as tabelas III.7, III.8 e III.9:

Tabela III.7: Exigências químicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994)

Determinações químicas	Limites (%)
Água livre	máx. 1,3
Água de cristalização	4,2 a 6,2
Óxido de cálcio (CaO)	mín. 38,0
Anidrido sulfúrico (SO ₃)	mín 53,0

Tabela III.8: Exigências físicas e mecânicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994)

Determinações físicas e mecânicas	Unidade	Limites
Resistência a compressão (NBR 12.125)	MPa	>8,40
Dureza (NBR 12.129)	N/mm ²	>30,00
Massa unitária (NBR 12.127)	kg/m ³	>700,00

O gesso é classificado de acordo com sua aplicação e faixa granulométrica: gesso fino para revestimento, gesso grosso para revestimento, gesso fino para fundição, gesso grosso para fundição. O gesso para fundição é aquele utilizado para a fabricação de elementos e/ou componentes para construção civil. De acordo com esta classificação, cada grupo deve atender as exigências físicas específicas relacionadas ao início e fim do tempo de pega e ao módulo de finura. O módulo de finura corresponde ao valor resultante da soma da percentagem acumulada retida nas peneiras da série normal,⁵ dividida por cem. O módulo de finura é ainda diretamente proporcional a granulometria do material.

Tabela III.9: Exigências físicas do gesso para construção civil (ABNT, 1994)

Classificação do gesso	Tempo de pega (min) (NBR 12.128)		Módulo de finura (NBR 12.127)
	Início	Fim	
Gesso fino para revestimento	>10	>45	<1,10
Gesso grosso para revestimento	>10	>45	>1,10
Gesso fino para fundição	4-10	20-45	<1,10
Gesso grosso para fundição	4-10	20-45	>1,10

3.3.3.2 Setor agrícola

Parte significativa dos solos brasileiros possuem limitação agrícolas devido à acidez, baixa fertilidade e susceptibilidade à erosão. O sulfato de cálcio é um produto interessante sob a óptica agrônômica devido as suas propriedades físicas, como absorver água, manter a umidade e isolamento térmico. Além do baixo custo comercial, o que lhe

⁵ Série normal é a série de peneiras de 76; 38; 19; 9,5; 4,8; 2,4; 1,2; 0,6; 0,3; 0,15 mm, de acordo com a NBR 7.217 (ABNT, 1987).

permite ser utilizado em quantidades maiores, o sulfato de cálcio aplicado na agricultura tem sido recomendado em áreas cujos teores de alumínio são altos e os de cálcio baixos, nas camadas subsuperficiais (abaixo de 20 cm) do solo (PAPAROTTE & MACIEL, 2006). Quando aplicado ao solo, o sulfato de cálcio reduz os efeitos nocivos do alumínio além de funcionar como uma fonte de enxofre. O sulfato de cálcio não substitui os corretivos de acidez do solo como o calcário, no entanto, ele consegue arrastar elementos como cálcio, potássio e magnésio para camadas mais profundas do solo.

A utilização de gipsita como corretivo agrícola para solos alcalinos é registrada nos primórdios do século XVIII na Europa. Ao reagir com o carbonato de sódio (Na_2CO_3), a gipsita dá origem ao carbonato de cálcio (CaCO_3) e sulfato de sódio (Na_2SO_4). A gipsita ainda é utilizada como corretivo de solos deficientes em enxofre para possibilitar a assimilação do potássio e o aumento do conteúdo de nitrogênio (LYRA SOBRINHO *et al.*, 2002).

O gesso obtido sinteticamente é denominado gipsita secundária ou gipsita química. Este material é gerado como subproduto de vários processos, tendo diferentes denominações como: borogesso, dessulfogesso, fluorgesso, titanogesso e fosfogesso. Este último é o subproduto de gesso mais importante devido à quantidade em que é gerado no Brasil e no mundo.

O fosfogesso é obtido pela reação de ácido sulfúrico com o mineral apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) que gera gipsita química, na proporção de 1 mol de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ para 10 moles de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, água, ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido fluorídrico (HF). O fosfogesso é utilizado em substituição à gipsita natural em muitos locais onde o mineral natural é escasso. A maior parte do fosfogesso produzido no Brasil é destinada à agricultura. Ele é chamado de gesso agrícola e é aplicado como condicionador de solos. Ao ser aplicado superficialmente no solo, ele é solubilizado pela água da chuva evitando o encrostamento superficial, favorecendo a aeração e germinação de sementes. O fosfogesso pode, também, ser usado para reduzir a saturação do alumínio tóxico (CANUT, 2006).

Na indústria de fertilizantes, o fosfogesso constitui um problema, pois a sua granulometria fina e elevado grau de umidade dificultam o manuseio. Além disso, o fosfogesso é poluente. A substituição da gipsita natural pelo fosfogesso é viável tanto na

agricultura, quanto na indústria civil, entretanto, para a aplicação em ambos os setores é necessário o tratamento do material anterior à aplicação. O alto teor de umidade do fosfogesso faz com que seja necessário o dobro de energia para calciná-lo em relação à gipsita natural. A presença de impurezas traços como ácido, compostos de flúor e ferro, sob forma complexas atrapalham a reidratação e cristalização do gesso. A coloração variável dos fosfatos é transmitida ao fosfogesso e é inviável para o acabamento de obras de construção civil.

No Brasil, ocorre apenas a produção de fosfogesso contendo impurezas como urânio, tório e demais elementos radioativos de suas principais cadeias de decaimento. Entretanto, de acordo com Canut (2006), a rocha mãe que dá origem ao resíduo, apresenta baixos níveis de radioatividade natural, abaixo do limite máximo fixado pela *U.S. Environmental Protection Agency*⁶.

3.3.3.3 Medicina

Nas áreas médicas a utilização do gesso para confecção de moldes dentários e ortopédicos e imobilização de fraturas ósseas é popularmente conhecida. Com o passar dos anos, as aplicações para o sulfato de cálcio foram expandidas e tornaram-se cada vez mais específica como é o caso do tratamento de cisto ósseo aneurismático que é uma rara condição a que crianças e adolescentes são submetidas e que pode resultar em dor, fraturas e crescimento anormal. De acordo com Clayer (2008) pacientes portadores de cisto ósseo aneurismático que tiveram lesões tratadas com a injeção de sulfato de cálcio obtiveram sucesso e uma baixa taxa de complicações quando comparado aos métodos tradicionais que possuem taxa de complicação mais elevada e risco de recorrência de 20-30%. O cimento de sulfato de cálcio injetado nas lesões foi totalmente absorvido em oito semanas. Em resposta, ocorreu uma nova formação circunferencial óssea seguida da opacificação da cavidade cística, de acordo com as observações feitas em imagens radiológicas.

⁶ O Brasil não estabelece limites de emissão de radônio (²²²Rn), a faixa aplicada é a mesma adotada pela *U.S. Environmental Protection Agency*

3.3.3.4 Outras aplicações

O gesso pode ser empregado na decoração de interiores, fabricação de moldes artísticos, na indústria cerâmica e de plásticos, tratamento de água, absorção de óleos e graxas. É fonte de cálcio e enxofre para nutrição de animais, aditivo de cereais e pães dietéticos e produção de fármacos. A gipsita pode ser adicionada na água das cervejarias na fabricação da cerveja para aumentar sua dureza.

O gesso é aplicado como isolante em áreas industriais onde o risco de incêndio ou explosão é alto. Por exemplo, na confecção de portas corta-fogo, vedação de lâmpadas em minas de carvão, junto com o amianto é utilizada como isolante na cobertura de tubulações e caldeiras. Por ser um sólido poroso, o gesso apresenta alto desempenho quando aplicado como o isolante acústico. O desempenho acústico proveniente de elementos constituídos de gesso depende basicamente de sua capacidade de isolar, absorver ou descontinuar caminhos para a transmissão do som (pontes acústicas) (CANUT, 2006).

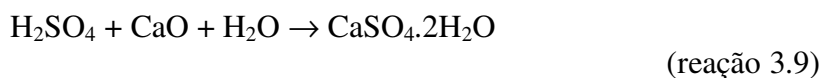
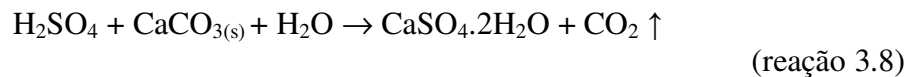
O mineral gipsita possui baixa condutibilidade térmica e é pouco resistente a temperatura elevada. O que significa que ele pode atuar como isolante térmico, mas em condições de temperatura elevada sua microestrutura pode ser alterada. Na indústria química utiliza-se o mineral gipsita e anidrita para a obtenção de produtos como: ácido sulfúrico, enxofre elementar barrilha, cloreto de cálcio (CaCl_2), sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) e carbonato de cálcio (CaCO_3). De acordo com Lyra Sobrinho (2002), os processos de obtenção destes produtos, embora em sua maioria tecnicamente viáveis, enfrentam obstáculos no que tange à viabilidade econômica.

3.3.4 Solubilidade

Os minérios de zinco processados na indústria possuem pequenas quantidades de cálcio, pois se originam de depósitos de origem sedimentar. As jazidas de zinco possuem calcita (CaCO_3) e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) como minerais de ganga. Os minerais de calcários são convertidos em sulfato de cálcio (CaSO_4). O sulfato de cálcio ocorre como gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), gesso ou bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$) e anídrica (CaSO_4).

Nos processos hidrometalúrgicos, a maior ocorrência de sulfato de cálcio ocorre durante a neutralização e remoção de ferro das soluções lixiviantes de ácido sulfúrico com

carbonato de cálcio (CaCO_3) (reação 3.7), e óxido de cálcio (CaO) (reação 3.8). Observa-se que o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) é produto primário destas reações. (ADAMS & PAPANGELAKIS, 2007).



O sulfato de cálcio tem solubilidade limitada em soluções aquosas H_2SO_4 - ZnSO_4 , ao contrário do sulfato de magnésio (MgSO_4) que é bastante solúvel nesta solução. A solubilidade limitada do sulfato de cálcio não é vantajosa para o processo, pois pode precipitar-se ao longo do circuito e requerer constantes manutenções para a remoção dos resíduos de tanques e tubulações, por exemplo.

Em geral, a cinética do processo de solubilização de espécies químicas é influenciada por parâmetros como tamanho da partícula, concentração do agente lixiviante, densidade de polpa, temperatura e tempo (HABASHI, 1997; GUPTA & MUKHERJEE, 1990).

A granulometria mais fina de um material favorece a solubilização de seus compostos devido ao aumento da superfície de contato entre as partículas sólidas e o agente lixiviante, pois a reação se processa na interface das fases que reagem. O aumento da concentração do agente lixiviante também favorece o processo de solubilização de espécies químicas. A frequência das colisões entre íons de um sistema depende do número de moléculas presentes em um dado volume, logo o aumento da concentração implica no aumento destes íons. No entanto, o aumento excessivo da concentração do agente lixiviante pode levar a solubilização de espécies indesejadas.

A agitação do sistema de lixiviação é importante, pois a homogeneização facilita a difusão dos íons em solução, além de proporcionar aumento no contato entre as partículas sólidas e o reagente e evitar a sedimentação do material sólido. Porém, a agitação muito intensa pode ser prejudicial ao processo, uma vez que o contato entre os íons seja mínimo ao ponto de não permitir que ocorra a reação química para a extração da espécie química.

A densidade de polpa é inversamente proporcional a lixiviação de espécies químicas, ou seja, a redução da densidade de polpa favorece a solubilização do material. Porém, polpas muito diluídas provocam o consumo de reagentes e dificultam o manuseio. O aumento do tempo de lixiviação, em geral, também apresenta um aumento progressivo na solubilização de espécies químicas.

O aumento da temperatura aumenta o número de colisões moleculares, ou seja, aumenta a frequência de choques por unidade de tempo, favorecendo a lixiviação dos compostos. O sulfato de cálcio apresenta um comportamento peculiar, pois a solubilidade deste sal reduz a partir de uma determinada temperatura.

A curva de solubilidade de sulfato de cálcio em água em temperatura entre 20-100°C, sob agitação ou não, são bem próximas (figura 3.3). A solubilidade do sulfato de cálcio na água aumenta com a temperatura até, aproximadamente, 50°C, depois deste ponto até 100°C a solubilidade é reduzida.

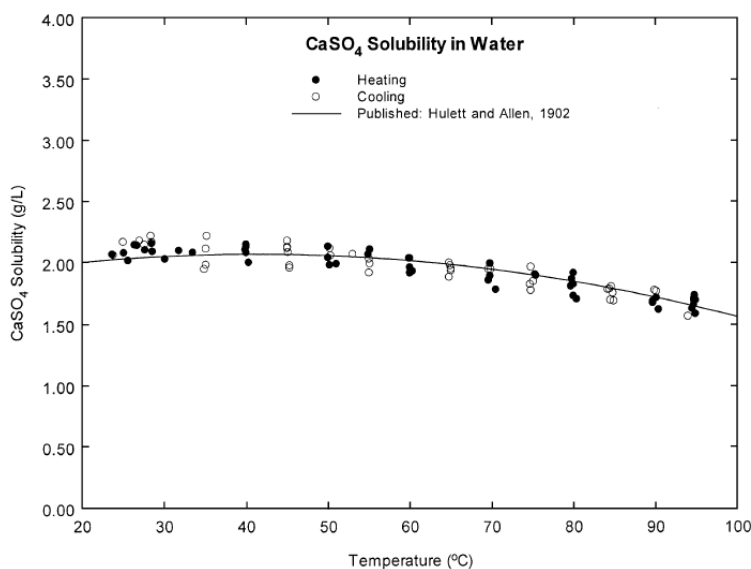


Figura 3.3: Dados de solubilidade do sulfato de cálcio em água, obtidas sob condições de alta e baixa intensidade de agitação (LINKE & SEIDELL, 1965 *apud*, DUTRIZAC *et al.*, 2002).

O ácido sulfúrico é um dos principais agentes lixiviantes do sulfato de cálcio. A sua adição no sistema eleva consideravelmente a sua solubilidade, no entanto, há um limite em que o aumento da concentração de ácido faz com que haja a redução de sua solubilidade. A Figura 3.4 mostra a variação da solubilidade do sulfato de cálcio onde a temperatura varia de 20-100°C em dadas concentrações de ácido sulfúrico.

Com a concentração de 0,1M H_2SO_4 , a solubilidade do sulfato de cálcio não é influenciada pela intensidade da agitação. Os dados mostram que as curvas para as condições de alta e baixa intensidade agitação são próximas e a solubilidade aumenta com a elevação da temperatura. Com o aumento da concentração para 1,0M H_2SO_4 , há o aumento da solubilidade do sulfato de cálcio. Observa-se um comportamento semelhante ao da curva de concentração 0,1M H_2SO_4 até a temperatura de aproximadamente 55°C. Após este ponto, a solubilidade do sulfato de cálcio submetido à agitação de baixa intensidade tende a ser constante, enquanto a solubilidade do sulfato de cálcio submetido à agitação de alta intensidade é elevada até aproximadamente 90°C, onde esta reduz abruptamente.

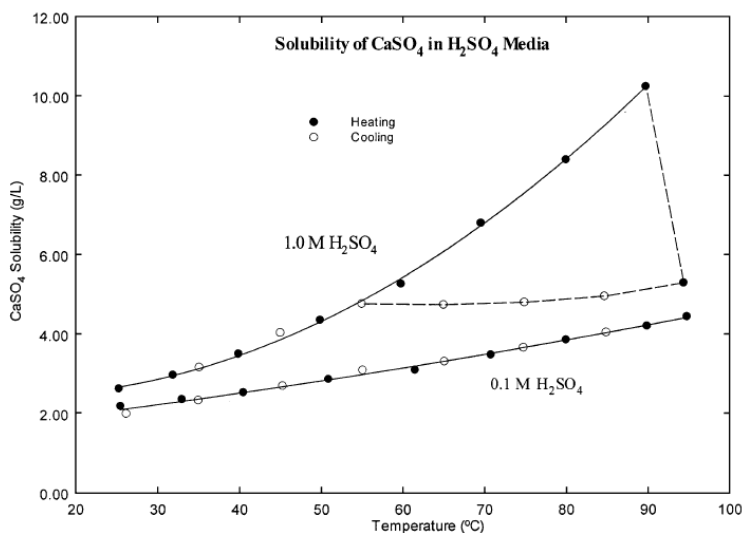


Figura 3.4: Curvas de solubilidade do sulfato de cálcio, obtidas sob condições de agitação e sem agitação, em dadas concentrações de ácido sulfúrico (DUTRIZAC *et al.*, 2002).

Quando a solubilidade do sal é excedida ocorre à supersaturação da solução. É sabido que a solubilidade de qualquer sal varia em função da temperatura bem como a natureza química. A solubilidade das espécies mais frequentes em processos hidrometalúrgico, em sua forma anídrica, encontra-se em anexo (Anexo I). Um cristal sólido ou precipitado se forma quando um soluto excede sua solubilidade em uma solução aquosa. Estes processos diferem-se, pois na cristalização a taxa de depressão de supersaturação é muito alta quando se comparada à precipitação. Esta taxa representa a força termodinâmica necessária para cristalização. A consequência disso é a formação de cristais relativamente menores no processo de precipitação. Segundo Gupta &

Mukherjee (1990), o processo de cristalização envolve três passos: (1) supersaturação da solução, (2) nucleação dos cristais e (3) crescimento dos cristais.

A formação de núcleos cristalinos é um processo difícil porque não apenas as moléculas devem coagular e resistir à tendência de redissolução, como também orientar-se em uma rede cristalográfica. A nucleação começa quando regiões supersaturadas são favorecidas com níveis de energia que estimulem temporariamente a formação de cristais. Após a nucleação, cada núcleo inicia o crescimento de cristais de tamanhos visíveis. Várias teorias são propostas para explicar o crescimento dos cristais, como energia de superfície, camada de adsorção e difusão.

As condições a que a solução, contendo o soluto, está submetida são fundamentais para a determinação do tamanho e forma das partículas que serão geradas. Segundo Seewoo *et al.* (2004), a literatura e investigações experimentais estabeleceram que o gesso pode ocorrer com duas morfologias primárias: em forma de agulhas ou placas como mostra a figura 3.5. A obtenção de gesso com morfologias diferentes é função da concentração da solução contendo sulfato de cálcio e da temperatura. Cristais com ambas as morfologias podem ser produzidos a temperatura ambiente. A concentração da solução de sulfato de cálcio irá determinar a morfologia dos cristais. Christoffesen *et al.* (1982 *apud* SEEWOO *et al.*, 2004) relatou que em soluções com baixa concentração molar (0,3M), cristais de sulfato de cálcio em forma de agulha eram obtidos preferencialmente, enquanto a partir de soluções mais concentradas (0,725M) foram obtidos cristais mais lisos. Porém Lash & Burns (1984 *apud* SEEWOO *et al.*, 2004), também relatou que a morfologia de agulha foi produzida por soluções cuja concentração inicial era maior que 0,4 M em CaSO_4 enquanto a morfologia de placa era produzida de soluções cujo concentração de CaSO_4 inicial era menor de 0.25M.

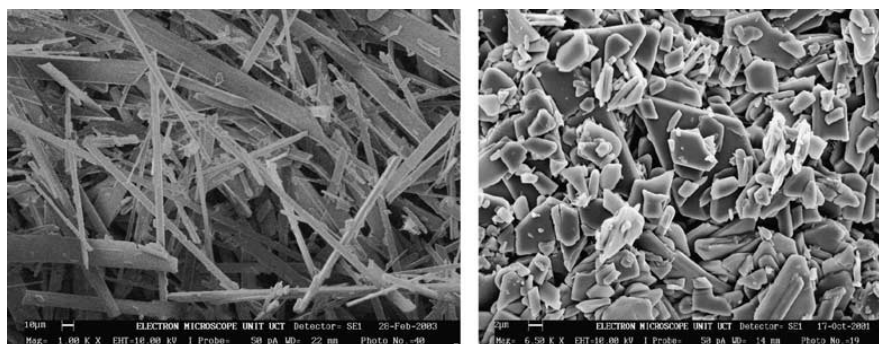


Figura 3.5: Fotomicrografias de cristais de gesso em forma de agulha à esquerda e de cristais de gesso em forma de placas à direita (SEEWOO *et al.*, 2004).

4 METODOLOGIA

A parte experimental desta dissertação de mestrado consistiu na avaliação de uma abordagem hidrometalúrgica para a extração de sulfato de cálcio contido em um resíduo proveniente da estação de tratamento de efluentes da rota metalúrgica para o tratamento de minérios de zinco da usina da Votorantim Metais-Zinco, unidade de Três Marias, Minas Gerais (VM-Zn-TM). Para tal, estudou-se a lixiviação ácida sulfúrica da amostra de resíduo, visando à máxima extração de sulfato de cálcio, seguida de uma etapa de obtenção do sulfato de cálcio sólido. O material sólido assim obtido foi avaliado em função de suas características químicas visando posterior aplicação potencial nas indústrias de construção civil e agrícola.

A Figura 4.1 apresenta um diagrama de blocos simplificado da rota de tratamento do resíduo de sulfato de cálcio da VM-Zn-TM empregada na parte experimental desta dissertação de mestrado.

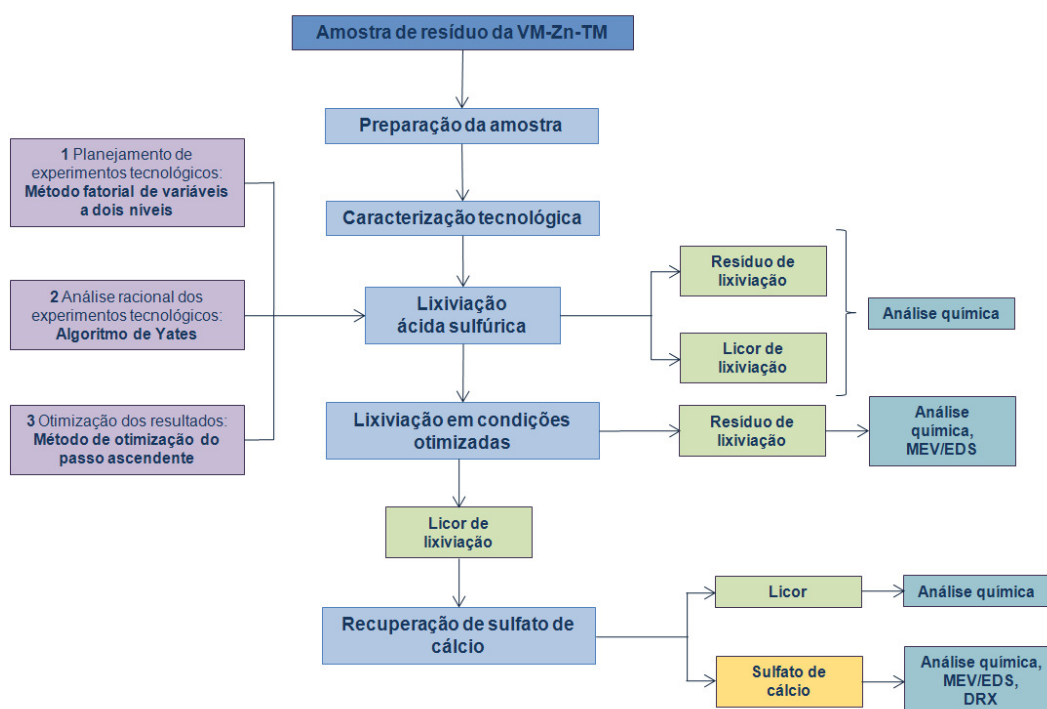


Figura 4.1: Etapas do trabalho experimental para o tratamento da amostra de resíduo da VM-Zn-TM.

4.1 AMOSTRAS

A amostra utilizada nos experimentos foi cedida pela Votorantim Metais e colhida na estação de tratamento de efluentes da usina metalúrgica da Votorantim Metais Zinco, unidade de Três Marias (MG). A amostragem, coleta e o acondicionamento das amostras foram realizados pela própria Votorantim Metais.

As amostras de sulfato de cálcio, típicas das indústrias de construção civil e agrícola, adquiridas para comparação com o material obtido a partir do tratamento hidrometalúrgico do resíduo da VM-Zn-TM, tratam-se de fosfogesso e gesso. A amostra de fosfogesso foi cedida pela Fosfertil – Fertilizantes Fosfatados S.A., empresa que atua como fornecedora de matérias-primas para a indústria de fertilizantes e de insumos para empresas químicas, localizada em Uberaba (MG). A amostra de gesso de aplicação na indústria civil foi da marca Urso Polar, fabricada por Odin Industrial e Comercial Ltda. em Belo Horizonte (MG) e adquirida no comércio local da mesma cidade.

4.1.1 Preparo das amostras

A amostra de resíduo sólido industrial da VM-Zn-TM *in natura* possui teor de umidade de, aproximadamente, 40% e foi submetida a peneiramento via úmida em peneira com abertura de #325 Mesh (abertura de 0,0432mm, diâmetro do fio de 0,0356mm). A fração granulométrica passante foi decantada e colocada para secagem em estufa, marca Fanem (Brasil), modelo 315-SE, à 60°C. Após a secagem, a fração granulométrica passante, inferior a #325 Mesh, foi desagregada manualmente com auxílio de gral e pistilo de ágata.

A fração retida na peneira de #325 Mesh (0,0432mm) foi seca em estufa à 60°C marca Fanem (Brasil), modelo 315-SE e, em seguida, submetida à cominuição em moinho de panela, da marca Pavitest (Brasil), modelo I-4227, por 5min. O moinho de panela é constituído uma panela de aço onde são introduzidos dois anéis concêntricos de mesmo material. A trepidação e rotação do equipamento provocam a cominuição da amostra (figura 4.2).

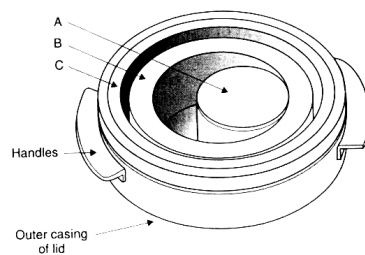


Figura 4.2: Peneira e anéis concêntricos do moinho de peneira

As frações granulométricas superiores e inferiores a #325 Mesh (0,0432mm) foram homogeneizadas e quarteadas em um quarteador do tipo Jones de aço inox. O quarteador tipo Jones é constituído por calhas intercaladas e inclinadas para esquerda e para a direita. A alimentação é realizada manualmente pela parte superior e a coleta das amostras é realizada por recipientes posicionados na parte inferior do amostrador (vide figura 4.3).

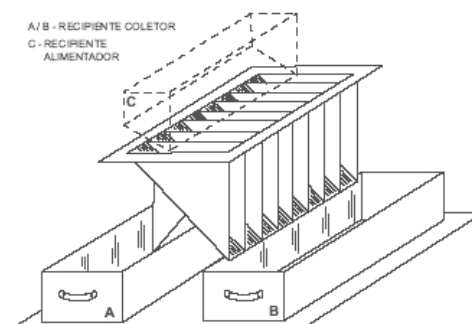


Figura 4.3: Quarteador tipo Jones

Uma alíquota de, aproximadamente, 2kg de amostra foi submetida a um novo quarteamento pelo quarteador mecânico, marca Quantachrome (EUA), modelo Sieving Riffler. Este quarteador é constituído por um cilindro onde em sua base há uma válvula de abertura e uma calha. Acoplado a este cilindro, há um disco giratório contendo oito recipientes de base trapezoidal. O cilindro é dotado de um sistema vibratório e, quando a válvula é aberta, o material é distribuído pelos recipientes sobre o disco. Neste equipamento a vibração do cilindro e a rotação do disco podem ser ajustadas pelo operador (figura 4.4).

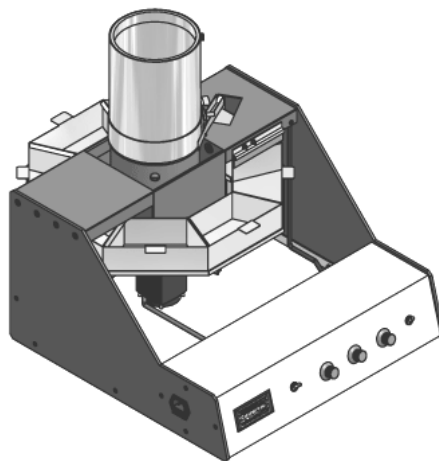


Figura 4.4: Desenho esquemático do quarteador mecânico, marca Quantachrome, modelo Sieving Riffler.

As oito alíquotas obtidas de, aproximadamente, 0,25kg, foram subdivididas manualmente em alíquotas de 0,01kg com o auxílio de uma balança de precisão, marca Mettler-Toledo (Suíça-EUA), modelo Delta Range PB303. Estas alíquotas foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas com fita adesiva, identificadas e utilizadas em todas as etapas deste trabalho de dissertação de mestrado.

A amostra de fosfogesso *in natura* possui teor de umidade de 79% e foi submetida à secagem em estufa, marca Fanem (Brasil), modelo 315-SE, à 60°C. O material foi desagregado em gral e pistilo de ágata, em seguida. A amostra de fosfogesso foi homogeneizada e quarteada em um quarteador do tipo Jones em alíquotas de aproximadamente 0,045kg. As alíquotas foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas com fita adesiva e encaminhadas para a etapa de caracterização tecnológica.

A amostra de gesso *in natura* não apresentou teor de umidade significativo, não sendo necessária a submissão desta a secagem em estufa. A amostra de gesso foi desagregada manualmente com auxílio de gral e pistilo de ágata. O gesso foi homogeneizado e quarteado com em um quarteador do tipo Jones em alíquotas de aproximadamente 0,030kg. As amostras de gesso foram acondicionadas em sacos plásticos, lacradas com fita adesiva e encaminhadas para caracterização tecnológica.

4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

As amostras de resíduo de sulfato de cálcio cedidas pela Votorantim Metais, de sulfato de cálcio para uso na indústria de construção civil e para a indústria agrícola, assim como os produtos dos experimentos de lixiviação e cristalização foram submetidos à caracterização tecnológica.

4.2.1 Espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX)

A espectrofotometria de fluorescência de raios-X constitui um método de análise química semiquantitativa e não-destrutiva que se baseia no princípio de que todos os elementos químicos emitem radiação específica quando submetidos à excitação adequada. Os elementos que compõem a amostra são excitados por uma fonte primária de radiação, que passam a emitir uma radiação com comprimentos de onda característicos de cada elemento (raios-X fluorescentes) que é identificado por um cristal analisador. Este método é capaz de identificar elementos em quantidades ppm e até ppb nas amostras. O elemento é identificado ao se obter o comprimento de onda característico do respectivo elemento (equação 4.1).

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (\text{equação 4.1})$$

onde:

n: ordem de difração (representado por um n° inteiro, no método do pó, n = 1);

λ : comprimento de onda da radiação;

d: distância interplanar;

θ : complemento do ângulo de incidência.

O aparelho utilizado neste trabalho para a análise química semiquantitativa foi um espectrômetro de fluorescência de raios-X da marca Philips (Holanda), modelo PW-2400 e as pastilhas para análise foram prensadas com ácido bórico.

4.2.2 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX)

É um método analítico que é aplicado para a identificação das fases mineralógicas de substâncias cristalinas. Em substâncias amorfas, a carência de periodicidade nos arranjos cristalinos dificultam a identificação das fases dos minerais. A análise dá-se

pela incidência de feixes de raios-X sobre a amostra em pó, onde o feixe de raios-X, difratado pela amostra, incide sobre um detector que identifica os planos cristalográficos. Para tal, o equipamento deve obedecer à geometria parafocal de Bragg-Bretano. Nestas condições, a fonte de feixes de raios-X é fixa e o detector deve girar de um ângulo 2θ , enquanto a amostra gira de um ângulo θ .

Para a análise de fases foram utilizados um espectrômetro de fluorescência de raios-X para amostras em pó da marca Philips (Holanda), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00, disponível no Departamento de Engenharia de Minas da UFMG e difratômetro de raios-X marca Philips, modelo PW 1710 com a utilização de radiação CuK α e cristal monocromador de grafita, disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

Os equipamentos foram utilizados de acordo com a disponibilidade de cada um. A DRX realizada na etapa de caracterização das amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso foi realizada no equipamento disponível no Departamento de Engenharia de Minas. A caracterização por DRX do sulfato de cálcio recuperado ao final desta dissertação de mestrado foi realizada no equipamento disponível no Departamento de Engenharia Metalúrgica.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrômetro de raios -X dispersivo em energia (EDS)

A análise microscópica eletrônica de varredura de materiais é realizada pelo microscópio de varredura de feixe de elétrons (MEV) que, é um instrumento para análise morfológica de amostras. Esta análise é importante para a compreensão das associações mineralógicas e estruturais do material.

O MEV possui dois tipos de detectores o de elétrons secundário (SEI) e retro-espalhados (BEI). Os elétrons secundários provêm de um volume relativamente pequeno da amostra (< 10nm) e possuem energia relativamente baixa (<100eV). Eles são gerados em menor volume e geram imagem de excelente resolução (100.000 a 300.000 vezes).

Os elétrons retro-espalhados provêm de um volume mediano da amostra ($\approx 100\text{nm}$) e possuem energia relativamente alta, de 20 a 25keV. Geram imagens de resolução mediana com resolução de até 5.000 vezes.

O microanalisador EDS⁷ é um instrumento simultâneo. Ele pesquisa e analisa todos os elementos ao mesmo tempo com o auxílio importante da computação. Presta-se a análises qualitativas e semi-quantitativas, que podem ter um bom resultado estatístico. As análises são rápidas e adequadas a estudos exploratórios de amostras pouco conhecidas ou até mesmo desconhecidas. O microanalisador EDS pode ser considerado um acessório do MEV e este conserva as condições excelentes para a geração de imagens.

As amostras podem ainda receber a cobertura de uma película metálica (Au, Au-Pd, Al) ou carbono para que a condutibilidade de elétrons seja aumentada. A cobertura pela película metálica dá-se por *sputter* ou evaporação térmica que é ideal para a obtenção de imagem de boa qualidade e não é recomendada quando a ênfase na microanálise é a obtenção de dados de metais com número atômico e densidade elevados. O recobrimento com película de carbono é efetuada por atomização em arco voltaico e ideal para microanálise e não-recomendado quando a ênfase é a obtenção de imagens de boa qualidade.

As amostras caracterizadas nesta etapa do trabalho foram microanalisadas sem recobrimento e depois foram recobertas com uma película de Au, onde a voltagem de trabalho do MEV foi de 20 e 15kV, para a obtenção de imagens e análises semi-quantitativas. O equipamento utilizado foi microscópio eletrônico de varredura, marca Jeol (Japão), modelo JSM-6360LV e espectrômetro de raios-X dispersivo em energia, marca Thermo Noran (EUA), modelo Quest.

4.2.4 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica das partículas foi obtida pelo método de espalhamento (difração) de radiação laser. Feixes paralelos de laser incidem sobre as partículas e são difratados gerando franjas (anéis de difração) concêntricas com intensidade de espaçamento variáveis. A intensidade, raio e número de franjas são função do comprimento de onda da radiação, índice de refração da partícula e do fluido,

⁷ *Energy-Dispersive (X-ray) Spectrometer*

coeficiente de absorção óptica da partícula, fração volumétrica das partículas e da função dos diâmetros das partículas. O equipamento gera uma curva de porcentagem de massa acumulada passante *versus* tamanho dos cristais (μm) que permite determinar o diâmetro acumulado das partículas. O equipamento utilizado foi um granulômetro a laser da marca Cilas (França), modelo 1064.

4.2.5 Análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET)

O ensaio é utilizado para a determinação da área superficial, volume e tamanho médio de poros e forma das partículas. O método consiste na injeção de um de área conhecida, normalmente o adsorvato padrão é o nitrogênio ($\text{N}_{2(\text{g})}$) que possui área em torno de $16,2\text{Å}^2$. O $\text{N}_{2(\text{g})}$ é adsorvido na superfície do material até a adsorção completa da monocamada, gerando a isoterma de adsorção. A dessorção do $\text{N}_{2(\text{g})}$ é realizada com o auxílio do vácuo, gerando a isoterma de dessorção. A diferença das isotermas de adsorção e dessorção gerada é chamada de histerese. As histereses geradas foram associadas a diversas morfologias de poros por de Boer em 1965.

O método de BET (Brunauer, Emmett e Teler) é uma otimização do modelo proposto por Langmuir que é dado pela equação 4.2:

$$p/V = 1/V_m \times b + p/V_m$$

(equação 4.2)

Onde:

p: pressão de equilíbrio;

V: volume de gás adsorvido;

V_m : volume de gás adsorvido na monocamada completa;

b: constante característica da adsorção.

O modelo BET propôs a medida de reatividade adsorvente-adsorvato C em lugar da medida proposta por Langmuir, b. A expressão do método BET é dada pela equação 4.3:

$$p/V = 1/V_m \times C + [(C-1)/V_m \times C] \times p/p_0$$

(equação 4.3)

Onde:

p_0 : pressão de saturação ou de condensação do gás;

C: constante da adsorção, definida pela equação 4.4:

$$C = \exp [E_1 - E_L] / R \times T$$

(equação 4.4)

Onde:

E_1 : calor de adsorção da primeira camada adsorvida;

E_L : calor de liquefação do gás adsorvido.

A análise das amostras e produtos dos experimentos foi realizada no equipamento da marca Quantachrome (EUA), série Nova, modelo 1000.

4.2.6 Análise química

As análises químicas desta dissertação de mestrado foram realizadas via espectrofotometria de absorção atômica. O método de análise se baseia na medida de absorção da radiação eletromagnética, que corresponde a faixa entre 200 e 700 nm do espectro eletromagnético. Esta faixa corresponde a faixa ultra-violeta e faixa da luz visível.

As análises químicas desta dissertação de mestrado foram realizadas no laboratório de análises químicas da Votorantim Metais em Três Marias (MG) e pelo laboratório de análises químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG em Belo Horizonte (MG).

Na etapa de caracterização tecnológica das amostras os teores dos elementos de interesse foram analisados pelo laboratório de análises químicas da Votorantim Metais em Três Marias (MG), assim como as análises químicas dos licores obtidos a partir dos experimentos planejados pelo Método Fatorial Completo a Dois Níveis. Tanto para as amostras sólidas como para os licores foram analisados os teores e concentrações de Ca,

Mg, Zn, Mn, Cd, Pb, Cu, Fe e P. As análises no laboratório de análises químicas da Votorantim Metais foram realizadas por meio de um espectrofotômetro de absorção atômica do fabricante Perkin Elmer (EUA), modelo Aanalyst 100.

As análises químicas do licor e resíduo de lixiviação obtido nas condições experimentais otimizadas, licor remanescente da etapa de recuperação de sulfato e do sulfato de cálcio recuperado foram realizadas pelo laboratório de análises químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG em Belo Horizonte (MG). Para ambos os tipos de amostras, sólidas e líquidas, foram analisado os teores e concentrações de Ca, Mg, Zn, Mn, Cd, Pb, Cu, Fe e P. Foi utilizado um espectrofotômetro de absorção atômica do fabricante Perkin Elmer (EUA), modelo Aanalyst 300 nas análises químicas realizadas no laboratório de análises químicas do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG.

Foram utilizados dois laboratórios para a realização das análises químicas devido ao grande volume de amostras que foram geradas na etapa de lixiviação ácida sulfúrica e devido a disponibilidade destes em realizar as análises químicas. Vale salientar que algumas análises foram realizadas simultaneamente em ambos os laboratórios com a finalidade de que os resultados fossem comparados e se verificasse a variação dos resultados para uma mesma amostra. Os resultados das análises químicas, realizadas simultaneamente para uma mesma amostra em ambos os laboratórios, não apresentaram variações significativas e foi observado que muitos valores eram idênticos.

4.3 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA SULFÚRICA

4.3.1 Reagente analítico

Para a realização dos experimentos foram preparadas soluções de ácido sulfúrico em diferentes concentrações molares. Para a preparação das soluções foram utilizados água destilada e ácido sulfúrico P.A., dosagem de 95-98%, densidade de 1,84g/ml, da marca Merck (Alemanha), linha Quimex.

A tabela IV.1 mostra o volume de ácido sulfúrico pró-análise diluído em água destilada para o preparo de 1000ml destas soluções. Para a mensuração do volume de ácido foram utilizadas pipetas volumétricas com volume de 20, 15, 10, 5, 3, 1ml auxiliadas por bomba de pipeta (pêra de borracha).

Tabela IV.1: Volume de ácido sulfúrico pró-análise utilizado no preparo de soluções

Concentração molar das soluções de H₂SO₄	Volume de H₂SO₄ para preparo de 1000ml de solução
0,2M	11ml
0,33M	18ml
0,4M	22ml

4.3.2 Unidade experimental

Os experimentos de lixiviação foram efetuados em béquer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 500ml, contendo 150ml de solução de ácido sulfúrico. O béquer foi acoplado a uma placa aquecedora com controle de agitação magnética e temperatura, marca Corning Inc. (EUA), modelo PC-320. A temperatura do sistema de lixiviação foi mantida constante e monitorada por meio de um termômetro clínico de mercúrio (-10/110°C) a cada 10 minutos.

A massa de amostra, 5g ou 10g, referente ao ensaio de lixiviação planejado pela abordagem estatística, foi adicionada ao sistema apenas a solução atingir a temperatura correspondente. O experimento foi realizado em capela e durante todo o procedimento um vidro de relógio foi mantido sobre o béquer a fim de que a evaporação de água do sistema fosse contida, minimizando a possível modificação da concentração do ácido.

Ao final dos experimentos, as amostras do licor de lixiviação foram coletadas, filtradas em papel filtro qualitativo faixa azul (marca Vetec (Alemanha), velocidade de filtração lenta, fina porosidade, espessura de 0,15mm e diâmetro de 12,5cm), armazenadas em frascos de amostras de vidro transparente e encaminhadas para análise química por espectrofotometria de absorção atômica. O resíduo sólido da etapa de lixiviação foi coletado após o experimento, secado por 12h em estufa, marca Biomatic (Brasil), modelo 301, a 60°C, pesado em balança de precisão, marca Mettler-Toledo (Suíça-EUA), modelo Delta Range PB303 e encaminhado para análise química, via espectrofotometria de absorção atômica, visando determinar os teores das espécies químicas de interesse. O equipamento utilizado nas análises químicas foi um espectrofotômetro de absorção atômica do fabricante Perkin Elmer (EUA), modelo Analyst 100.

4.3.3 Abordagem estatística pelo método fatorial completo a dois níveis

Segundo Duckworth (1960), o planejamento fatorial nos permite variar condições experimentais simultaneamente, mas de uma forma controlada e planejada. Desta forma os parâmetros estudados podem ser comparados com maior eficiência. O método consiste na adoção de valores, níveis, superiores e inferiores para os parâmetros adotados. Assim, parâmetros e níveis experimentais podem ser combinados entre si e o efeito da sinergia das variáveis pode ser avaliado. Os ensaios de lixiviação foram planejados desta forma e os parâmetros analisados foram: (a) tempo de lixiviação, (b) temperatura, (c) concentração de sólidos na polpa e (d) concentração do agente lixiviante (H_2SO_4). Baseando-se nos dados de Dutrizac (2002), os níveis inferiores e superiores foram estabelecidos como mostra a tabela IV.2.

Tabela IV.2: Níveis experimentais adotados

Variáveis	Nível superior (+)	Nível inferior (-)
a - Tempo (minutos)	60	30
b - Temperatura (°C)	60±2	Ambiente
c - Densidade da polpa (g/150 ml)	10	5
d - $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	0,4	0,2

A partir da combinação dos parâmetros em função dos níveis experimentais foram obtidos 16 ensaios de lixiviação, realizados de forma duplicada. As respostas experimentais obtidas (R1 e R2) foram expressas em termos de percentual de extração de cálcio. As condições experimentais em que cada ensaio foi realizado estão descritas na matriz de blocos de experimentos (quadro 4.1).

Testes	Notação	Variáveis				Respostas (%)	
		a	b	c	d	R1	R2
1	i	-	-	-	-		
2	a	+	-	-	-		
3	b	-	+	-	-		
4	ab	+	+	-	-		
5	c	-	-	+	-		
6	ac	+	-	+	-		
7	bc	-	+	+	-		
8	abc	+	+	+	-		
9	d	-	-	-	+		
10	ad	+	-	-	+		
11	bd	-	+	-	+		
12	abd	+	+	-	+		
13	cd	-	-	+	+		
14	acd	+	-	+	+		
15	bcd	-	+	+	+		
16	abcd	+	+	+	+		

Quadro 4.1: Matriz de blocos para 16 experimentos duplicados.

4.3.4 Análise dos resultados experimentais pelo Algoritmo de Yates

A análise dos resultados foi realizada com o auxílio do algoritmo de Yates que explora as combinações de níveis experimentais e extraindo informações do comportamento isolado e sinérgico de cada um dos parâmetros na lixiviação dos elementos analisados. Por meio da análise do Algoritmo de Yates é possível determinar a influência dos parâmetros na resposta experimental. As respostas, R1 e R2, obtidas nos experimentos de lixiviação foram os dados utilizados na construção do algoritmo de Yates.

O algoritmo de Yates possui colunas Y-n (Y-1, Y-2, Y-3, ... , Y-n) de acordo com o número de variáveis estudadas. Para se obter a coluna Y-1, constrói-se a coluna R1+R2. Em seguida somam-se as duas primeiras linhas da coluna R1+R2, que equivalem a primeira linha da coluna Y-1. A partir da nona linha da coluna Y-1, os valores são obtidos pela diferença entre cada linha par, partindo-se da segunda, e a linha imediatamente anterior da coluna R1+R2. As colunas seguintes (Y-2, Y-3, ... , Y-n) são obtidas a partir da coluna anterior, seguindo o mesmo procedimento de obtenção da coluna Y-1.

O desvio padrão é a medida do afastamento médio quadrático tomada em relação à média aritmética ou à esperança matemática. Assim, o desvio padrão unitário (σ_u) de um único experimento pode ser definido pela raiz quadrática da razão entre o quadrado da diferença dos resultados e o fator dois. Cada unidade experimental possui um desvio padrão unitário σ_u dado pela equação 4.5:

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{(R_1 - R_2)^2}{2}}$$

(equação 4.5)

Onde:

σ_u : Desvio padrão unitário de um dado experimento

R1: Resposta ou variável do experimento.

R2: Resposta ou variável do experimento, realizado em duplicata

Cada unidade experimental tem dois níveis, portanto o cálculo do número de graus de liberdade (ϕ_u) para cada experimento é representado pela equação 4.6:

$$\phi_u = 2 - 1 = 1$$

(equação 4.6)

O número total de graus de liberdade de todos os experimentos é dado pela equação 4.7:

$$\phi_{\text{exp}} = N \times \phi_u$$

(equação 4.7)

Em que:

ϕ_{exp} : Número de graus de liberdade de todos os experimentos

N: Número de experimentos

ϕ_u : Número de graus de liberdade para cada experimento

O desvio padrão conjunto (σ_{exp}) de todos os experimentos é dado pela raiz quadrática da razão entre o somatório do quadrado da diferença dos resultados e do número total de graus de liberdade de todos os experimentos multiplicado por dois. Se cada unidade experimental tem dois níveis, o que equivale a um grau de liberdade, o número total de graus de liberdade para dezesseis unidades experimentais é igual a dezesseis. A expressão empregada para calcular o desvio padrão conjunto de todos os experimentos tecnológicos é mostrada na equação 4.8.

$$\sigma_{\text{exp}} = \sqrt{\frac{\sum (R1 - R2)^2}{2 \times \phi_{\text{exp}}}}$$

(equação 4.8)

Tal que:

σ_{exp} : Desvio padrão de todos os experimentos

R1: Resposta do experimento.

R2: Resposta do experimento, realizado em duplicata

ϕ_{exp} : Número de graus de liberdade de todos os experimentos

O erro padrão é a medida do desvio padrão de um conjunto de erros acidentais ou de um conjunto de estimativas de erros acidentais. O erro padrão da média inferior (EPM_i) equivale ao erro padrão da média superior (EPM_s) e pode ser definido pela razão entre o desvio padrão conjunto (σ_{exp}) e a raiz quadrática no número de resultados obtidos no planejamento fatorial. Assumindo que o erro padrão da média inferior é igual ao da média superior, eles podem ser definidos de acordo com a equação 4.9:

$$EPM_i = EPM_s = \frac{\sigma_{\text{exp}}}{\sqrt{N}}$$

(equação 4.9)

Onde:

EPM_i: Erro padrão da média inferior

EPM_s: Erro padrão da média superior

N: Número total de experimentos

σ_{exp} : Desvio padrão conjunto de todos os experimentos tecnológicos

Já o erro padrão da diferença média (EPDM) é dado pela raiz quadrática da soma dos quadrados do erro padrão da média inferior e do erro padrão da média superior. A equação 4.10 é empregada para a determinação do erro padrão da diferença média.

$$EPDM = \sqrt{(EPM_i)^2 + (EPM_s)^2}$$

(equação 4.10)

Em que:

EPDM = Erro padrão da diferença média

EMP_i = Erro padrão da média inferior

EMP_s = Erro padrão da média superior

A diferença média é obtida pela razão entre a última coluna do Algoritmo de Yates e a potência 2ⁿ conforme apresentado pela equação 4.11. O sinal positivo ou negativo dos valores de diferença média (DM) das variáveis e suas interações podem indicar que a resposta experimental aumenta ou diminui, respectivamente, com a passagem do nível inferior da variável ou interação para seu nível superior. Pode-se afirmar, ainda, que quanto maior o valor absoluto da diferença média, maior será a influência da variável ou sua interação com outra variável sobre a resposta do experimento.

$$DM = \frac{Y - n}{2^n}$$

(equação 4.11)

Tal que:

DM: Diferença média

Y – n: Última coluna do Algoritmo de Yates

n: Número de variáveis estudadas

A determinação da significância estatística calculada é obtida pela razão entre a diferença média e o erro padrão da diferença média, como mostrado através da equação 4.12:

$$\tau_{cal} = \frac{DM}{EPDM}$$

(equação 4.12)

Em que:

τ_{cal} : Significância estatística calculada

DM: Diferença média

EPDM: Erro padrão da diferença média

Para a determinação da significância estatística tabelada (τ_{tab}) são necessários os valores de ϕ exp (graus de liberdade) e α (probabilidade devido ao acaso) para entrada na tabela do Teste t de Student (DUCKWORTH, 1960) (Anexo II). Normalmente, adota-se o valor de 95% para o grau de confiança nos experimentos. Contudo, este valor pode ser modificado por decisão do experimentador visando ampliar o número de variáveis e interações com influência sobre a resposta.

Comparando os valores de τ_{tab} e τ_{cal} em módulo, se for verificado que $\tau_{cal} > \tau_{tab}$, a influência da variável ou da interação das variáveis correspondentes é significativa a um valor de grau de confiança selecionado pelo pesquisador, normalmente de 95%. Através

dessa análise, são determinadas quais variáveis, ou interações entre elas, apresentam um efeito significativo sobre a resposta experimental.

4.3.5 Método de Otimização do Passo Ascendente

O termo otimização se refere ao método de se definir o melhor caminho para se alcançar uma melhoria do processo, caso haja. Nessa condição ideal, todas as variáveis importantes devem ser otimizadas, favorecendo a maximização da resposta. Através do Método de Otimização do Passo Ascendente (DUCKWORTH, 1960; BOX *et al.*, 1988), descrito a seguir, buscou-se determinar as condições ótimas de operação das variáveis de maior influência no processo selecionadas no planejamento fatorial a dois níveis.

Por imposição tecnológica, uma variação mínima entre os valores possíveis de medição deve ser atribuída à variável (y) de maior diferença média. Assim, se obtém o passo P_y , através da equação 4.13, dado pela razão entre a variação mínima e a diferença entre os níveis adotados.

$$\text{Passo}_y = \frac{\text{Variação}_y}{\Delta y}$$

(equação 4.13)

Onde:

Variação y : Variação mínima da unidade de medida da variável y

Passo y : Passo da variável y

Δy : Diferença entre o nível superior e inferior de variável y .

Para as demais variáveis (x), a variação mínima pode ser obtida através da equação 4.14, dada pela multiplicação entre as razões das diferenças médias, o passo da variável Y e a diferença entre níveis trabalhados da variável x .

$$\text{Variação}_x = \frac{DM_x}{DM_y} \times \text{Passo}_y \times \Delta x$$

(equação 4.14)

Tal que:

Variação x : Variação mínima da unidade de medida da variável x

DM_x : Diferença média da variável x

DM_y : Diferença média da variável y

Passo $_y$: Passo da variável y

Δ_x = Diferença entre o nível superior e inferior de variável x .

O passo da variável Y é definido por P_y , conforme determinado anteriormente pela equação 4.13. Já o passo das demais variáveis x pode ser obtido pela multiplicação entre a razão das diferenças médias e o passo da variável y , de acordo com a equação 4.15:

$$Passo_x = \frac{DM_x}{DM_y} \times Passo_y$$

(equação 4.15)

Em que:

Passo x : Passo das variáveis x

DM_x : Diferença média da variável x

DM_y : Diferença média da variável y

Passo y : Passo da variável y

A influência de cada variável na resposta é alcançada pela multiplicação entre o passo e a diferença média dessa variável, conforme mostra a equação 4.16. A influência total das quatro variáveis obtida pela soma das influências individuais equivale à variação que deverá ser aplicada sobre a resposta do experimento para se obter o valor otimizado.

$$I = Passo \times DM$$

(equação 4.16)

Tem-se que:

I: Influência da variável na resposta

Passo: Passo da variável

DM: Diferença média da variável

A projeção da resposta é iniciada por um ponto central, definido pela metade do valor da diferença média do experimento onde todas as variáveis aparecem com seus níveis inferiores, como mostra a equação 4.17. Já a projeção das variáveis inicia-se pela média aritmética dos níveis superiores e inferiores de cada uma delas.

$$PC = \frac{DM_i}{2}$$

(equação 4.17)

Tal que:

PC: Ponto central do experimento

DM_i: Diferença média do experimento i

À medida que é realizada a projeção da resposta, as demais variáveis simultaneamente são projetadas de acordo com o valor da variação calculada para cada uma delas. As limitações tecnológicas de cada variável além de fornecer os valores máximos que podem ser adotados, aparece também como critério de seleção das condições ótimas do processo.

4.3.6 Testes de confirmação

Experimentos duplicados em bancada de laboratório foram realizados, empregando-se as condições experimentais otimizadas pelo Método do Passo Ascendente. O objetivo foi realizar uma análise comparativa entre os resultados experimentais alcançados nestes testes com aqueles previstos pela metodologia estatística. No Método do Passo Ascendente foram otimizadas as variáveis temperatura, tempo de lixiviação, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico. As condições e procedimentos empregados nos experimentos de confirmação foram as mesmas utilizadas nos experimentos regulares de lixiviação. As análises químicas dos teores e concentrações dos elementos

do licor e resíduo de lixiviação foram realizadas por um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer (EUA), modelo Aanalyst 300.

4.4 RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO

Após a validação do modelo estatístico, a recuperação do sulfato de cálcio presente no licor de lixiviação se deu pela concentração do ácido sulfúrico presente na solução. A concentração do ácido sulfúrico foi realizada pelo processo de evaporação de água, elevando-se a temperatura do licor a $100\pm 2^{\circ}\text{C}$. A solubilidade do sulfato de cálcio acima de 50°C é reduzida (DUTRIZAC, 2002), o que provocou a cristalização do sulfato de cálcio. O ensaio foi realizado em capela e um béquer de vidro borossilicato, com capacidade nominal de 500ml, contendo 150ml do licor de lixiviação, acoplado a uma placa aquecedora, marca Corning Inc. (EUA), modelo PC-320. A temperatura do sistema foi de $100\pm 2^{\circ}\text{C}$ monitorada por meio de um termômetro de mercúrio ($-10/110^{\circ}\text{C}$).

A unidade experimental foi mantida sob aquecimento por tempo suficiente para que ocorresse recuperação de espécies contidas no licor sem que este fosse evaporado totalmente. Após a recuperação das espécies o licor remanescente foi resfriado até a temperatura ambiente e filtrado a vácuo com membrana microporo hidrofílica (marca Micron Separation Inc. (EUA), diâmetro 47mm e porosidade $0,8\mu\text{m}$, catálogo #A08SP04700). O material recuperado retido na membrana foi secado em estufa, marca Biomatic (Brasil), modelo 301, à 60°C durante a noite, pesado em balança de precisão (marca Mettler-Toledo (Suíça-EUA), modelo Delta Range PB303) e encaminhado para análise por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e por espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS), por difratômetro de raios-X marca Philips, modelo PW 1710 com a utilização de radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita, porosímetro de adsorção e dessorção gasosa, marca Quantachrome (EUA), série Nova, modelo 1000 e a análise química dos teores dos elementos foi obtidas por um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer (EUA), modelo Aanalyst 300.

A solução aquosa remanescente, após a cristalização do sulfato de cálcio, teve seu volume medido em proveta de vidro borossilicato com capacidade nominal de 50ml e, em seguida, encaminhado para análise química para a determinação dos teores das

espécies de interesse. A análise química foi realizada por um espectrofotômetro de absorção atômica da marca Perkin Elmer (EUA), modelo Aanalyst 300.

4.5 POTENCIAL DE USO DO SULFATO DE CÁLCIO RECUPERADO

Um quadro comparativo entre os valores de algumas propriedades do sulfato de cálcio cristalizado obtido nessa dissertação de mestrado e os valores da caracterização tecnológica das amostras contendo sulfato de cálcio, típicas das indústrias da construção civil e agrícola, foi construído. A comparação dos valores possibilitou identificar o potencial para uso industrial do material obtido a partir do tratamento hidrometalúrgico da amostra de resíduo sólido da VM-Zn-TM.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA

Amostras do resíduo sólido (contendo sulfato de cálcio) da etapa de neutralização do efluente gerado pela rota de processamento de zinco da VM-Zn-TM, de gesso (sulfato de cálcio para uso na indústria de construção civil) e fosfogesso (sulfato de cálcio para uso na indústria agrícola), foram submetidas à caracterização tecnológica e os seus resultados foram analisados e discutidos a seguir.

5.1.1 Espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX)

Por meio do método de espectrofotometria de fluorescência de raios-X identificaram-se os principais elementos que compõem as amostras, assim como seus teores qualitativos, como mostra o quadro 5.1. Os espectrogramas de fluorescência de raios-X encontram-se no Anexo III.

Amostra	Teores			
	Alto	Médio	Baixo	Traço
VM-Zn-TM	Zn, S, O, Mg	Ca, Mn	Fe	Pb, Ni, K, P, Si, Al
Fosfogesso	S, O, Ca	–	Fe	K, P, Mg, Si, Al
Gesso	S, O, Ca	–	Mg	Fe, K, P, Sr, Al, Si

Quadro 5.1: Teores qualitativos dos elementos identificados na amostra de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso.

As amostras de fosfogesso e gesso apresentaram alto teor de Ca, S e O, sugerindo a presença de sulfato de cálcio. A amostra de resíduo da VM-Zn-TM apresentou, por sua vez, alto teor de Zn, Mg, S e O e teor médio de Ca e Mn, o que sugere a presença de outros sulfatos além do sulfato de cálcio. As amostras de fosfogesso e gesso não apresentaram teor médio de elemento algum. As amostras de resíduo da VM-Zn-TM e fosfogesso apresentaram baixo teor de Fe e a amostra de gesso exibiu baixo teor de Mg.

Identificou-se, nas três amostras, a presença de traços para os elementos Si, K, P e Al. As amostras de fosfogesso e gesso apresentaram traços de Mg e Fe, respectivamente. Enquanto a amostra de resíduo da VM-Zn-TM apresentou teor traço dos metais Pb e Ni.

5.1.2 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX)

A partir da análise por difração de raios-X das amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso, foi possível identificar as fases mineralógicas presentes, tal como mostra a figura 5.1.

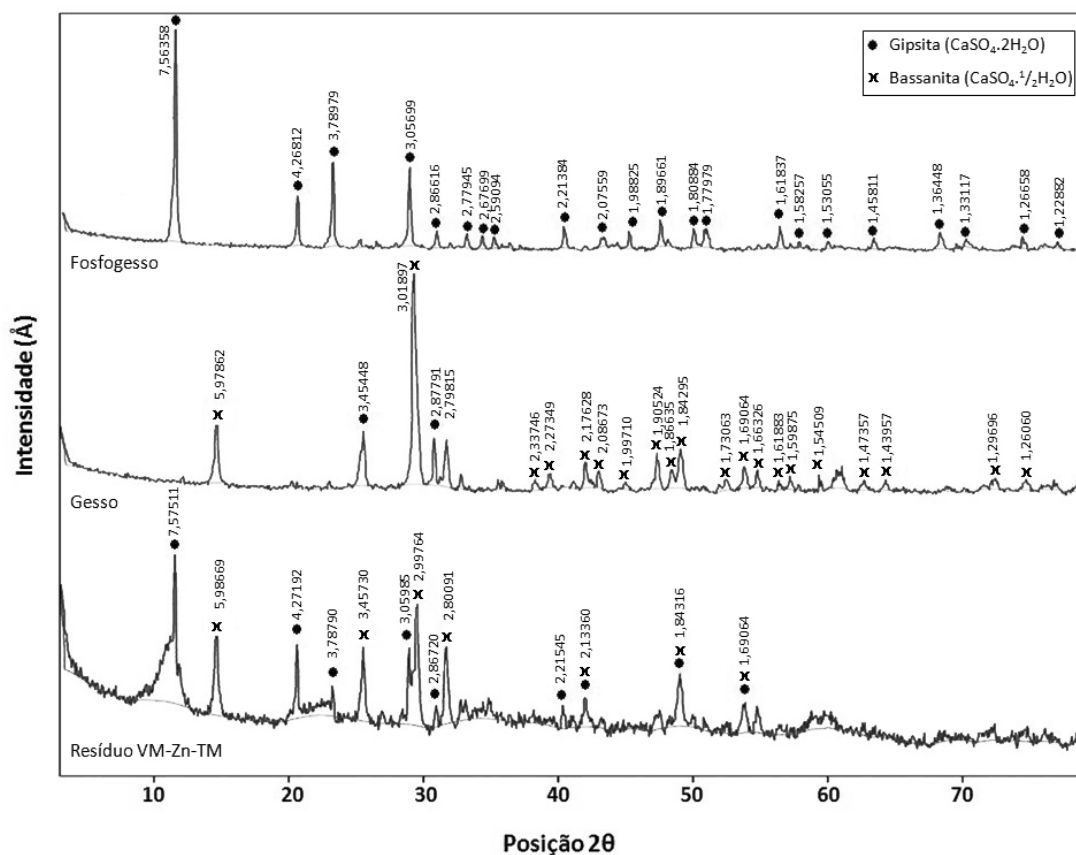


Figura 5.1: Difratogramas de raios-X das amostras de fosfogesso e gesso e do resíduo da VM-Zn-TM e suas respectivas fases minerais identificadas.

A partir da obtenção dos difratogramas de raios-X, observou-se a presença exclusiva da fase cristalográfica gipsita na amostra de fosfogesso, enquanto que na amostra de gesso houve a predominância da fase cristalográfica bassanita. Na amostra de resíduo identificaram-se de forma proporcional ambas as fases minerais citadas acima, não sendo possível afirmar quais destas predominaram na amostra.

5.1.3 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrômetria de raios-X dispersivo em energia (EDS)

Com as fotomicrografias obtidas das amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso foi possível identificar a morfologia das partículas das diversas amostras. Com o auxílio do EDS foi possível obter informações químicas, qualitativas e semiquantitativas, gerais e pontuais das amostras. Foram obtidas fotomicrografias com aumentos de 100 (figura 5.2), 500 (figura 5.3) e 1000 (figura 5.4) vezes.

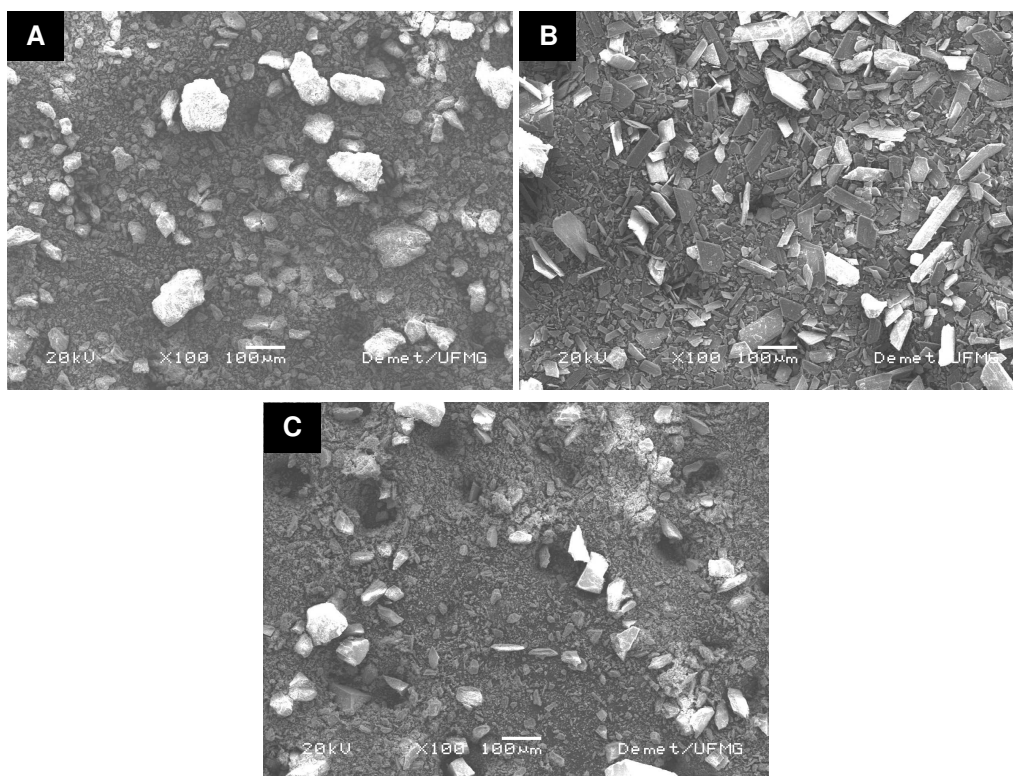


Figura 5.2: Fotomicrografias das amostras com aumento de 100 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) Resíduo da VM-Zn-TM, (B) fosfogesso, (C) gesso.

As fotomicrografias obtidas para as amostras de resíduo da VM-Zn-TM (figura 5.2a) e gesso (figura 5.2c) mostraram-se bastante semelhantes e foi observada a presença de partículas aglomeradas, no entanto, com o aumento de 100x não foi possível identificar se estas partículas aglomeradas apresentavam a mesma natureza ou não. Com o aumento de 100 vezes já foi possível identificar a morfologia das partículas de fosfogesso em forma de placas (figura 5.2b). Foi ainda realizada uma análise química qualitativa e semiquantitativa, via espectrômetro de raios-X dispersivos em energia, das amostras. Os resultados são mostrados na tabela V.1.

Tabela V.1: Teores qualitativos e semiquantitativos dos elementos que compõem as amostras obtidos via espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia

Elemento	Amostra de Resíduo da VM-Zn-TM	Amostra de fosfogesso	Amostra de gesso
Ca	17,62%	36,09%	43,66%
Mg	9,27%	-	0,30%
S	15,25%	26,52%	22,76%
O	28,21%	32,12%	33,03%
Si	0,34%	1,38%	0,26%
P	0,19%	1,41%	-
Ti	0,17%	1,21%	-
Mn	10,61%	-	-
Fe	0,23%	1,27%	-
Cu	1,44%	-	-
Zn	14,68%	-	-
Cd	0,71%	-	-
Pb	1,27%	-	-
Total	100,00%	100,00%	100,00%

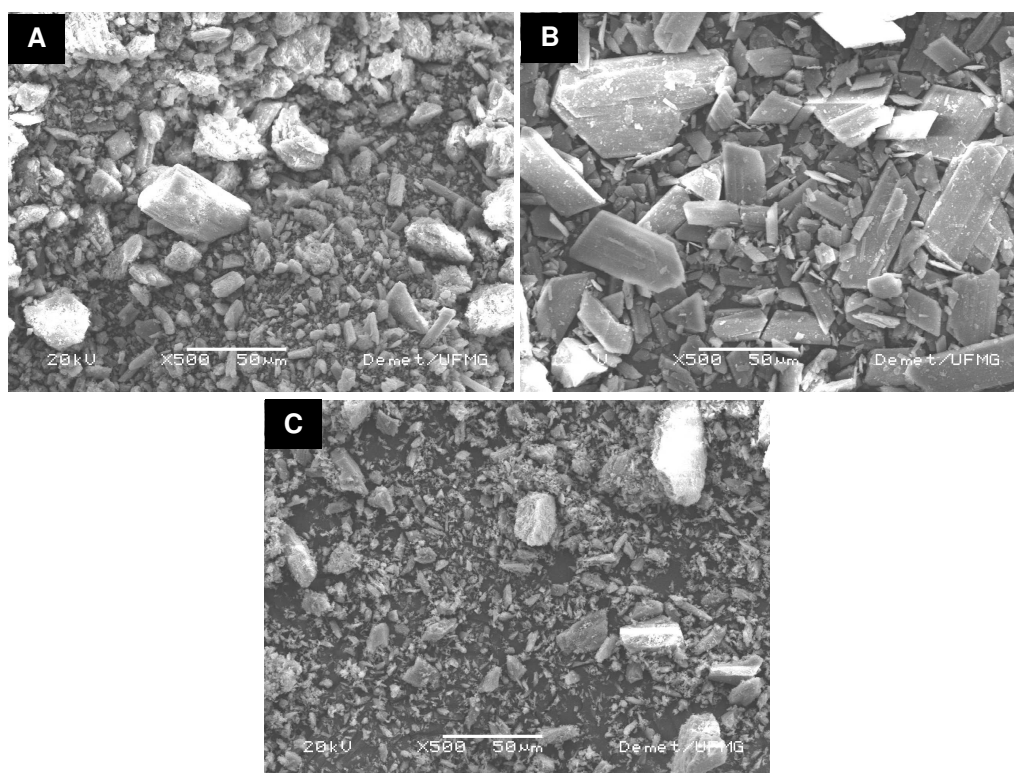


Figura 5.3: Fotomicrografias das amostras com aumento de 500 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) Resíduo da VM-Zn-TM, (B) fosfogesso, (C) gesso.

Nas fotomicrografias com o aumento de 500 vezes, evidenciou-se a diferença entre a morfologia das três amostras, principalmente da amostra de fosfogesso (figura 5.3b). Na amostra de gesso (figura 5.3c) observou-se a presença de partículas com tamanho bem inferior em relação às partículas das outras amostras. Com o aumento de 500 vezes, foi possível perceber as diferenças morfológicas entre os aglomerados das partículas da amostra de resíduo da VM-Zn-TM (figura 5.3a) e da amostra de gesso (figura 5.3c) que foram evidenciados nas fotomicrografias com aumento de 100 vezes, figura 5.2a e figura 5.3c, respectivamente.

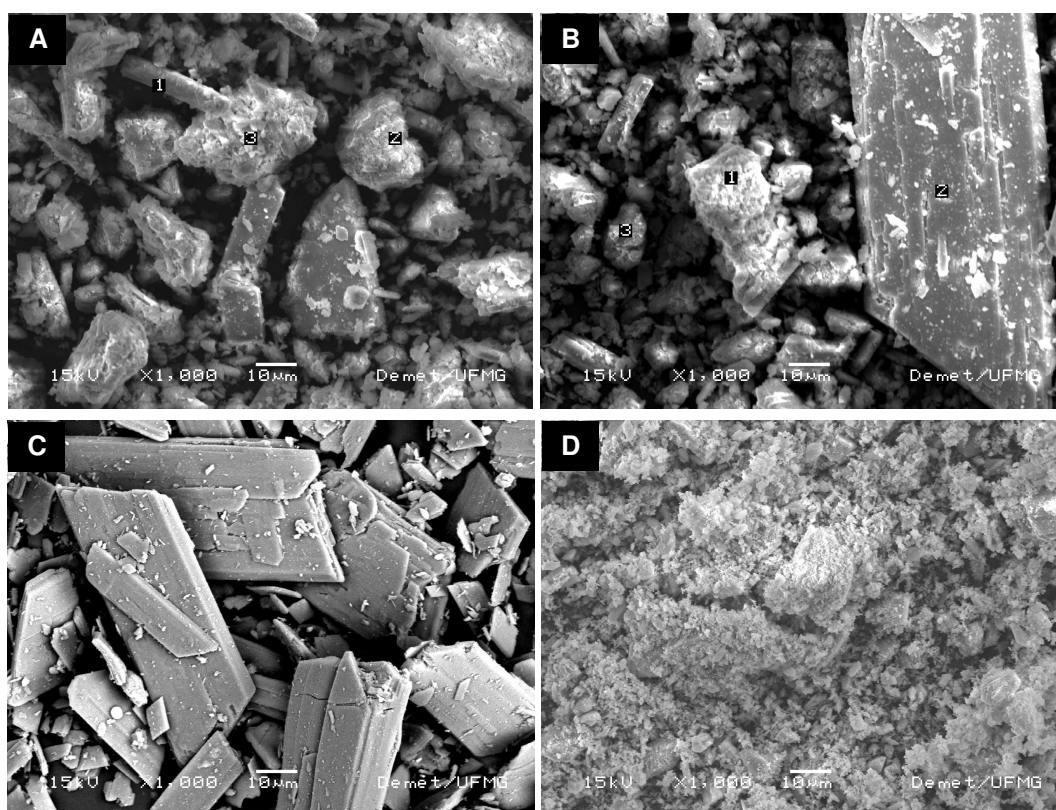


Figura 5.4: Fotomicrografias das amostras com aumento de 1000 vezes. As fotomicrografias da amostra A, B e D foram obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) e a fotomicrografia da amostra C foi obtida a partir de imagem gerada por elétrons retroespalhados (BEI). (A) e (B) Resíduo da VM-Zn-TM, (C) fosfogesso, (D) gesso.

Nas fotomicrografias da amostra de resíduo da VM-Zn-TM (figura 5.4a e 5.4b) foi identificada qualitativamente, via EDS, a composição química dos aglomerados formados por partículas. Na figura 5.4a, o ponto 1 indica uma partícula composta por Ca, S e O, o que sugere ser sulfato de cálcio, enquanto no ponto 2 identificou-se uma associação dos elementos Ca, Mg, O e S. No ponto 3, além da predominância dos elementos Ca, Mg, O e S, identificou-se a presença de Zn e Mn. Na figura 5.4b, o

ponto 1 indica uma associação de partículas contendo Mg, Mn, Zn, S, O e baixo teor de Ca. Já a partícula 2, representa uma partícula composta de Ca, S e O, sugerindo novamente, ser uma partícula de sulfato de cálcio. O ponto 3 mostra um aglomerado de partículas predominado pelos elementos Mn, Ca, S e O, e baixo teor de Mg.

A fotomicrografia da amostra de fosfogesso (figura 5.4c) mais uma vez confirma a morfologia de placas das partículas. Na fotomicrografia da amostra de gesso, observou-se a aglomeração de partículas, não sendo possível a identificação de uma unidade desta. Segundo Canut (2007), a aglomeração das partículas de gesso se dá devido à baixa área superficial específica da amostra. Esta consideração foi confirmada na análise de porosimetria (vide seção 4.2.5).

5.1.4 Análise granulométrica

Com a análise granulométrica por espalhamento de radiação a laser, obtiveram-se os diâmetros D_{10}^8 , D_{50}^9 , D_{90}^{10} e o diâmetro médio ($D_{\text{médio}}$), de acordo com a tabela V.2.

Tabela V.2: Diâmetro acumulado das partículas passantes para as porcentagens de 10, 50 e 90%, e respectivos diâmetros médios

Amostra	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)	$D_{\text{médio}}$ (μm)
Resíduo da VM-Zn-TM	1,45	13,18	36,46	16,20
Fosfogesso	5,15	20,50	38,00	21,07
Gesso	1,28	12,79	36,54	15,97

Os resultados mostraram uma semelhança na distribuição granulométrica das partículas que compõem a amostra de resíduo da VM-Zn-TM e a amostra de gesso, além de que os diâmetros médios dessas amostras apresentaram valores muito próximos. Todavia, foi observado que os diâmetros acumulados e o diâmetro médio das partículas que compõem a amostra de resíduo da VM-Zn-Tm são ligeiramente maiores que os das partículas que compõem a amostra de gesso.

⁸ D_{10} – 10% do total da massa do material analisado possui grãos com diâmetro abaixo do valor encontrado.

⁹ D_{50} – 50% do total da massa do material analisado possui grãos com diâmetro abaixo do valor encontrado

¹⁰ D_{90} – 90% do total da massa do material analisado possui grãos com diâmetro abaixo do valor encontrado

As partículas da amostra de fosfogesso apresentaram diâmetro médio superior ao das demais amostras, assim como, os respectivos diâmetros acumulados. A figura 5.5 mostra o gráfico de curva de porcentagem de massa acumulada *versus* tamanho dos cristais gerado pelo granulômetro. Com este gráfico é possível visualizar com maior clareza os dados obtidos numericamente e confirmar as observações realizadas a respeito da semelhança da distribuição granulométrica da amostra de resíduo da VM-Zn-TM e da amostra de gesso.

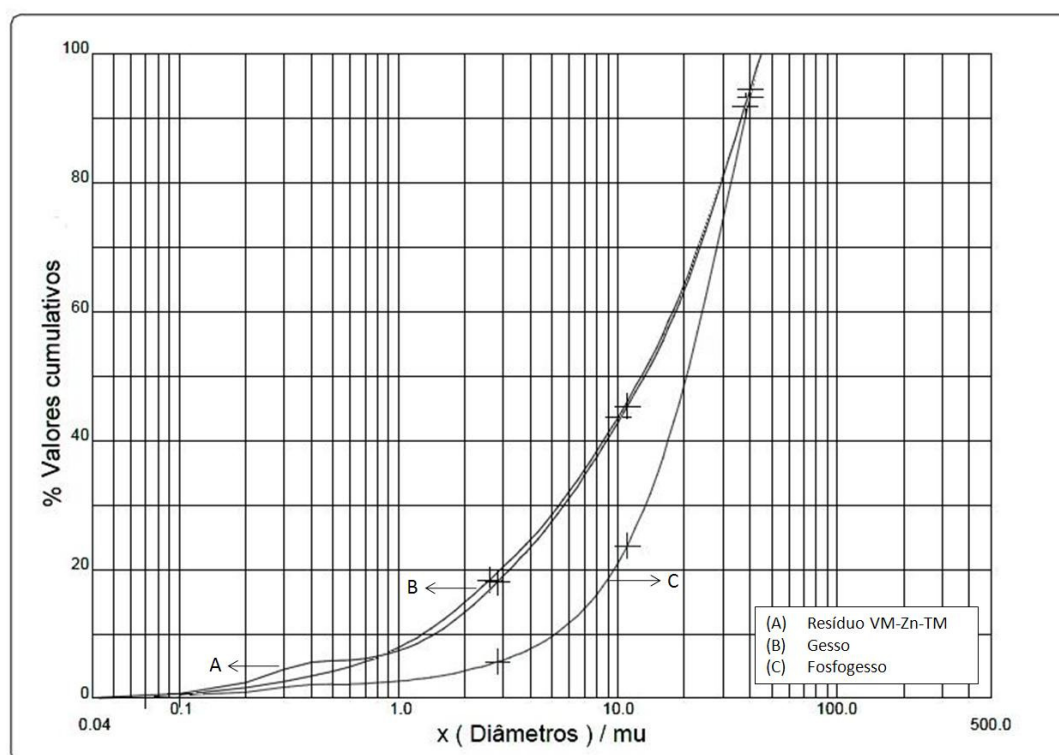


Figura 5.5: Curva de porcentagem de massa acumulada *versus* tamanho dos cristais (μm).

5.1.5 Área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET)

A área superficial das partículas das amostras de Resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso, gesso tiveram as respectivas áreas superficiais mensuradas via adsorção e dessorção gasosa (Anexo IV). O adsorvato utilizado é o nitrogênio gasoso ($\text{N}_{2(g)}$) e os valores das respectivas densidades das amostras e área superficial estão descritas na tabela V.3. Os dados da tabela mostram que a amostra de gesso possui a maior densidade dentre as três amostras e a menor área superficial.

Tabela V.3: Valores das densidades e área superficial das amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Área superficial (m ² /g)
Resíduo VM-Zn-TM	3,67	10,424
Fosfogesso	2,68	14,011
Gesso	4,27	1,209

5.1.6 Análise química

Os resultados das análises químicas das espécies de interesse para as amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso, via absorção atômica, são mostrados na tabela V.4.

Tabela V.4: Resultado da análise química para as amostras de resíduo da VM-Zn-TM, fosfogesso e gesso

Elemento	Resíduo VM-Zn-TM	Fosfogesso	Gesso
%Ca	11,30	21,98	28,14
%Mg	7,72	0,02	1,10
%Cu	0,01	0,00	0,00
%P	0,01	0,41	0,03
%Mn	5,71	0,00	0,00
%Cd	0,19	0,00	0,00
%Pb	0,03	ND*	0,00
%Fe	0,24	0,23	0,05
%Zn	8,68	0,02	0,02

*Não detectado

A amostra de gesso apresentou o maior teor de cálcio em relação às outras duas amostras, seguida pelo fosfogesso e pela amostra de resíduo da VM-Zn-TM. As amostras de gesso e fosfogesso apresentaram teores baixos dos demais elementos analisados, embora os teores de fósforo para a amostra de gesso e magnésio para a

amostra de fosfogesso tenham apresentado teores um pouco mais elevados em relação aos demais elementos.

A amostra de resíduo apresentou teores consideráveis de Ca, Zn, Mg e Mn. Para os demais elementos analisados, os teores foram baixos, entretanto, acima dos teores encontrados nas amostras de fosfogesso e gesso.

5.2 LIXIVIAÇÃO ÁCIDA SULFÚRICA

5.2.1 Planejamento pelo Método Fatorial Completo e Replicado das quatro variáveis a dois níveis

Nesta etapa do trabalho foi planejada a execução de ensaios com o objetivo de se conhecer a influência das variáveis selecionadas, tempo, temperatura, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico, sobre o percentual de extração de cálcio na lixiviação ácida sulfúrica.

Os resultados obtidos para as extrações de cálcio estão apresentados da tabela V.5. Os valores numéricos obtidos para os resultados dos experimentos duplicados foram bastante próximos, indicando uma boa reprodutibilidade dos experimentos.

Uma análise geral dos resultados obtidos mostraram que a redução da densidade da polpa nos ensaios é diretamente proporcional à extração de cálcio da amostra. No entanto, a elevação da concentração de ácido sulfúrico não provocou um aumento significativo na extração de cálcio.

Tabela V.5: Matriz de blocos de experimentos pelo Método Fatorial Completo em dois níveis experimentais e Replicado com suas respectivas respostas para extração de cálcio

Testes	Notação	Variáveis				Respostas (%)	
		a	b	c	d	R1	R2
1	i	-	-	-	-	14,87	15,40
2	a	+	-	-	-	14,34	14,87
3	b	-	+	-	-	17,52	16,72
4	ab	+	+	-	-	15,93	16,72
5	c	-	-	+	-	7,90	7,40
6	ac	+	-	+	-	7,50	7,60
7	bc	-	+	+	-	7,40	7,40
8	abc	+	+	+	-	7,23	7,23
9	d	-	-	-	+	16,72	18,32
10	ad	+	-	-	+	17,00	18,32
11	bd	-	+	-	+	14,81	19,64
12	abd	+	+	-	+	17,80	18,05
13	cd	-	-	+	+	8,20	8,32
14	acd	+	-	+	+	8,05	7,90
15	bcd	-	+	+	+	7,25	7,90
16	abcd	+	+	+	+	8,20	8,45

5.2.2 Análise dos resultados experimentais a partir do Algoritmo de Yates

A partir dos resultados experimentais obtidos a partir do planejamento de experimentos indicado pelo Método Fatorial Completo e Replicado, para as quatro variáveis a dois níveis, realizou-se a análise dos resultados experimentais por meio do Algoritmo de Yates. A construção do Algoritmo de Yates permitiu determinar a significância estatística das variáveis e interações, além de seus efeitos sinérgicos, conforme a descrição do procedimento apresentado no item 4.3.4 do capítulo Metodologia.

A partir dos valores de R1 e R2, foi obtido o valor do desvio padrão conjunto (σ_{exp}). O cálculo do valor do desvio padrão conjunto (σ_{exp}) permitiu a obtenção do erro padrão da média inferior (EPM_i) e erro padrão da média superior (EPM_s). O erro padrão da diferença média (EPDM) foi dado pela raiz quadrada da soma dos quadrados do erro padrão da média inferior e superior. Assim, obteve-se o valor da significância estatística das variáveis e suas interações (τ_{cal}) e seu valor comparado à significância estatística tabelada (τ_{tab}) que determinaram a significância do efeito das variáveis e interações

delas sobre a resposta na extração de cálcio. A tabela V.6 mostra os valores calculados para o desvio padrão conjunto (σ_{exp}), erro padrão da média inferior (EPM_i), erro padrão da média superior (EPM_s) e erro padrão da diferença média (EPDM).

Tabela V.6: Valores calculados para σ_{exp} , EPM_i , EPM_s e EPDM

σ_{exp}	$EPM_i = EPM_s$	EPDM
0,9731	0,2433	0,3440

A significância estatística tabelada para cada experimento replicado foi encontrada na tabela do Teste t de Student (Anexo II). Embora seja usual a adoção do grau de confiança de 95%, os resultados obtidos em bancada de laboratório quando comparados aos resultados obtidos por meio do Método de Otimização do Passo Ascendente mostraram certa significância quando o grau de confiança adotado era de 70%.

Inserindo o número total de graus de liberdade do planejamento experimental que é 16 e do grau de confiança de 70% ($\alpha=0,15$), obtêm-se o valor do Teste t de Student tabelado ($\tau_{tab}=1,071$), onde a influência da variável ou da interação das variáveis sobre a resposta experimental (extração de cálcio) é significativa ao nível de 70% de confiança estatística. O valor obtido por meio do Teste t de Student tabelado foi comparado aos valores obtidos para a significância estatística calculada (τ_{cal}), em módulo (tabela V.7).

Tabela V.7: Análise de significância das variáveis a partir dos resultados de extração de cálcio obtidos pelo Método Fatorial Completo e Replicado

Testes	Efeito	Diferença Média (DM)	Significância estatística (τ_{cal})	Significante
1	i	24,44	-	-
2	a	-0,04	-0,1053	Não
3	b	0,35	1,0054	Não
4	ab	0,16	0,4573	Não
5	c	-8,94	-25,9707	Sim
6	ac	0,08	0,2468	Não
7	bc	-0,57	-1,6624	Sim
8	abc	0,08	0,2432	Não
9	d	1,18	3,4301	Sim
10	ad	0,36	1,0526	Não
11	bd	-0,44	-1,2704	Sim
12	abd	0,24	0,7005	Não
13	cd	-0,61	-1,7568	Sim
14	acd	-0,18	-0,5191	Não
15	bcd	0,50	1,4410	Sim
16	abcd	0,04	0,1016	Não

De acordo com a coluna de diferença média (DM) da tabela V.6, a variável de maior influência sobre a extração de cálcio é a densidade de polpa (variável c, DM=-8,94). O sinal negativo para o valor numérico da diferença média (DM) da variável densidade de polpa indica que a passagem desta do nível inferior para o nível superior afeta negativamente a extração de cálcio da amostra. Ou seja, o aumento do nível experimental entre os valores adotados causa uma diminuição na extração de cálcio.

A segunda variável de maior influência sobre a extração de cálcio foi a concentração de ácido sulfúrico (variável d, DM=1,18), que apresentou uma pequena influência positiva na extração de cálcio da amostra. O nível superior (0,4M) adotado para a variável concentração de ácido sulfúrico é o dobro do valor adotado como nível inferior (0,2M), contudo, a influência desta variação na extração de cálcio da amostra foi muito pequena.

Estes resultados confirmam a análise realizada no item 5.2.1 deste capítulo, que a redução da densidade da polpa aumenta a extração de cálcio e o aumento da concentração de ácido sulfúrico aumenta de forma pouco expressiva a extração de cálcio. As demais variáveis isoladas não interferiram significativamente no percentual

de extração de cálcio. A variável tempo de lixiviação (variável a, $DM=-0,04$) tomada isoladamente e nem associada as demais variáveis interferiu de uma forma expressiva nos resultados de extração de cálcio. Enquanto isso, a variável isolada temperatura da lixiviação (variável b, $DM=0,35$) provocou efeito pouco significativo na extração de cálcio quando esta passa do nível inferior para o nível superior. Por outro lado, quando associada às variáveis densidade de polpa (interação bc, $DM=-0,57$) e/ou concentração de ácido sulfúrico (interação bd, $DM=-0,44$) esta provoca alterações significativas na extração de cálcio.

A interação entre as variáveis densidade de polpa e temperatura (interação bc, $DM=-0,57$), apresentou uma pequena influência negativa sobre a resposta de extração de cálcio, ou seja, a elevação de nível experimental destas variáveis foi responsável por uma pequena redução na extração de cálcio. O valor da diferença média (DM) para a variável densidade de polpa em módulo (variável c, $DM=-8,94$) é maior que o valor da diferença média (DM) da variável temperatura em módulo (variável b, $DM=0,35$) que, tomada isoladamente, provocou um pequeno efeito positivo na extração de cálcio com a sua elevação do nível inferior para o nível superior. A interação destas variáveis reduziu significativamente o efeito negativo provocado apenas pela variável densidade de polpa.

A interação entre as variáveis concentração de ácido sulfúrico e temperatura (interação bd, $DM=-0,44$) apresentou uma pequena influência negativa sobre o percentual de extração de cálcio, menor que o efeito provocado pela interação bc ($DM=-0,57$). Apesar da elevação do nível inferior para o superior de ambas as variáveis isoladas afetarem positivamente a extração de cálcio (variável b com $DM=0,35$ e variável d com $DM=1,18$), o aumento simultâneo dos níveis experimentais de ambas as variáveis produziu uma contribuição negativa para a resposta experimental (interação bd, $DM=-0,44$).

A interação entre as duas variáveis de maior influência sobre o percentual de extração de cálcio, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico (efeito cd, $DM=-0,61$), provocou efeito negativo sobre a resposta experimental. Assim como a temperatura de lixiviação (variável b, $DM=0,35$) reduziu de forma considerável o efeito negativo causado apenas pela densidade de polpa (variável c, $DM=-8,94$), quando esta passava do nível inferior para o nível superior, a variável concentração de ácido sulfúrico (variável d, $DM=1,18$) também exibiu o mesmo comportamento. A variável

concentração de ácido sulfúrico (d) reduziu o efeito negativo causado no sistema de extração de cálcio que foi provocado somente pela variável densidade de polpa (c).

5.2.3 Método de Otimização Estatística do Passo Ascendente

As condições experimentais ótimas para a máxima extração de cálcio contido na amostra foram estabelecidas pelo Método de Otimização Estatística do Passo Ascendente. Foram obtidos os dados de diferença média (coluna DM) a partir dos dados da coluna Y-4 (Anexo V), conforme foi descrito no item 4.3.4 do capítulo Metodologia desta dissertação de mestrado.

O critério para aplicação do método de otimização em questão foi estabelecer a limitação tecnológica, principalmente da variável densidade de polpa que foi identificada como sendo a de maior influência sobre a resposta experimental. Por imposição tecnológica, o passo mínimo para a variável densidade de polpa é 20g/l. Para que ocorra a lixiviação da amostra é necessário que ocorra pleno contato entre as partículas sólidas e o agente lixiviante. Entretanto, a baixa concentração de sólidos no sistema o torna indesejável economicamente para a aplicação em grande escala devido ao relativo baixo custo do sulfato de cálcio, composto que se pretende extrair. Para tal, estabeleceu-se o valor de 20g/l como sendo o valor mínimo para a densidade de polpa. A tabela V.8 apresenta os valores de Diferença Média (DM) obtidos a partir do Algoritmo de Yates, de amplitude das variações e de influência das variáveis para a resposta experimental. Para se estabelecer a amplitude da variação foi necessário obter o passo da variável que limita tecnologicamente o experimento. Neste trabalho a variável c, densidade de polpa, é a limitante e o seu valor foi 20g/l. O passo da variável c é obtido pela razão entre a variação mínima da unidade de medida da variável (20g/l) e a diferença entre o nível superior e inferior da mesma (33,33g/l). O passo das demais variáveis foi obtido pelo razão entre a diferença média da variável em questão e a diferença média da variável densidade de polpa (limitante tecnológica), multiplicada pelo passo da variável que limita o experimento tecnologicamente. A amplitude da variação das variáveis foi obtida pelo produto do passo da variável pela variação dos valores do nível superior e inferior.

Tabela V.8: Dados utilizados para a otimização dos resultados experimentais

Variável	Diferença Média (DM)	Amplitude da Variação	Influência na resposta
Densidade de polpa (g/l)	-8,944	-20,000	5,366
Tempo (min)	-0,036	-0,073	0,000
Temperatura (°C)	0,346	0,813	0,008
[H ₂ SO ₄] (M)	1,181	0,016	0,094

Os dados fornecidos pela coluna DM do Algoritmo de Yates indicaram que para aumentar o percentual de extração de cálcio deve-se reduzir a densidade da polpa, pois entre as variáveis estudadas, esta foi a que apresentou maior influência (negativa) no percentual de extração de cálcio da amostra. A variável concentração de ácido sulfúrico (d) apresentou menor significância na alteração dos resultados enquanto que as demais variáveis apresentaram interferência praticamente nula na resposta experimental.

A construção da projeção da resposta estatística, a partir da aplicação do Método do Passo Ascendente, foi iniciada pela adoção da metade do valor da diferença média (DM) para o experimento onde todas as variáveis apareceram nos seus níveis inferiores (experimento i). A projeção do valor do nível experimental das variáveis iniciou-se pelo valor médio dos níveis experimentais superior e inferior de cada uma delas. A variação que deve ser adotada na projeção da resposta otimizada é dada pela soma das influências sobre a resposta experimental de cada uma das variáveis, enquanto que as mesmas sofrem variações simultâneas, de acordo com as amplitudes calculadas. A tabela V.9 apresenta as projeções de resposta e de valores otimizados para as variáveis.

Tabela V.9: Projeção de valores otimizados para a resposta e variáveis estudadas

Experimento	Projeção de resposta	Variáveis			
		a (min)	b (°C)	c (g/l)	d (M)
1	12,0	45,00	43,00	50,00	0,30
2	17,5	44,93	43,81	30,00	0,32
3	23,0	44,85	44,63	10,00	0,33
4	28,5	44,78	45,44	-10,00	0,35

A tabela V.9 apresenta as projeções dos parâmetros envolvidos na lixiviação ácida sulfúrica visando à extração de cálcio, até a ocorrência de limitações tecnológicas. No caso em estudo, a projeção foi limitada pelo valor negativo obtido para a densidade de polpa.

A princípio estabeleceu-se que a densidade de polpa abaixo de 20g/l tornaria o processo indesejável economicamente, no entanto, diante da baixa extração de cálcio projetada pelas respotas, preferiu-se adotar o valor de 10g/l ao valor de 30g/l, na linha imediatamente superior. Baseando-se nestas limitações, se estabeleceu o experimento 3 como o mais coerente e adequado para a extração de cálcio, ou seja, ao se realizar o experimento nestas condições, 23% do cálcio contido na amostra deve ser lixiviado.

5.2.4 Testes de confirmação

Foram executados testes duplicados nas condições experimentais ótimas que foram estabelecidas pelo Método de Otimização do Passo Ascendente, com o objetivo de verificar a validade do modelo estatístico adotado. A tabela V.10 mostra as condições empregadas na realização dos testes de confirmação.

Tabela V.10: Condições experimentais empregadas para a confirmação das condições ótimas estabelecidas pelo Método de Otimização do Passo Ascendente

Variável	Valor adotado
Densidade de polpa (g/l)	10
Tempo (min)	45
Temperatura (°C)	45±2
[H ₂ SO ₄] (M)	0,33

Os resultados dos experimentos duplicados alcançaram 35,7% e 36% de extração de cálcio da amostra, 13% a mais do que o valor projetado pelo método de otimização. As curvas de solubilidade para o CaSO₄ em solução aquosa de H₂SO₄ a 0,1M e 1M, em diferentes temperaturas, foram apresentadas por Dutrizac (2002) (vide figura 3.2). Os dados destas curvas de solubilidade permitem interpolar os valores de solubilidade do CaSO₄ e obter resultados aproximados de solubilidade de CaSO₄ em concentração de H₂SO₄ que esteja contida no intervalo compreendido pelas concentrações citadas acima. O produto de solubilidade de CaSO₄ a 0,1M a 45°C apresenta um valor pouco acima de 2g/l, enquanto o produto de solubilidade do CaSO₄ em H₂SO₄ a 1M e a 45°C é atingido quando este apresenta concentração de, aproximadamente, 4g/l. Logo, o valor de solubilidade de CaSO₄ em solução 0,33M de H₂SO₄ e temperatura de 45°C está compreendido entre ≈2g/l e 4g/l de CaSO₄. A amostra inserida no sistema apresenta concentração de 1,13g/l de Ca que equivale a 3,84g/l de CaSO₄, ou seja, a concentração

de CaSO_4 na amostra está compreendida no intervalo de $\approx 2\text{g/l}$ e 4g/l de CaSO_4 . A tabela V.11 mostra o valor do percentual de extraído das espécies estudadas.

Tabela V.11: Percentual de extração das espécies químicas de interesse aplicando-se as condições otimizadas estabelecidas no Método do Passo Ascendente

Elemento	% Extraído
Ca	36,00
Mg	77,00
Zn	65,00
Mn	46,50
Cu	99,90
Pb	ND*
Cd	99,97
Fe	29,00
P	99,98

*Não detectado.

Aparentemente, no sistema experimental sob estudo, ocorreu uma predisposição de outros elementos serem lixiviados preferencialmente ao cálcio. Das espécies químicas analisadas, apenas o Fe e Pb não apresentaram percentual de solubilização superior ao do cálcio. Isso mostra que elementos como Mg, Zn Mn, Cu, Cd e P tiveram o percentual de extração superior que o do cálcio. O Mg é um metal alcalino terroso, assim como o Ca e obteve um desempenho de lixiviação em condições otimizadas para a máxima extração de Ca excelente. Por este motivo, uma breve avaliação comparativa foi efetuada para as condições experimentais otimizadas estabelecidas para a máxima extração de cálcio e para a máxima extração de magnésio (Anexo V).

A variável de maior influência na extração de magnésio foi a temperatura de lixiviação (variável b, $DM=7,677$), seguida pela densidade de polpa (variável c, $DM=-5,430$), concentração de ácido sulfúrico (variável d, $DM=4,806$) e tempo de lixiviação (variável a, $DM=0,583$), nesta ordem. Ao passar do nível experimental inferior para o superior as variáveis temperatura, tempo e concentração de ácido sulfúrico na lixiviação, elas afetaram positivamente a extração de magnésio, enquanto a passagem do nível inferior para o superior da variável densidade de polpa afetou negativamente a extração de magnésio. A tabela V.12 mostra uma comparação dos parâmetros otimizados estabelecidos para a extração de cálcio e para extração de magnésio, assim como os valores de diferença média (DM). A projeção de resposta para extração de magnésio foi de 100%.

Tabela V.12: Tabela comparativa entre os resultados de otimização obtidos para o cálcio e magnésio e respectivos valores de DM

Variável	Resultados Otimizados		Diferença Média	
	Ca	Mg	Ca	Mg
Densidade de polpa (g/l)	10	7	-8,944	-5,431
Tempo (min)	45	49	-0,036	0,583
Temperatura (°C)	45	47	0,346	7,677
[H ₂ SO ₄] (M)	0,33	0,5	1,181	4,806

Comparando-se os resultados apresentados na tabela V.12, percebe-se que os valores das condições experimentais consideradas ótimas para 100% de extração de magnésio e 23% de extração de cálcio são bastante próximos. Além disso, as variáveis estudadas possuem maior influência na extração de magnésio do que na extração de cálcio. Estas considerações podem ser utilizadas para justificar o elevado percentual de magnésio extraído quando a amostra foi submetida às condições otimizadas para a extração de cálcio.

5.2.4.1 Caracterização do resíduo da lixiviação

O resíduo proveniente da lixiviação ácida sulfúrica foi caracterizado via MEV/EDS e análise química via espectrofotometria de absorção atômica (AA). As figuras 5.6 e 5.7 mostram fotomicrografias do resíduo de lixiviação com aumento de 100 e 1000 vezes, respectivamente.

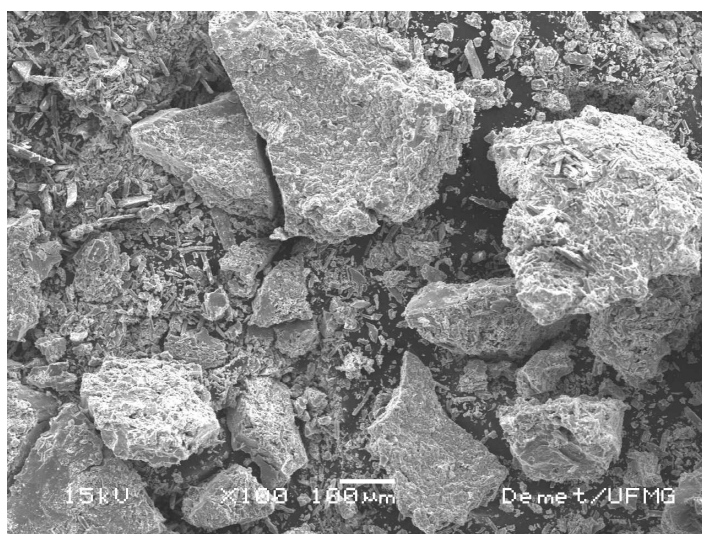


Figura 5.6: Fotomicrografia do resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições experimentais otimizadas para a extração de cálcio e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) (aumento de 100 vezes).

Uma análise geral semiquantitativa e qualitativa, via EDS, do resíduo de lixiviação ácida sulfúrica sob as condições experimentais otimizadas foi realizada e os resultados são apresentados na tabela V.13.

Tabela V.13: Análise semiquantitativa e qualitativa via EDS do resíduo de lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas

Elemento	% Teor
Ca	11,61
Zn	1,08
Mn	49,05
Si	0,98
O	26,50
S	10,78
Total	100,00

De acordo com os valores apresentados na tabela V.13, quase metade do resíduo de lixiviação é composto por Mn e pouco mais de um quarto, por oxigênio, sugerindo que o Mn contido no resíduo de lixiviação esteja sob a forma de óxido.

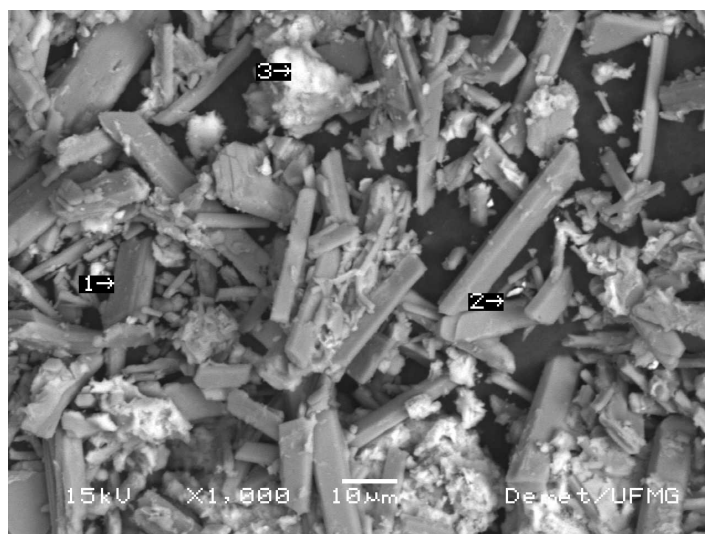


Figura 5.7: Fotomicrografia do resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas para a extração de cálcio com aumento de 1000 vezes e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons retroespalhados (BEI).

Na figura 5.6, observou-se a presença de aglomerados com a superfície rugosa e com maiores dimensões do que os aglomerados relatados na figura 5.2a, que mostra o tamanho e morfologia das partículas de resíduo da VM-Zn-TM em fotomicrografia, obtida por microscopia eletrônica de varredura, com aumento de 100x. Na imagem da figura 5.7, na marcação 1, foi possível observar nitidamente a presença de cristais de

sulfato de cálcio. Na marcação 2, foi identificada uma partícula de alta densidade em relação as demais e com elevados teores de Zn e S. Na marcação 3 observou-se uma partícula com elevado teor de Mn e O, o que consolida a suspeita que o Mn esteja sob a forma de óxido. Um mapeamento de raios-X (figura 5.8), via EDS, foi então realizado para investigar as associações nas quais os elementos do resíduo de lixiviação se encontravam, principalmente o Mn. Com esta análise a presença de Mn em forma de óxido foi praticamente confirmada.

Nas fotomicrografias do resíduo de lixiviação (figuras 5.6 e 5.7) foi observada a associação de cristais de sulfato de cálcio e de espécies contendo Mn. Incrustações contendo Mn sobre os cristais de sulfato de cálcio foram observadas. Como o Mn exibiu baixa solubilidade, em relação a compostos de outros elementos como Zn e Mg, nas condições experimentais ótimas, acredita-se que esta associação tenha prejudicado a solubilização de cálcio da amostra.

Por meio do mapeamento de raios-X observou-se a semelhança das imagens que foram geradas para o mapeamento dos elementos Ca e S. A imagem gerada para o mapeamento do elemento oxigênio foi semelhante à imagem gerada para o mapeamento do Mn e Ca. Isto mostra a associação de ambos os elementos ao oxigênio. Na imagem gerada para o mapeamento do S foi possível observar uma semelhança com a imagem gerada para o mapeamento do Mn e isto pode ter ocorrido devido à dispersão e encrustamento dos compostos de Mn sobre os cristais de sulfato de cálcio na amostra, como mostrou a figura 5.7. Foram observadas áreas de divergências entre S e Mn e isto pode evidenciar que o S está associado apenas ao Ca e que a semelhança dos mapas gerados para S e Mn se deve à associação entre as partículas contendo Mn e as partículas de sulfato de cálcio. A tabela V.14 mostra os teores iniciais dos elementos analisados e os teores finais, após a etapa de lixiviação ácida sulfúrica.

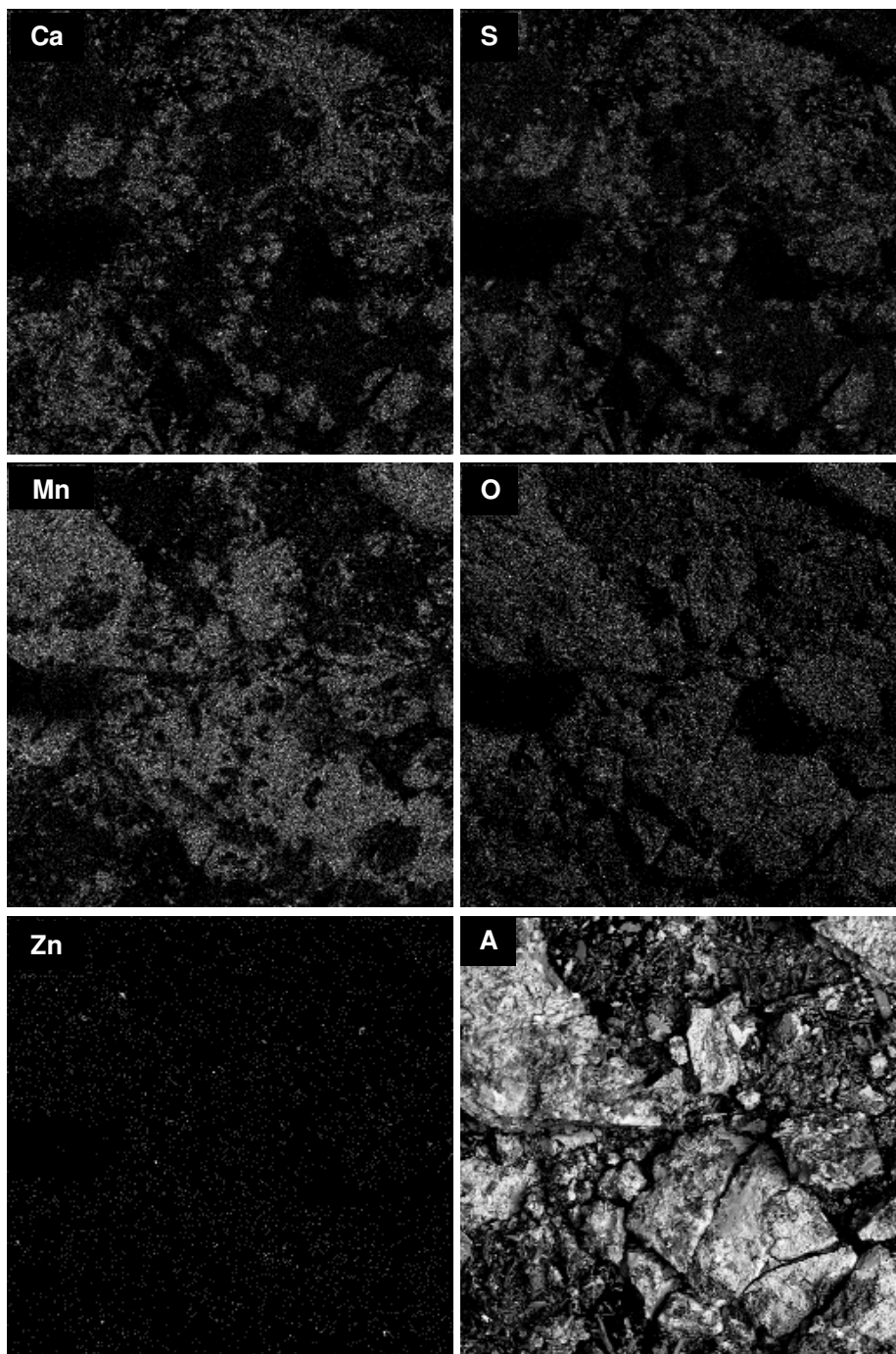


Figura 5.8: Fotomicrografias do mapeamento de raios-X realizado no resíduo da lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas para a extração de cálcio, com aumento de 100 vezes e obtidas a partir de imagens geradas por elétrons retroespalhados (BEI). (Ca) Cálcio, (S) enxofre, (Mn) manganês, (O) oxigênio, Zn (zinco), (A) área da amostra que foi mapeada.

Tabela V.14: Análise química via espectrofotometria de absorção atômica do resíduo de lixiviação ácida sulfúrica sob condições otimizadas

Elemento	% Teor	
	Inicial	Final
Ca	11,30	7,20
Zn	8,68	3,00
Mn	5,71	3,00
Mg	7,72	1,80
Cd	0,19	ND*
Pb	0,03	0,03
Cu	0,01	ND
Fe	0,24	0,17
P	0,01	ND

*Não detectado.

Com estes dados foi possível avaliar a susceptibilidade de lixiviação dos elementos analisados. Os dados apresentados pela tabela V.14 mostram o percentual individual em massa de cada elemento que não foi lixiviado e permaneceu no resíduo. Por meio da tabela V.14 foi possível observar com clareza a susceptibilidade de lixiviação do Cd, Cu e P, lembrando que estas espécies foram praticamente totalmente lixiviadas. Porém, a concentração inicial destes elementos é muito baixa o que não permite avaliar a influência destes sobre a extração de cálcio na amostra. Observa-se também a insusceptibilidade do Pb em meio ácido. A variação do teor final de Pb apresentados na tabela V.14 apresentam uma pequena variação em relação ao teor inicial do elemento. O teor final de Pb na amostra é maior que o teor inicial. Esta variação é considerada erro experimental e/ou de análise química.

Os resultados obtidos pela análise química também mostraram a predisposição de elementos como Zn, Mg e Mn de se solubilizarem preferencialmente ao Ca, sendo que estes apresentam teores iniciais de mesma ordem de grandeza e teor de extração superior ao do Ca.

5.3 RECUPERAÇÃO DE SULFATO DE CÁLCIO

O sulfato de cálcio em água ou em ácido sulfúrico tem sua solubilidade limitada pelo aumento da temperatura. O aumento da temperatura até, aproximadamente, 50°C aumenta a solubilidade do sulfato de cálcio e, a partir deste valor, a solubilidade diminui (DUTRIZAC, 2002). Utilizando-se esta propriedade do sulfato de cálcio, o licor de lixiviação foi aquecido até 100±2°C. O tempo de aquecimento da solução foi limitado

pelo volume de licor que restou no sistema, uma vez que boa parte deste foi evaporado. Um volume de 150ml de licor de lixiviação foi colocado em aquecimento em um béquer de vidro borossilicato com capacidade nominal de 500ml em uma capela de laboratório. Ao final do experimento, após a cristalização do sulfato de cálcio e filtração a vácuo para a recuperação dos cristais, foi obtido um licor remanescente com volume de 15ml. O licor remanescente foi enviado para análise química por espectrofotometria de absorção atômica (AA) e as concentrações dos elementos na solução se encontram na tabela V.15.

Tabela V.15: Concentração (g/l) dos elementos na solução remanescente da recuperação de sulfato de cálcio

Elemento	Concentração (g/l)
Ca	0,27
Zn	3,07
Mn	1,35
Mg	3,57
Cd	0,01
Pb	ND*
Cu	0,01
Fe	0,05
P	0,00

*Não detectado.

A solução concentrada apresentou Mg e Zn como os elementos predominantes. O Mg e o Zn apresentaram concentrações elevadas em comparação aos demais elementos e o Ca apresentou baixa concentração. Foram detectados traços dos demais elementos como, Cu, Fe e P. Os resultados da tabela V.13 mostram que a evaporação da solução apenas concentrou as espécies contidas no licor de lixiviação e que apenas o Ca teve uma redução significativa ao final da etapa de recuperação de sulfato de cálcio. Estes resultados mostram ainda que, apesar do licor conter várias impurezas, estas não foram cristalizadas junto ao sulfato de cálcio.

O sulfato de cálcio recuperado foi caracterizado tecnologicamente via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microanálise por espectrômetro de raios-X dispersivo em energia (EDS), análise química via espectrofotometria de absorção atômica (AA), difração de raios-X (DRX) e análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa. A análise granulométrica por difração de radiação laser não foi realizada devido a limitações referentes à quantidade de massa necessária para a análise. A análise por

espectrofotometria de fluorescência de raios-X foi dispensada em face aos resultados obtidos pela microanálise por EDS que apresentou resultados de alto teor de pureza para o sulfato de cálcio recuperado.

Os resultados da caracterização do sulfato de cálcio recuperado estão apresentados no subcapítulo 5.4 desta dissertação de mestrado, onde são simultaneamente comparados aos resultados obtidos para a caracterização tecnológica da amostra de fosfogesso e gesso. Esta comparação busca avaliar o emprego do sulfato de cálcio recuperado em indústria agrícola (fosfogesso) e indústria de construção civil (gesso).

5.4 POTENCIAL DE USO DO SULFATO DE CÁLCIO RECUPERADO

A seguir, são apresentados os resultados da caracterização do sulfato de cálcio recuperado. Estes resultados foram comparados aos da caracterização tecnológica para as amostras de fosfogesso, para uso na indústria agrícola, e gesso, para a indústria da construção civil, e que foram apresentados no item 5.1 desta dissertação de mestrado. Os dados estão organizados de acordo com a análise realizada.

5.4.1 Espectrofotometria de difração de raios-X (DRX)

Os dados obtidos pela DRX identificaram as espécies predominantes nas amostras e os espectrogramas foram comparados (figura 5.9). A espécie predominante na amostra de sulfato de cálcio recuperado foi a gipsita dihidratada, assim como, para a amostra de fosfogesso. Além disso, observou-se a semelhança do perfil dos picos e seus respectivos valores de intensidade de radiação nos espectrogramas de raios-X.

A espécie predominante na amostra de gesso foi a bassanita, sulfato de cálcio hemihidratado. O perfil do espectrograma de raios-X da amostra de gesso não apresentou semelhanças significativas com o perfil obtido para a amostra de sulfato de cálcio recuperado, diferentemente do que ocorreu com a amostra de fosfogesso.

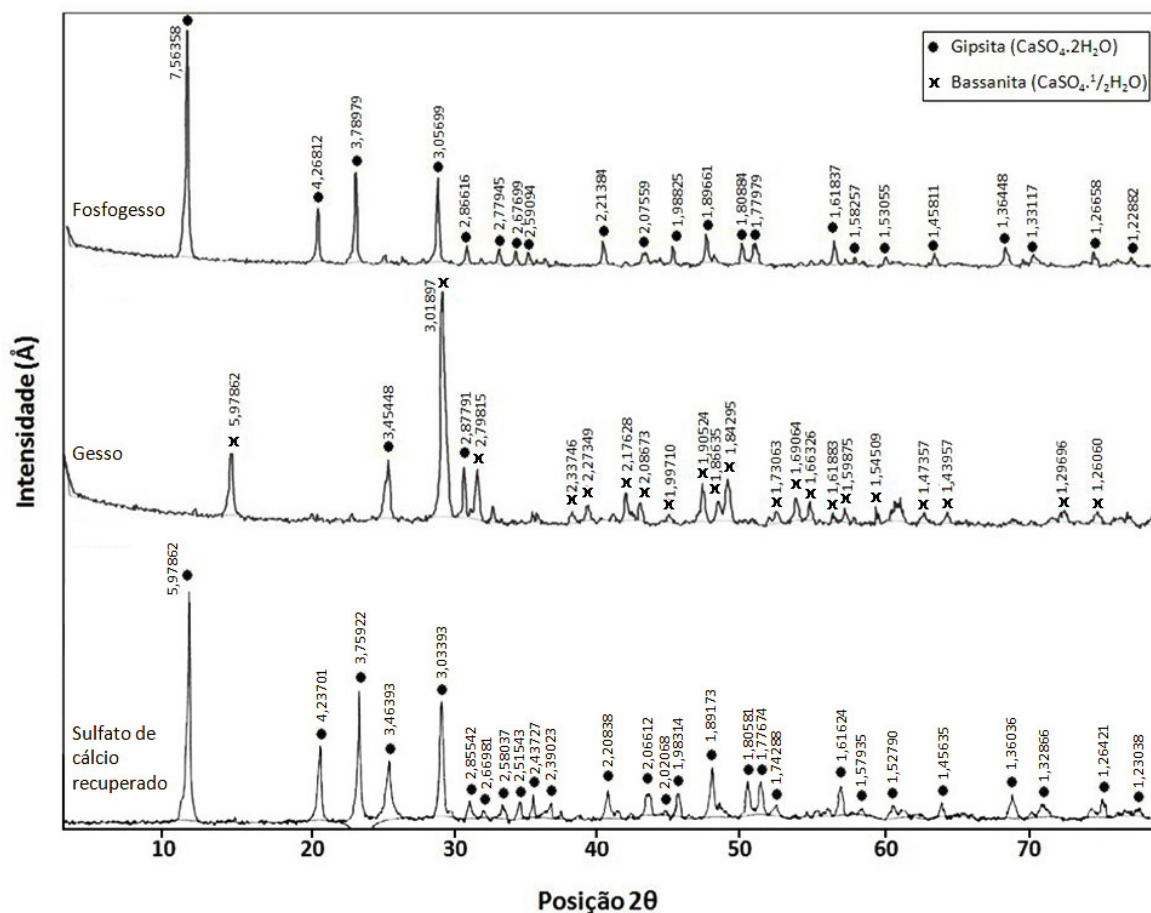


Figura 5.9: Difratomogramas de raios-X das amostras de fosfogesso, gesso e do sulfato de cálcio recuperado. As espécies inorgânicas identificadas estão assinaladas nos difratogramas.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise por espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia (EDS)

Com as fotomicrografias obtidas para as amostras de sulfato de cálcio recuperado foi possível identificar a morfologia das partículas que compõem as diversas amostras e compará-las com a morfologia identificada para as amostras de fosfogesso e de gesso. Para a amostra de sulfato de cálcio recuperado foram obtidas fotomicrografias com aumentos de 100 (figura 5.10) e 1000 (figura 5.11) vezes.

Foi realizada uma análise geral da amostra de sulfato de cálcio recuperado com o auxílio do EDS para se obter informações químicas, qualitativas e semiquantitativas, e compará-las aos respectivos resultados obtidos para as amostras de fosfogesso e gesso.

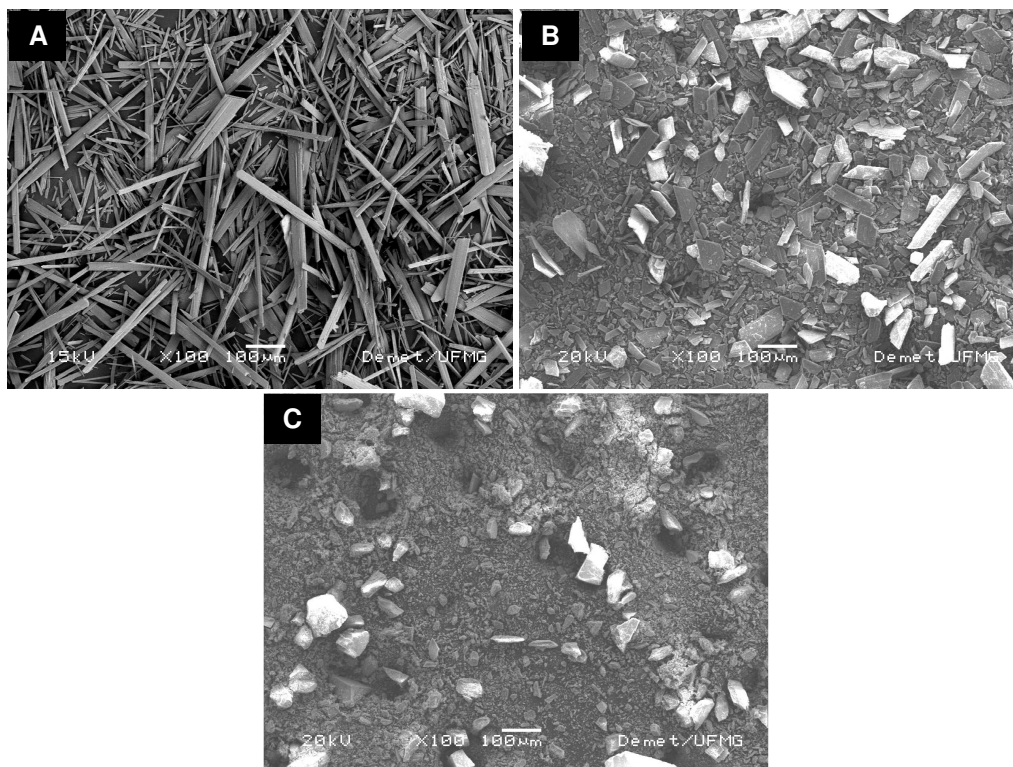


Figura 5.10: Fotomicrografias das amostras com aumento de 100 vezes obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI). (A) sulfato de cálcio recuperado (B) fosfogesso, (C) gesso.

A fotomicrografia obtida para a amostra de sulfato de cálcio recuperado (figura 5.10a) mostra a estrutura dos cristais de sulfato de cálcio bem definidas e foi possível identificar claramente a morfologia dos cristais do tipo agulha. Observou-se que muitas das partículas da amostra de sulfato de cálcio recuperado são superiores a escala gráfica de $100\mu\text{m}$ mostrada na fotomicrografia (figura 5.10a), enquanto as demais amostras (figura 5.10b e 5.10c) apresentam partículas inferiores a escala gráfica de $100\mu\text{m}$.

Com o aumento de 100 vezes, foi possível identificar a morfologia das partículas de fosfogesso em forma de placas (figura 5.10b), mas não com tanta clareza como foi identificada a morfologia do sulfato de cálcio recuperado. Lembrando que, apesar de ambas as amostras apresentarem cristais com morfologias diferentes, ambas as amostras possuem a mesma espécie predominante, isto é, gipsita dihidratada. Para o aumento de 100x não foi possível identificar a morfologia das partículas da amostra de gesso (figura 5.10c).

Foi ainda realizada uma análise química geral (100x) qualitativa e semiquantitativa, via espectrômetro de raios-X dispersivos em energia, das amostras. Os resultados são mostrados na tabela V.16.

Tabela V.16: Teores qualitativos e semiquantitativos dos elementos que compõem as amostras obtidas via espectrofotometria de raios-X dispersivos em energia

Elemento	Sulfato de cálcio recuperado	Amostra de fosfogesso	Amostra de gesso
Ca	35,10%	36,09%	43,66%
Mg	0,04%	-	0,30%
S	26,91%	26,52%	22,76%
O	37,95%	32,12%	33,03%
Si	-	1,38%	0,26%
P	-	1,41%	-
Ti	-	1,21%	-
Fe	-	1,27%	-
Total	100,00%	100,00%	100,00%

A análise qualitativa e semiquantitativa via EDS realizada na amostra de sulfato de cálcio recuperado mostrou que a amostra é composta, principalmente, de Ca, S e O. Este resultado indicou que o sulfato de cálcio recuperado estava praticamente isento de impurezas. A microanálise ainda apresentou traços de Mg. Comparando-se os valores obtidos para as três amostras, a amostra de sulfato de cálcio recuperado foi a que apresentou o maior grau de pureza. Comparando-se os teores de Ca, S e O entre as três amostras, a de fosfogesso foi aquela que apresentou os teores mais próximos aos apresentados pela amostra de sulfato de cálcio recuperado.

Com as fotomicrografias obtidas com aumento de 1000x (figura 5.11) foi possível comparar a superfície dos cristais em forma de agulhas, presentes na amostra de sulfato de cálcio recuperado, e a morfologia dos cristais em forma de placa, presentes na amostra de fosfogesso.

Os cristais da amostra de sulfato de cálcio recuperado (figura 5.11a) apresentaram a superfície menos rugosa que a superfície dos cristais da amostra de fosfogesso (figura 5.11b). As partículas da amostra de gesso (figura 5.11c), por sua vez, apresentaram superfícies altamente rugosas, não exibindo qualquer semelhança com as superfícies das outras duas amostras analisadas.

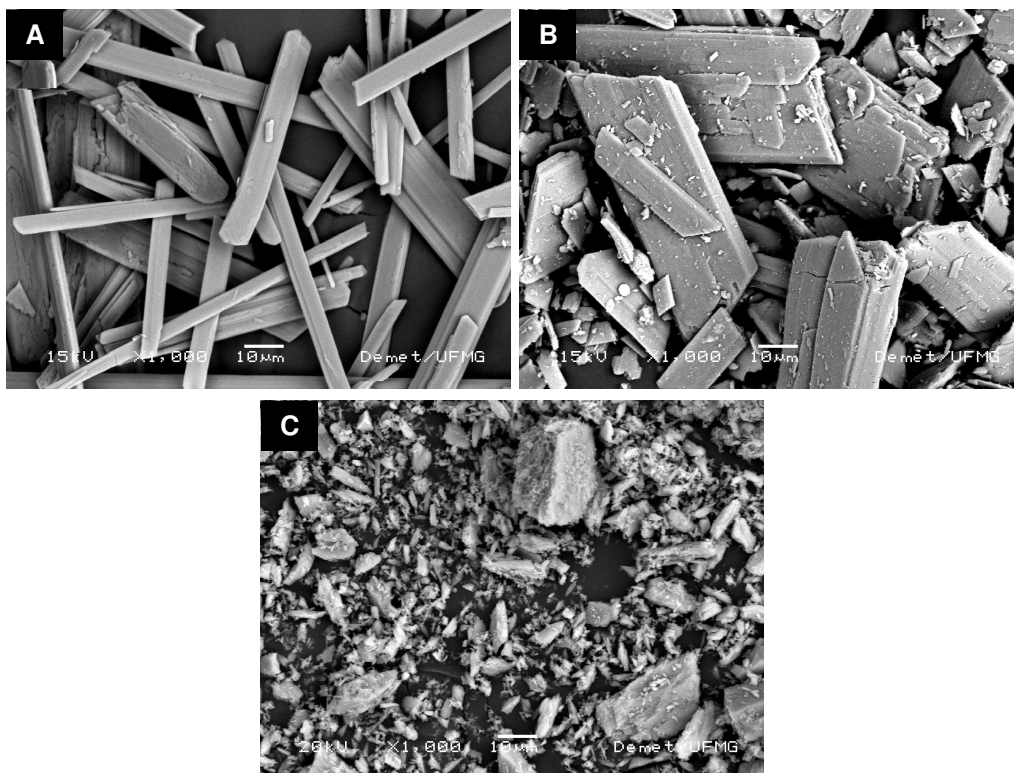


Figura 5.11: Fotomicrografias das amostras com aumento de 1000 vezes. As fotomicrografias da amostra A e C foram obtidas a partir de imagens geradas por elétrons secundários (SEI) e a fotomicrografia da amostra B foi obtida a partir de imagem gerada por elétrons retroespalhados (BEI). (A) sulfato de cálcio recuperado, (B) fosfogesso, (C) gesso.

5.4.3 Análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET)

A área superficial das partículas das amostras de sulfato de cálcio recuperado, fosfogesso, gesso tiveram as respectivas áreas superficiais mensuradas via adsorção e dessorção gasosa (Anexo IV). O adsorvato utilizado é o nitrogênio gasoso ($N_{2(g)}$) e os valores das respectivas densidades das amostras e área superficial estão descritas na tabela V.17.

A quantidade de amostra gerada na recuperação de sulfato de cálcio não foi suficiente para que o valor da densidade da amostra fosse obtido empiricamente, por isso adotou-se o valor teórico de densidade para o sulfato de cálcio de $2,35\text{g/cm}^3$.

Os resultados da tabela V.17 mostram que os valores teórico de densidade da amostra de sulfato de cálcio recuperado ($2,35\text{g/cm}^3$) e de fosfogesso ($2,68\text{g/cm}^3$) são bastante próximos. O valor de área superficial do sulfato de cálcio recuperado ($6,097\text{m}^2/\text{g}$) é intermediário aos valores de áreas superficiais obtidos para a amostra de fosfogesso ($14,011\text{m}^2/\text{g}$) e gesso ($1,209\text{m}^2/\text{g}$).

Tabela V.17: Valores das densidades e área superficial das amostras de sulfato de cálcio recuperado, fosfogesso e gesso.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Área superficial (m ² /g)
Sulfato de cálcio recuperado	2,35	6,097
Fosfogesso	2,68	14,011
Gesso	4,27	1,209

5.4.3 Análise química

A análise química por espectrofotometria de absorção atômica (AA) permitiu determinar os teores das espécies de interesse para a amostra de sulfato de cálcio recuperado. Os resultados da análise química para o sulfato de cálcio recuperado são mostrados na tabela V.18 e são comparados aos resultados obtidos para a análise química das amostras de fosfogesso e de gesso.

De acordo com os resultados mostrados na tabela V.18, o alto teor de pureza do sulfato de cálcio recuperado foi confirmado. A análise química determinou traços de Mg, já detectado na microanálise por EDS, e traços de P.

Tabela V.18: Resultado da análise química para as amostras de sulfato de cálcio recuperado, fosfogesso e gesso

Elemento	Sulfato de cálcio recuperado	Fosfogesso	Gesso
%Ca	21,50	21,98	28,14
%Mg	0,07	0,02	1,100
%Cu	ND*	0,00	0,00
%P	0,01	0,41	0,03
%Mn	ND	0,00	0,00
%Cd	ND	0,00	0,00
%Pb	ND	ND	0,00
%Fe	ND	0,23	0,05
%Zn	ND	0,02	0,02

*Não detectado

Das três amostras analisadas, a amostra de sulfato de cálcio recuperado foi a que apresentou o maior teor de pureza e menor teor de P. O percentual de Mg da amostra de fosfogesso foi o menor entre as amostras analisadas. No entanto, o percentual de Mg presente na amostra de sulfato de cálcio recuperado pode ser considerado traço. Estes

resultados mostram que mesmo que o material seja oriundo de um licor contendo diversos elementos solubilizados, o produto final apresentou um excelente percentual de pureza quando comparado aos percentuais dos elementos que constituem as outras amostras.

A tabela V.19 apresenta um resumo das propriedades analisadas e comparadas entre as amostras de referência, fosfogesso e gesso e a amostra de sulfato de cálcio recuperado. Por meio da tabela V.19 a comparação das propriedades se tornou mais simples e observou-se uma semelhança maior entre dos resultados obtidos para a amostra de sulfato de cálcio recuperado com a amostra de fosfogesso do que com a amostra de gesso. No entanto, isto não exclui a possibilidade de aplicação do material recuperado na indústria de construção civil. As semelhanças entre a amostra de CaSO_4 recuperado e a amostra de gesso limitam-se à fase cristalina predominante, rugosidade da partícula e teores de Ca. Outras características do material precisam ser avaliadas para avaliar o desempenho deste em atribuição na construção civil e na agricultura. A princípio, as condições apresentadas pelo sulfato de cálcio recuperado não limita sua aplicação somente a agricultura e/ou somente construção civil.

Tabela V.19: Resumo das propriedades das amostras de CaSO₄ recuperado, fosfogesso e gesso

Característica (Método de análise)	CaSO₄ recuperado	Fosfogesso	Gesso
Fase mineral predominante (DRX)	Gipsita	Gipsita	Bassanita
Morfologia (MEV)	Agulhas	Placas	Não identificada
Rugosidade da partícula (MEV)	Baixa	Média	Alta
Densidade (BET)	2,35g/cm ³	2,68 g/cm ³	4,27 g/cm ³
Área superficial (BET)	6,097m ² /g	14,011m ² /g	1,209m ² /g
Análise qualitativa e semiquantitativa (EDS)	Ca=31,5% S=26,91% O=37,95% Mg=0,04%	Ca=36,09% S=26,52% O=32,12% Outros=3,27%	Ca=43,66% S=22,76% O=33,03% Outros=0,56%
Análise química (AA)	Ca=21,5% Outros=0,081%	Ca=21,98% Outros=0,685%	Ca=28,14% Outros=1,214%

6 CONCLUSÕES

- A caracterização tecnológica inicial realizada nas amostras de resíduo da VM-Zn-TM e nas amostras de sulfato de cálcio de referência (amostras de fosfogesso e de gesso) indicou contaminação superior da amostra de resíduo por Zn, Mg, Mn, Fe, P, Ni, K, Pb, Cu, Si, Al, Ti, Cd.
- A amostra de resíduo possuía o menor teor de cálcio em relação às demais amostras. A amostra de resíduo apresentou, ainda, a presença das fases cristalinas gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e bassanita ($\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$). A amostra de fosfogesso apresentou gipsita como a fase cristalina predominante e na amostra de gesso predominou a fase cristalina bassanita.
- A amostra de fosfogesso apresentou partículas do tipo placa e a amostra de resíduo da VM-Zn-TM apresentou partículas do tipo agulha, embora predominasse a presença de aglomerados de partículas de composições diversas. Não foi possível identificar a morfologia das partículas da amostra de gesso devido ao intenso estado de aglomeração entre elas.
- As amostras de resíduo da VM-Zn-TM e de gesso apresentaram diâmetro médio e distribuição granulométrica das partículas semelhantes ($16,20\mu\text{m}$ e $15,97\mu\text{m}$, respectivamente) e a amostra de fosfogesso apresentou diâmetro médio superior ($21,07\mu\text{m}$) ao das demais amostras.
- Das variáveis estudadas, as que afetaram com maior significância o percentual de extração de cálcio da amostra de resíduo foram a densidade de polpa de lixiviação e a concentração de ácido sulfúrico. Sendo que o aumento da densidade de polpa foi inversamente proporcional à extração de cálcio da amostra, enquanto a relação entre o aumento da concentração de ácido sulfúrico e o percentual de extração de cálcio foi diretamente proporcional. A interação destas duas variáveis associadas à variável tempo de lixiviação apresentou interferência significativa nos resultados, embora a variável tempo de lixiviação avaliada isoladamente não tenha apresentado interferência significativa no percentual de extração de cálcio.
- A otimização dos parâmetros da lixiviação ácida sulfúrica através de uma abordagem estatística favoreceu de forma coerente a determinação das condições experimentais

otimizadas para a extração de cálcio da amostra de resíduo da VM-Zn-TM. A resposta prevista estatisticamente para o percentual de extração de cálcio da amostra foi de 23%, no entanto, nos testes experimentais de confirmação obteve-se um percentual de extração de cálcio de 36%.

- Observou, ao longo do trabalho experimental, a predisposição de espécies, tais como Mg e Zn, serem lixiviadas preferencialmente, mesmo nas condições experimentais ótimas para a máxima extração do cálcio.
- O resíduo de lixiviação obtido em condições experimentais ótimas mostrou a existência de uma forte interação entre as partículas de sulfato de cálcio e compostos de Mn. Os compostos de Mn estão associados aos cristais de sulfato de cálcio sob a forma de incrustações. Os resultados mostram que esta associação provoca uma interferência negativa sobre a extração do cálcio da amostra de resíduo da VM-Zn-TM.
- O método utilizado para obter o sulfato de cálcio recuperado, a partir do licor de lixiviação nas condições otimizadas, se mostrou bastante eficiente no que se refere à pureza do material obtido. No entanto, não conseguiu recuperar mais do que 32% do cálcio inicialmente contido no licor de lixiviação.
- O sulfato de cálcio recuperado apresentou teor de pureza (99,9%) superior ao das amostras de referência, amostra de fosfogesso (99,3%) e amostra de gesso (98,8%).
- Os cristais de sulfato de cálcio recuperado apresentaram estruturas bem definidas, morfologia do tipo agulha e cristais menos rugosos.
- A amostra de sulfato de cálcio recuperado e de fosfogesso apresentaram difratogramas de raios-X com perfis (picos e valores) semelhantes.
- Os resultados obtidos a partir da caracterização tecnológica via análise de área superficial por adsorção e dessorção gasosa não foram conclusivos para estabelecer qual a aplicação mais adequada do sulfato de cálcio recuperado, indústria de construção civil ou agricultura

- Embora as etapas de lixiviação seletiva de cálcio e de recuperação deste não tenham alcançado percentuais elevados, o produto final obtido apresentou teor de pureza (99,9%) que permite que ele seja aplicado com segurança tanto em indústria de construção civil como na indústria agrícola sem que haja risco de contaminação do meio ambiente e de seres vivos, devido à baixa concentração de teores de impurezas no material.
- Há a possibilidade do sulfato de cálcio recuperado ser empregado em outras atividades, além destas. A pureza do material ampliou o leque de aplicações dele, permitindo que ele seja aplicado em atividades um pouco mais nobres tais como, na confecção de moldes dentários e ortopédicos e imobilização de fraturas.

7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Nas últimas décadas, as exigências por parte de consumidores, organizações não-governamentais, governos e sociedade sobre as mais diversas indústrias em todo o mundo, no que diz respeito a um maior desempenho ambiental, tem aumentado. Estas exigências referem-se tanto ao modo de produção mais limpo, quanto à destinação segura dos resíduos e efluentes gerados. Neste contexto, a recuperação de espécies de resíduos, o que acarreta na redução do volume de passivo, é uma importante iniciativa da Votorantim Metais para a melhoria da qualidade ambiental, não apenas no setor referente à produção industrial, mas também na melhoria da qualidade ambiental da população que é diretamente afetada pela indústria.

De forma geral, resíduos sólidos industriais são materiais complexos, pois provêm das mais diversas etapas do processo industrial e apresentam composições variadas, o que acarreta em um comportamento termodinâmico imprevisível. Ao contrário do que se imaginava, não existem muitos dados bibliográficos referentes a este tipo de trabalho e muito menos a respeito de materiais desta natureza. Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado são dados que direcionarão pesquisas futuras a respeito deste e de outros resíduos sólidos industriais.

A cooperação mútua entre universidade e empresa desempenhou um papel importante para o desenvolvimento desta dissertação de mestrado. Esta parceria caracteriza uma relação simbiótica, pois reveste-se de interesse acadêmico e industrial.

8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos por meio da abordagem estatística pelo método fatorial completo a dois níveis mostraram-se coerentes, porém os parâmetros estudados (tempo e temperatura de lixiviação, densidade de polpa e concentração de ácido sulfúrico), com os níveis experimentais adotados mostraram exercer pouca influência na lixiviação dos compostos de cálcio contidos na amostra de resíduo da VM-Zn-TM. Esta avaliação pode ser modificada ao se utilizar outros níveis experimentais para estas mesmas variáveis. Ou seja, com estas mesmas variáveis pode-se obter resultados completamente diferentes.

O estudo da influência de espécies químicas como o Mn na lixiviação de Ca seria de grande importância, uma vez que o Mn formou incrustações na superfície dos cristais de sulfato de cálcio. Estes estudos devem visar o aumento do percentual de extração de cálcio da amostra, de preferência, seletivamente. Outra alternativa para a extração do cálcio contido no resíduo aqui estudado é a adoção de uma etapa de pré-tratamento da amostra. O pré-tratamento constituiria uma etapa em que o excesso de espécies metálicas fosse removido para que a influência destas espécies sobre a lixiviação do cálcio seja reduzida. Outra forma de tratamento do resíduo seria a solubilização total da amostra via lixiviação e a obtenção dos compostos via precipitação, cementação ou cristalização fracionada.

O processo de recuperação de sulfato de cálcio, utilizado nesta dissertação de mestrado, pode ser otimizado em termos de quantidade de material obtido. Por isso, um estudo mais detalhado da recuperação de sulfato de cálcio a partir do licor de lixiviação se faz necessário.

O sulfato de cálcio obtido como produto deste trabalho apresentou elevado teor de pureza, o que abre novas oportunidades de aplicação deste material em outros setores, como o ortopédico, por exemplo. Para a aplicação neste e em outros setores como o agrícola e de construção civil, são necessários estudos em que parâmetros específicos de aplicação deverão ser estudados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **NBR 10.004; Resíduos sólidos - classificação**. Rio de Janeiro, 2004.
2. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **NBR 13.207; Gesso para construção civil - especificação**. Rio de Janeiro, 1994.
3. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas, Rio de Janeiro. **NBR 7.217; Análise granulométrica de agregado miúdo**. Rio de Janeiro, 1987.
4. ADAMS, J. F.; PAPANGELAKIS, V. G. **Optimum reactor configuration for prevention of gypsum scaling during continuous sulphuric acid neutralization**. Hydrometallurgy n. 89, p.269–278, 2007.
5. ANDRADE, A. F. C.; TRINDADE FILHO, M. O.; BORJA, E. U.; SOUZA JÚNIOR, C. F.; SILVA, G. G. **Estudo de compósitos cerâmicos com resíduos de gesso na indústria da construção civil**. In Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de educação Tecnológica, 1; 2006, Natal. Anais... Natal: CEFET-RN, 2006.
6. BALTAR, C. A. M.; BASTOS, F. F.; LUZ, A. B. **Diagnóstico do pólo gesseiro de Pernambuco (Brasil) com ênfase na produção de gipsita para fabricação de cimento**, Madrid, 2003. Disponível em: http://www.minas.upm.es/catedra-anefa/Consultas/MAGALHAESCarlos_IVIBERMAC.pdf. Acesso em: 15 jul. 2008.
7. BOX, G. P., HUNTER, W. G., HUNTER, P. J.. **Statistics for Experimenters**. New York: Ed. John Wiley & Sons Inc., 1988. 653p.
8. BOYANOV, B. S.; KONAREVA, V. V.; KOLEV, N. K. **Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activates cementation**. Hydrometallurgy, n. 73, p.163-168, 2004.
9. CANUT, M. M. C. **Estudo da viabilidade do uso do resíduo fosfogesso como material de construção**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2006. 154p. (Dissertação, Mestrado em Construção Civil).

10. CIMINELLI, V. S. T. **Notas de Aula – Introdução ao Processamento Aquoso**. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2006. 140p.
11. CLAYER, M. **Injectable form of calcium sulphate as treatment of aneurysmal bone cysts**. ANZ J Surg, n. 78, p.366-370, 2008.
12. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente - Resolução nº 316/02, Dispõe sobre procedimentos e critérios para o funcionamento de sistemas de tratamento térmico de resíduos. Brasília: **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2002.
13. COSTA, M. G.; RIBEIRO, M. J.; LABRINCHA, J. A. **Reutilização *in situ* das lamas residuais de uma indústria cerâmica**. *Cerâmica Industrial*. São Carlos, SP: v. 7, n. 5, set/out 2002.
14. CHRISTOFFERSEN, M. R. CHRISTOFFERSEN, J., ROSMALEN, G.M., WEIJNEN M.P.C. **Crystal growth of calcium sulphate dihydrate at low supersaturation**. *Journal of Crystal Growth* n. 58, p.585–595, 1982.
15. DUCKWORTH, W. E.. **Statistical Techniques in Technological Research**. Ed. Methuen&Co. Ltd., 1960. 303p.
16. DANA, J. D., revisto por CORNELIUS S. HURLBUT, Jr. **Manual de mineralogia**. Tradução por Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Ao livro técnico S.A. e Editora da Universidade de São Paulo, 1969. 642p. 2v.
17. DUTRIZAC, J. E. **Calcium sulphate solubilities in simulated zinc processing solutions**. *Hydrometallurgy* n. 65, p.109–135, 2002.
18. FEIJÓ, F. D. **Redução das perdas de zinco associadas aos processos de purificação do licor por cementação e de tratamento dos resíduos gerados da Votorantim Metais**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2007. 178p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).
19. FELLEBERG, G. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. 2 ed. São Paulo: USP, 1980. 193p.

20. FOUNIE, A. **Gypsum**. U.S. Geological Survey: Mineral Commodity Summaries, Janeiro, 2007. P.74-75.
21. GUPTA, C. K; MUKHERJEE, T.K. **Hydrometallurgy in extraction processes**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1990, v. 2. 262p.
22. HABASHI, F. **A textbook of hydrometallurgy**. Sainte Foy: Metallurgie Extractive Quebec, 1993. 689p.
23. LASH, J.E.; BURNS, G. **Heats of crystallization of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$** . Bulletin des Societes Chimiques Belges n. 93, p.271– 279, 1984.
24. LINKE, W. F.; SEIDELL, A. **Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compounds**. 4th ed. New York, NY, USA: Van Nostrand-Reinhold, 1965.
25. LYRA SOBRINHO, A. C. P.; AMARAL, A. J. R.; DANTAS, J. O. C. **Gipsita - Sumário Mineral 2008**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2008.
26. LYRA SOBRINHO, A. C. P.; AMARAL, A. J. R.; DANTAS, J. O. C., DANTAS, J. R. A. **Gipsita - Balanço Mineral Brasileiro 2001**. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM), 2002.
27. PAPAROTTE, I. A.; MACIEL, C. A. C. **Efeitos do resíduo de gesso na indústria cerâmica sobre propriedades químicas do solo. Engenharia Ambiental - Pesquisa e Tecnologia**. Espírito Santo do Pinhal, SP: v. 3, n. 1, p.32-41, jan/jun 2006.
28. PEREIRA, D. D. Comunicação pessoal, 2009.
29. PEREIRA, D. D. **Recuperação de zinco presente em efluentes industriais produzidos pela Votorantim Metais Unidade Três Marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2006. 115p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

30. RAGHAVAN, R.; MOHANANA, P. K.; VERMA, S. K. **Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process.** Hydrometallurgy, n. 51, p.187-206, 1999.
31. SAKATA, M.; HORIUCHI, A; KONDO, M. **Zinc smelters survey.** In: Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing, Kyoto, Japan, 17-19 October, p.139-202, 2005.
32. SEEWOO, S.; HILLE, R. V.; LEWIS, A. **Aspects of gypsum precipitation in scaling waters.** Hydrometallurgy, n. 75, p.135-146, 2004.
33. SOUZA, A. D. **Processo integrado: Biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco.** Ouro Preto: Rede Temática em Engenharia de Materiais (UFOP - CETEC - UEMG), 2005. 110p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia de Materiais).
34. U.S. EPA - Office of Compliance Sector Notebook Project. Profile of the nonferrous metals industry. **U.S. Environmental Protection Agency**, Washington, Set. 1995. Disponível em: <<http://www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks/nfmetlsnpt1.pdf>>. Acesso em: 23 fev. 2008.
35. WEAVER, C. M.; HEANEY, R. P. **Calcium in human health.** Totowa, NJ: Human Press Inc., 2006. 472p.

ANEXO I

Solubilidade de alguns sais inorgânicos em água (GUPTA & MUKHERJEE,
1990)

Composto	Fórmula	Solubilidade (°C), g anidro/g H ₂ O							
		0	10	20	30	40	60	80	100
Sulfato de Alumínio	Al ₂ (SO ₄) ₃	31,3	33,5	36,2	40,4	46,1	59,2	73	89,1
Cloreto de Amônio	NH ₄ Cl	29,7	33,4	37,2	41,4	45,8	55,2	65,6	77,3
Sulfato de Amônio	(NH ₄) ₂ SO ₄	71	73	75,4	78	81	88	95,3	103,3
Vanadato de Amônio	NH ₄ VO ₃			4,8	8,4	13,2			
Sulfato de Cálcio	CaSO ₄	0,18	0,19	0,2	0,21	0,21	0,2	0,18	0,16
Cloreto de Cobalto	CoCl ₂	42	46	50	56		92	97	104
Sulfato de Cobalto	CoSO ₄	25,5	30	36,2	41,8	48	60	70	83
Cloreto Cúprico	CuCl ₂	69	71	74	76	81			98
Sulfato de Cobre	CuSO ₄	14,3	7,4	20,7	25	28,5	40	55	75,4
Cloreto Férrico	FeCl ₃	74,4	31,9	91,8				526	540
Sulfato Ferroso	FeSO ₄	15,6	20,5	26,5	32,9	40,2			
Cloreto de Chumbo	PbSO ₄	0,67	0,81	1	1,2	1,5	2	2,6	3,3
Nitrato de Chumbo	Pb(NO ₃) ₂	39	48	57	66	75	95	115	139
Cloreto de Níquel	NiCl ₂	54	60	64	69	73	82	87	88
Sulfato de Níquel	NiSO ₄	26	32	37	43	47	55	63	
Dicromato de Potássio	K ₂ Cr ₂ O ₇	5	7	12	20	26	43	61	80
Permanganato de Potássio	KMnO ₄	2,8	4,4	6,3	9	12,6	22,2		
Sulfato de Prata	Ag ₂ SO ₄	0,57	0,7	0,8	0,89	0,98	1,15	1,3	1,41
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	7,1	12,5	21,4	38,8	48,5	46,4	45,8	45,5
Cloreto de Sódio	NaCl	35,7	35,8	36	36,3	36,6	37,3	38,4	39,8
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	4,8	9	19,4	40,8	48,8	45,3	43,7	42,5
Nitrato de Urânio	UO ₂ (NO ₃) ₂	97,5	110	125	143	169	252		
Sulfato de Zinco	ZnSO ₄	42	17	54	61	70		87	81

ANEXO II

Teste t de Student (DUCKWORTH, 1960)

Degrees of freedom <i>n</i>	Probability of a deviation greater than <i>t</i>											
	.005	.010	.025	.050	.10	.15	.2	.25	.3	.35	.4	.45
1	63.657	31.821	12.706	6.314	3.078	1.963	1.376	1.000	.727	.510	.325	.158
2	9.925	6.965	4.303	2.920	1.886	1.386	1.061	.816	.617	.415	.289	.142
3	5.841	4.541	3.182	2.353	1.638	1.250	.978	.765	.584	.424	.277	.137
4	4.604	3.747	2.776	2.132	1.533	1.190	.941	.741	.569	.414	.271	.134
5	4.032	3.365	2.571	2.015	1.476	1.156	.920	.727	.559	.408	.267	.132
6	3.707	3.143	2.447	1.943	1.440	1.134	.906	.718	.553	.404	.265	.131
7	3.499	2.998	2.365	1.895	1.415	1.119	.896	.711	.549	.402	.263	.130
8	3.355	2.896	2.306	1.860	1.397	1.108	.889	.706	.546	.399	.262	.130
9	3.250	2.821	2.262	1.833	1.383	1.100	.883	.703	.543	.398	.261	.129
10	3.169	2.764	2.228	1.812	1.372	1.093	.879	.700	.542	.397	.260	.129
11	3.106	2.718	2.201	1.796	1.363	1.088	.876	.697	.540	.396	.260	.129
12	3.055	2.681	2.179	1.782	1.356	1.083	.873	.695	.539	.395	.259	.128
13	3.012	2.650	2.160	1.771	1.350	1.079	.870	.694	.538	.394	.259	.128
14	2.977	2.624	2.145	1.761	1.345	1.076	.868	.692	.537	.393	.258	.128
15	2.947	2.602	2.131	1.753	1.341	1.074	.866	.691	.536	.393	.258	.128
16	2.921	2.583	2.120	1.746	1.337	1.071	.865	.690	.535	.392	.258	.128
17	2.898	2.567	2.110	1.740	1.333	1.069	.863	.689	.534	.392	.257	.128
18	2.878	2.552	2.101	1.734	1.330	1.067	.862	.688	.534	.392	.257	.127
19	2.861	2.539	2.093	1.729	1.328	1.066	.861	.688	.533	.391	.257	.127
20	2.845	2.528	2.086	1.725	1.325	1.064	.860	.687	.533	.391	.257	.127
21	2.831	2.518	2.080	1.721	1.323	1.063	.859	.686	.532	.391	.257	.127
22	2.819	2.508	2.074	1.717	1.321	1.061	.858	.686	.532	.390	.256	.127
23	2.807	2.500	2.069	1.714	1.319	1.060	.858	.685	.532	.390	.256	.127
24	2.797	2.492	2.064	1.711	1.318	1.059	.857	.685	.531	.390	.256	.127
25	2.787	2.485	2.060	1.708	1.316	1.058	.856	.684	.531	.390	.256	.127
26	2.779	2.479	2.056	1.706	1.315	1.058	.856	.684	.531	3.90	.256	.127
27	2.771	2.473	2.052	1.703	1.314	1.057	.855	.684	.531	.389	.256	.127
28	2.763	2.467	2.048	1.701	1.313	1.056	.855	.683	.530	.389	.256	.127
29	2.756	2.462	2.045	1.699	1.311	1.055	.854	.683	.530	.389	.256	.127
30	2.750	2.457	2.042	1.697	1.310	1.055	.854	.683	.530	.389	.256	.127
∞	2.576	2.326	1.960	1.645	1.282	1.036	.842	.674	.524	.385	.253	.126

The probability of a deviation numerically greater than *t* is twice the probability given at the head of the table.

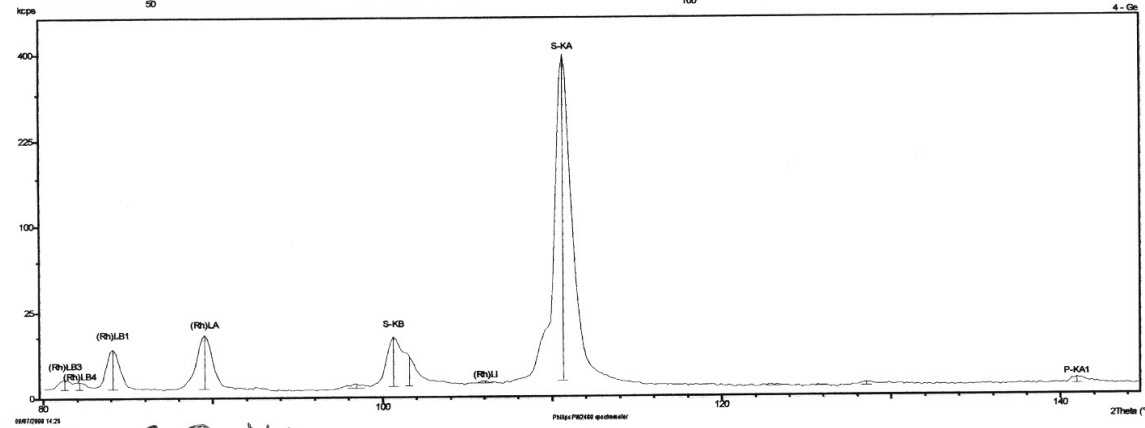
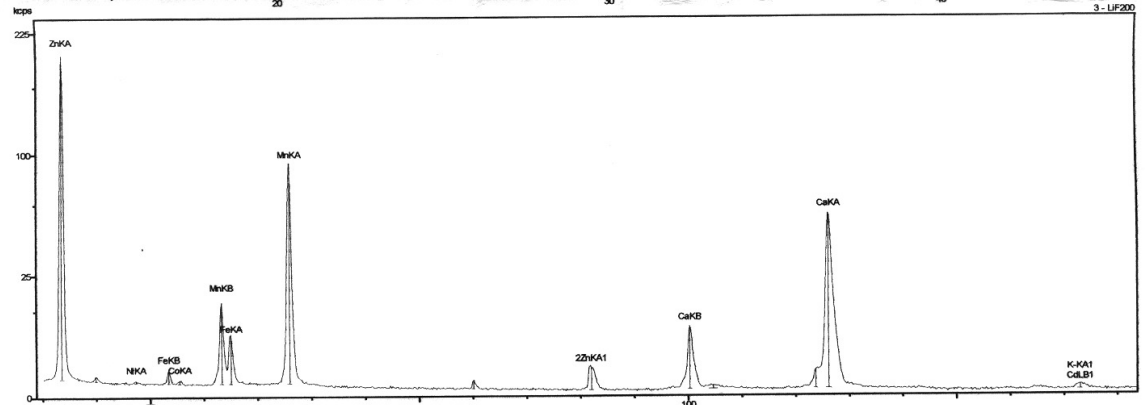
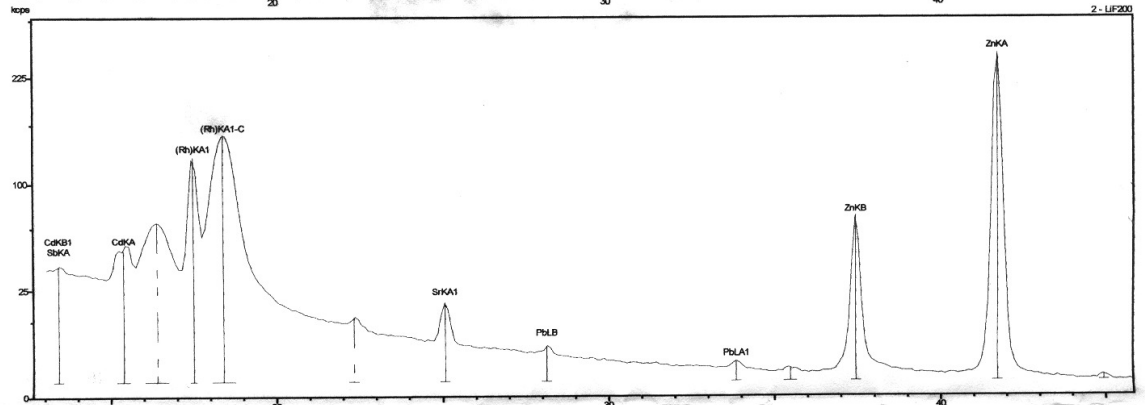
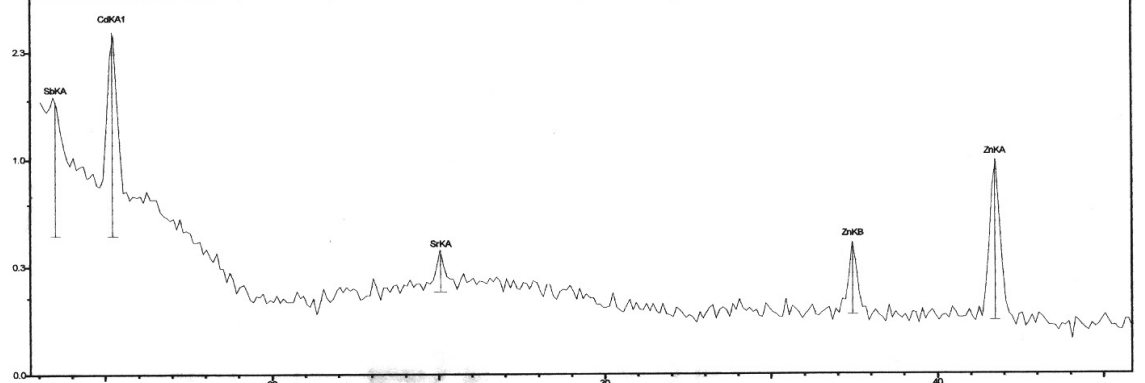
*This table is reproduced from "Statistical Methods for Research Workers" with the generous permission of the author, professor R. A. Fisher, and publishers, Messrs. Oliver and Boyd.

ANEXO III

Espectrogramas de fluorescência de raios-X

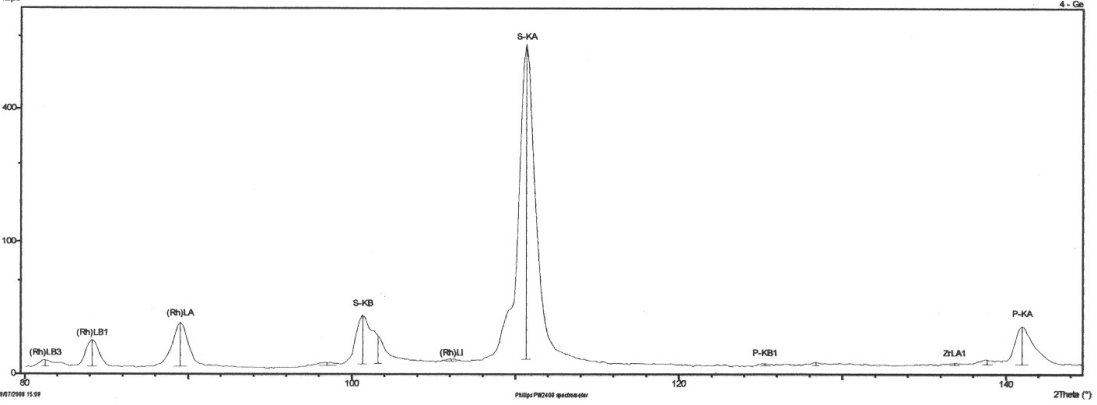
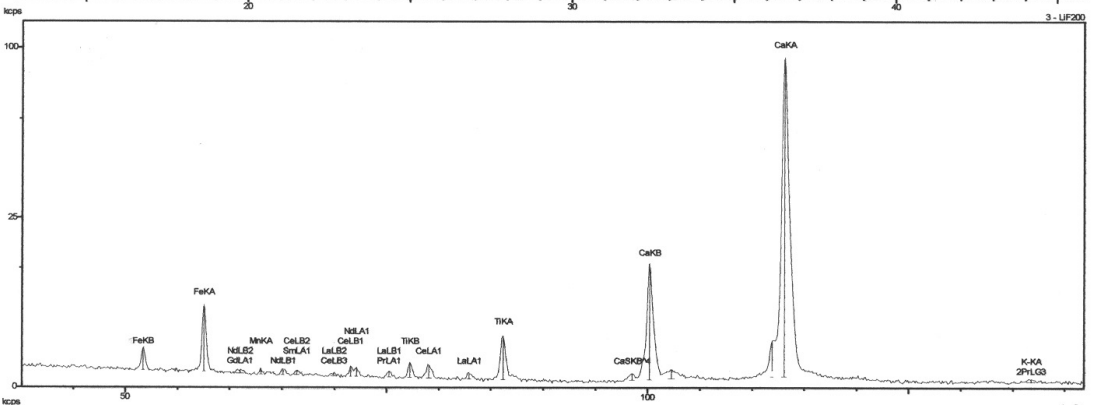
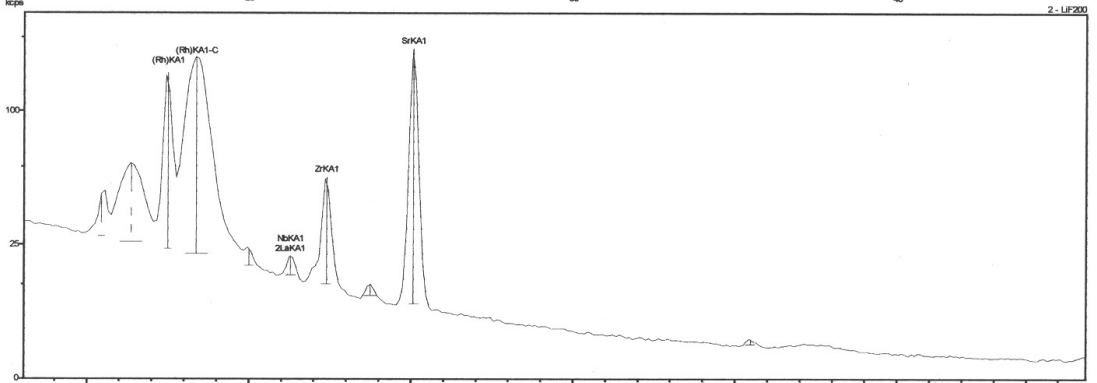
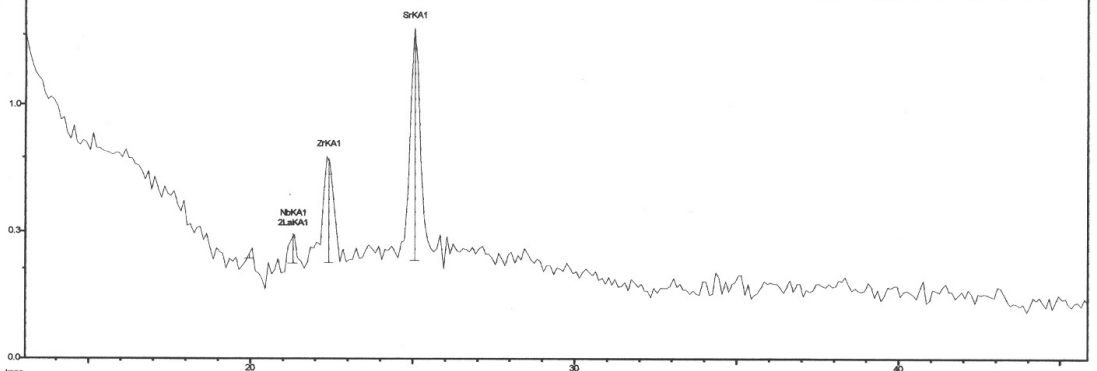
- III.1 Análise da amostra de resíduo da VM-Zn-TM com cristal LiF200 e Ge;
- III.2 Análise da amostra de resíduo da VM-Zn-TM com cristal InSb, PE, PX1, PX3;
- III.3 Análise da amostra de fosfogesso com cristal LiF200 e Ge;
- III.4 Análise da amostra de fosfogesso com cristal InSb, PE, PX1, PX3;
- III.5 Análise da amostra de gesso com cristal LiF200 e Ge;
- III.6 Análise da amostra de gesso com cristal InSb, PE, PX1, PX3.

III.1: Análise da amostra de resíduo da VM-Zn-TM com cristal LiF200 e Ge

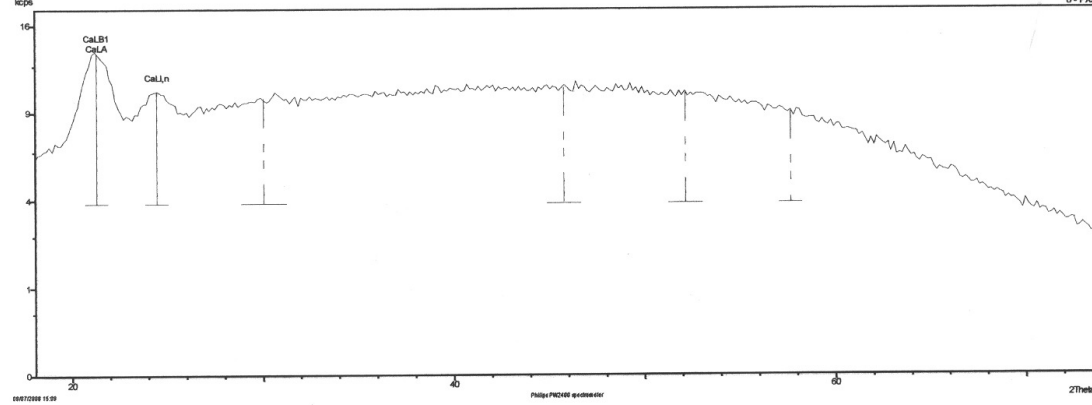
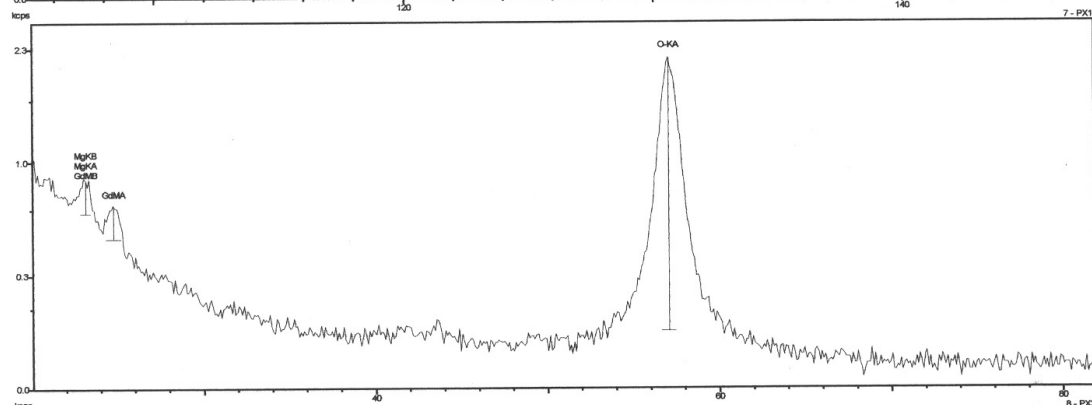
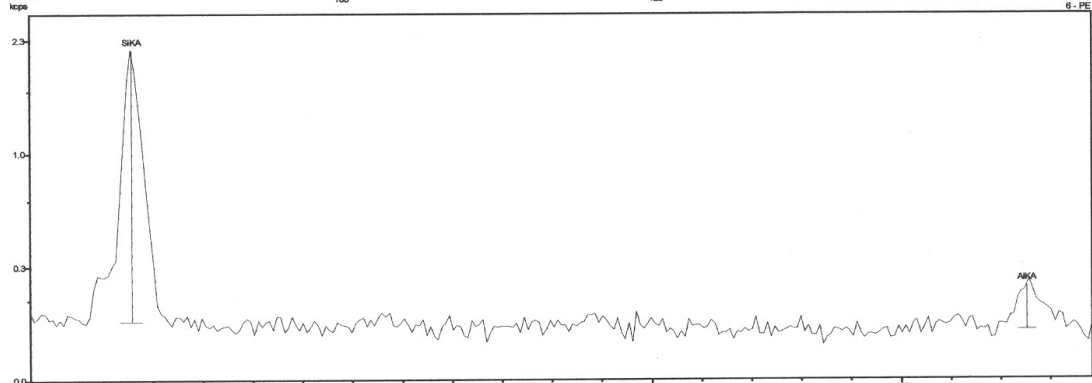
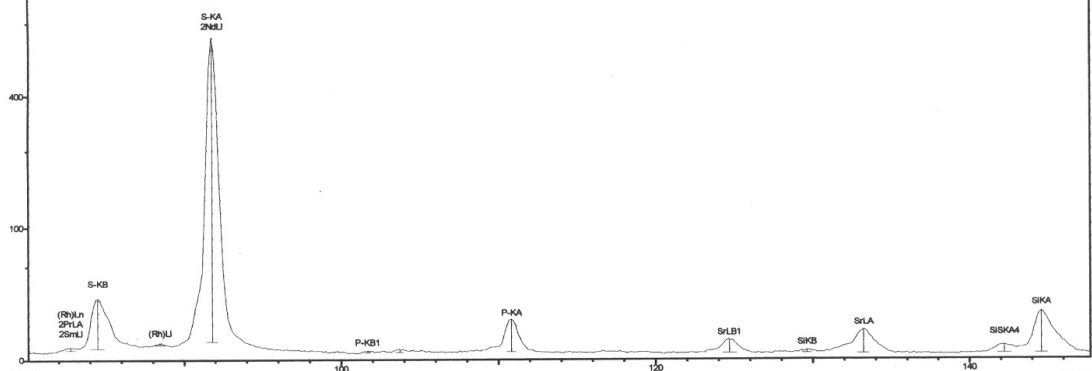


**III.2 Análise da amostra de resíduo da VM-Zn-TM com cristal InSb,
PE, PX1, PX3**

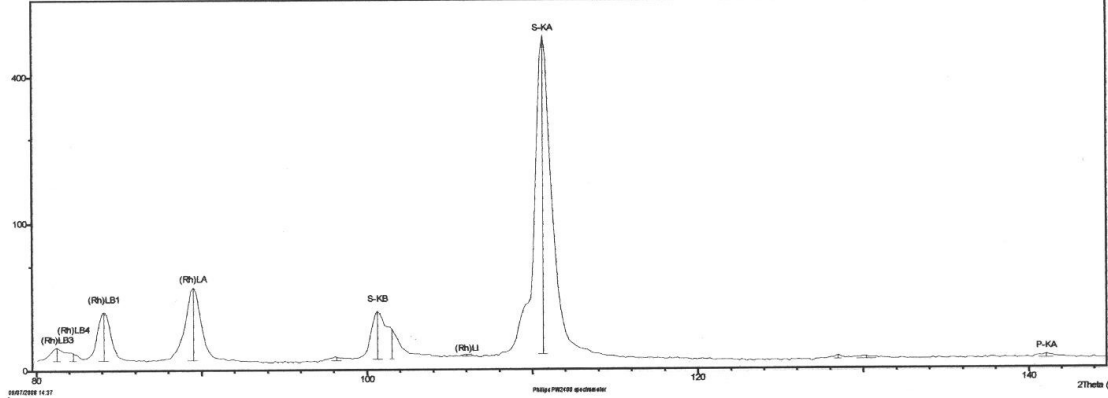
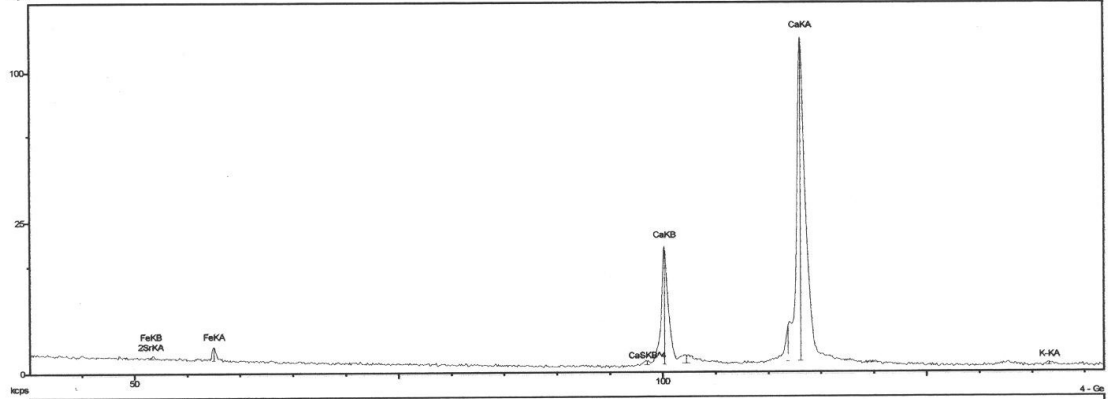
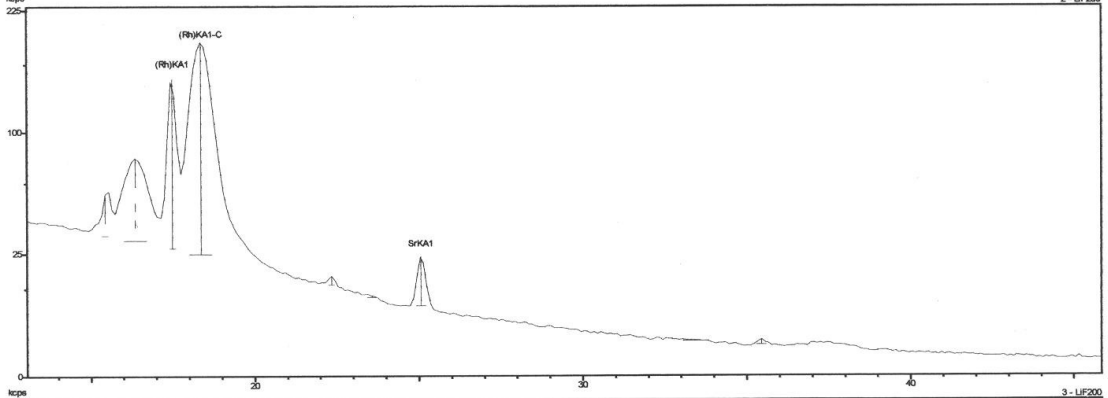
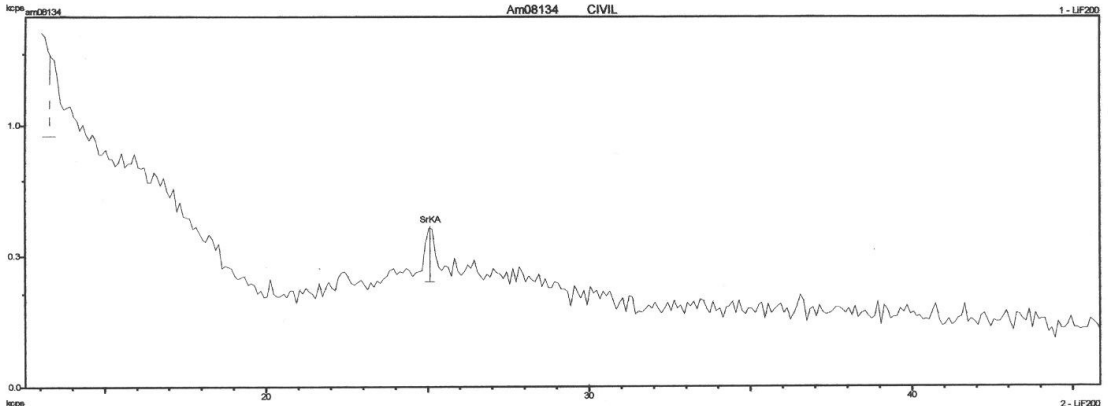
III.3 Análise da amostra de fosfesso com cristal LiF200 e Ge



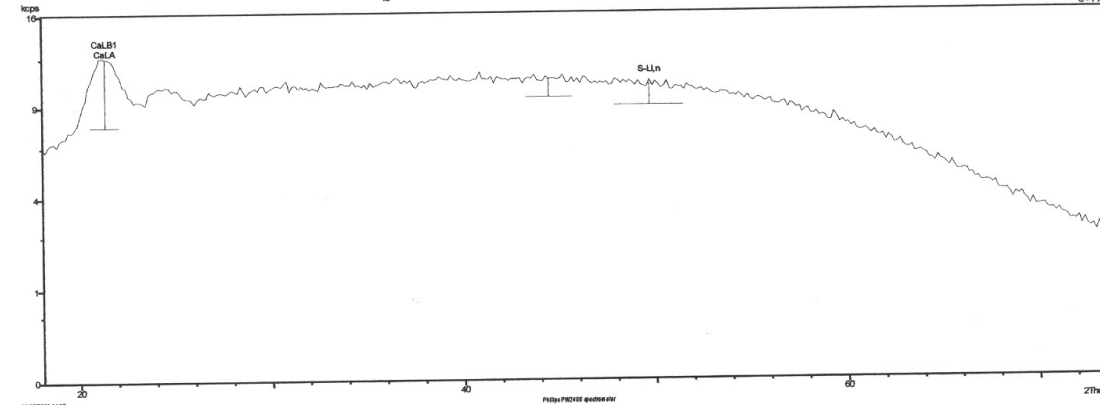
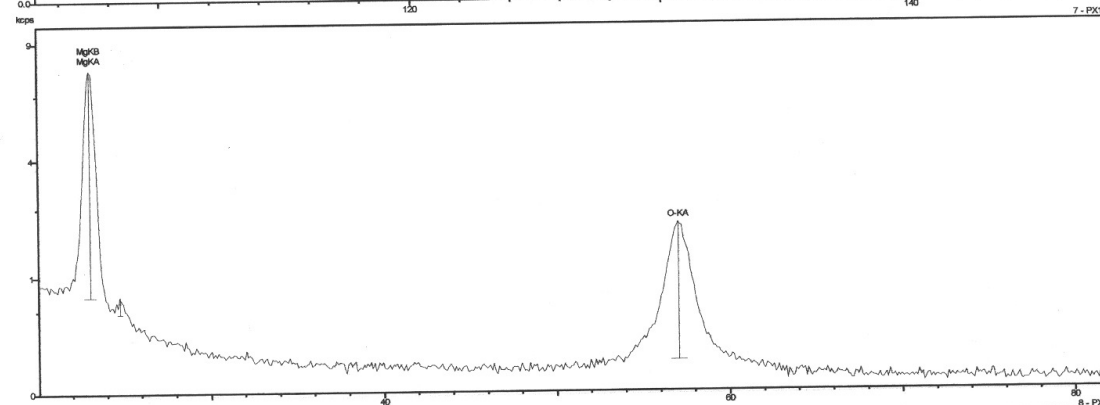
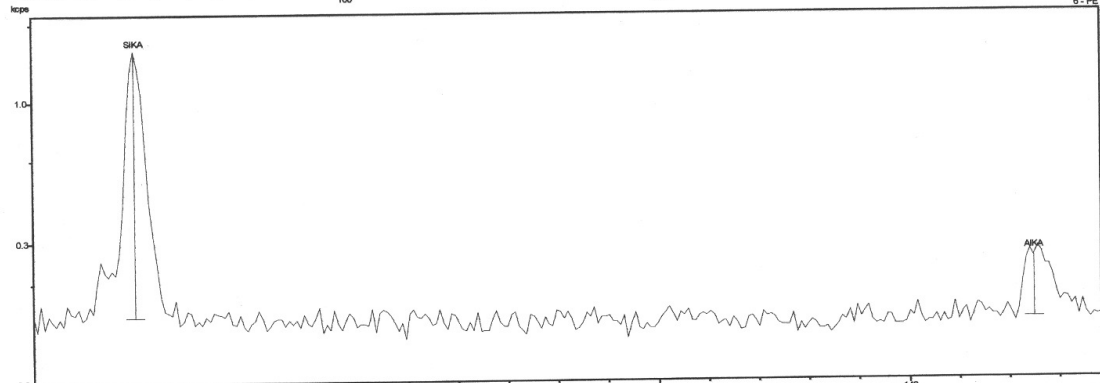
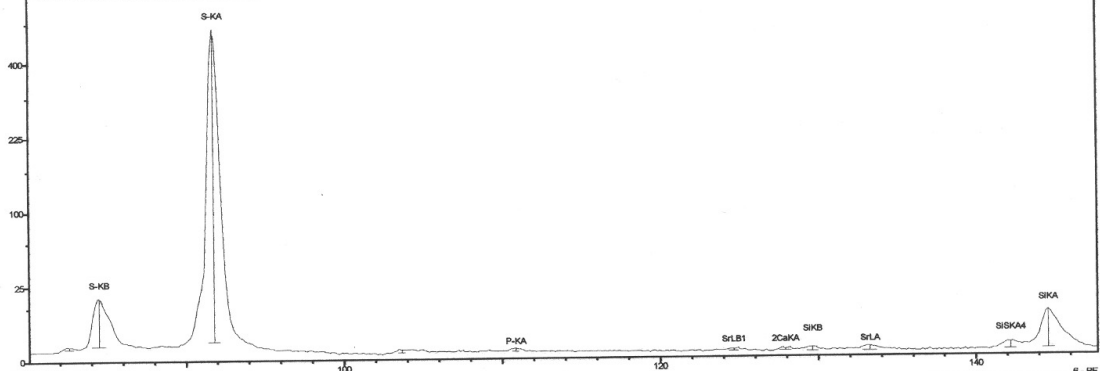
III.4 Análise da amostra de fosfogeno com cristal InSb, PE, PX1, PX3



III.5 Análise da amostra de gesso com cristal LiF200 e Ge



III.6 Análise da amostra de gesso com cristal InSb, PE, PX1, PX3



ANEXO IV

Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET)

- IV.1 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de resíduo da VM-Zn-TM;
- IV.2 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de fosfogesso;
- IV.3 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de gesso;
- IV.4 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de sulfato de cálcio recuperado.

IV.1 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de resíduo da VM-Zn-TM

Analysis

Operator: llda
Sample ID: Residuo
Sample Desc:
Sample weight: 0.8592 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 28.3 min
Cell ID: 5

Date: 2008/12/30

Filename: C:\QCdata\Physisorb\lhm26408.qps
Comment: Residuo
Sample Volume: 0.23411 cc
Outgas Temp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2008/12/30 14:18:10

Report

Operator: C:\QCdata\Physisorb\lhm26408.qps
Residuo

Date: 2/12/2009

Sample Density: 3.67 g/cc

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
6.05288e-02	2.3575	2.1866e+01	2.13093e-01	2.9944	7.2357e+01
9.39851e-02	2.5121	3.3040e+01	2.53694e-01	3.1670	8.5880e+01
1.32163e-01	2.6667	4.5694e+01	3.01487e-01	3.3800	1.0217e+02
1.72174e-01	2.8256	5.8893e+01			

MBET summary

Slope =	332.357
Intercept =	1.722e+00
Correlation coefficient, r =	0.999987
C constant =	193.978
Surface Area =	10.424 m ² /g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
3.01487e-01	3.3800	1.0217e+02	338.8863	10.2764

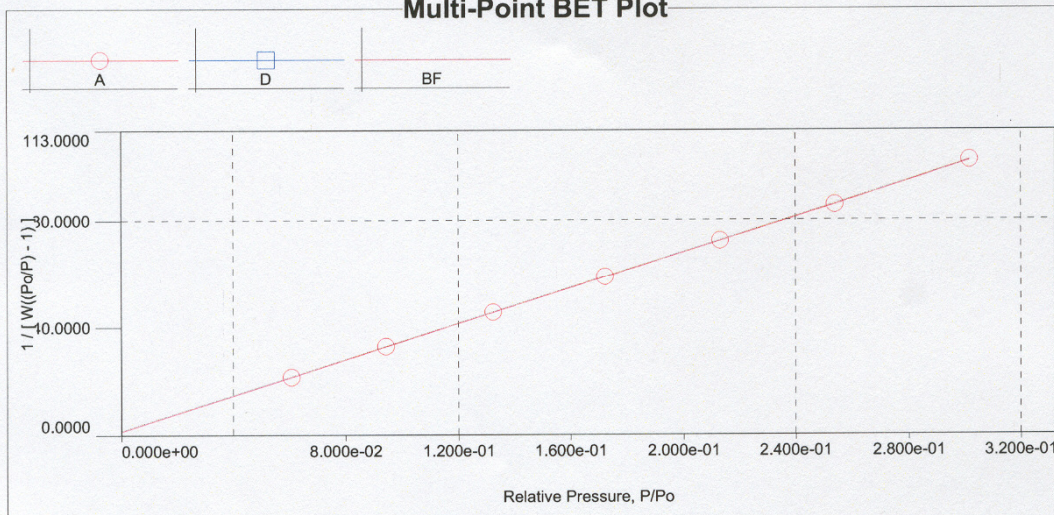
Analysis
Operator:llda
Sample ID: Resíduo

Date:2008/12/30
Filename:

Report
Operator:
C:\QCdata\Physisorb\hm26408.qps

Date:2/12/2009

Multi-Point BET Plot



IV.2 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de fosfocesso

Analysis

Operator:llda
Sample ID: FOSFOGESSO
Sample Desc:
Sample weight: 0.6557 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 31.0 min
Cell ID: 5

Date:2008/12/29

Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm26308.qps
Comment: FOSFOGESSO
Sample Volume: 0.24466 cc
OutgasTemp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2008/12/29 0:00:00

Report

Operator: Date:2/12/2009

Sample Density: 2.68 g/cc

Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
5.86297e-02	2.9425	1.6935e+01	2.16532e-01	3.9392	5.6136e+01
9.24376e-02	3.1759	2.5660e+01	2.54510e-01	4.1829	6.5304e+01
1.30797e-01	3.4118	3.5289e+01	3.01350e-01	4.4945	7.6786e+01
1.70825e-01	3.6535	4.5117e+01			

MBET summary

Slope = 245.665
Intercept = 2.895e+00
Correlation coefficient, r = 0.999946
C constant = 85.844
Surface Area = 14.011 m²/g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
3.01350e-01	4.4945	7.6786e+01	254.8069	13.6673

Analysis

Operator: llda
Sample ID: FOSFOGESSO

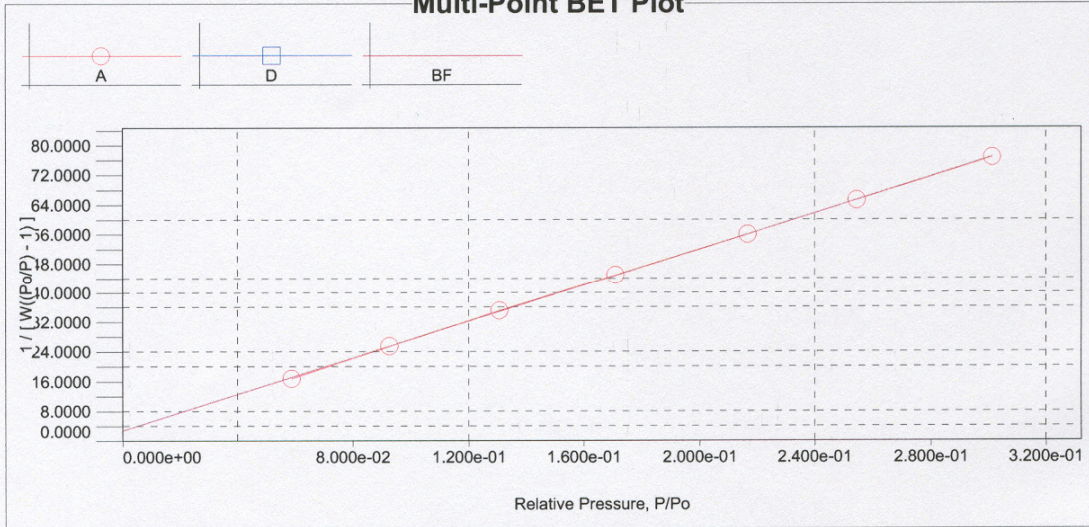
Date: 2008/12/29
Filename:

Report

Operator:
C:\QCdata\Physisorb\hm26308.qps

Date: 2/12/2009

Multi-Point BET Plot



IV.3 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de gesso

Analysis

Operator: llda
Sample ID: hm2809
Sample Desc:
Sample weight: 13.1139 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 46.5 min
Cell ID: 7

Date: 2009/02/16

Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm2809
Comment:
Sample Volume: 3.07117 cc
OutgasTemp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2009/02/16 0:00:00

Report

Operator: Gesso .qps
Date: 2/17/2009
Sample Density: 4.27 g/cc
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Multi-Point BET

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((Po/P) - 1)]
8.87191e-02	0.2994	2.6020e+02	1.70772e-01	0.3367	4.8933e+02
1.29912e-01	0.3229	3.6996e+02	2.14355e-01	0.3514	6.2129e+02

MBET summary

Slope =	2879.689
Intercept =	5.349e-01
Correlation coefficient, r =	0.999584
C constant =	5384.538
Surface Area =	1.209 m ² /g

Single Point Surface Area

Relative Pressure [P/Po]	Volume @ STP [cc/g]	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area [m ² /g]
2.95834e-01	0.3775	8.9045e+02	3009.9538	1.1570

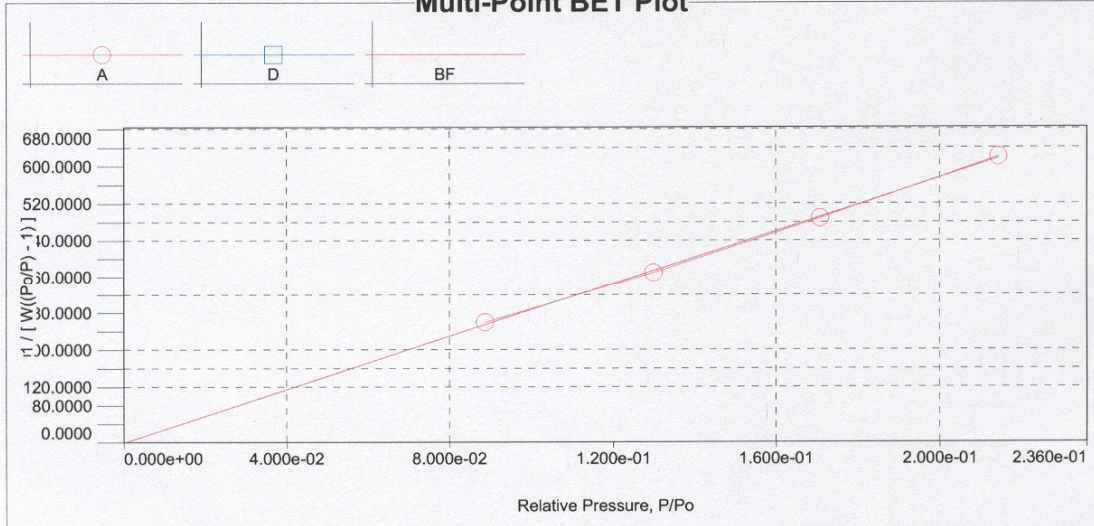
Analysis
Operator:llda
Sample ID: hm2809

Date:2009/02/16
Filename:

Report
Operator:
C:\QCdata\Physisorb\hm2809

Date:2/17/2009
Gesso .qps

Multi-Point BET Plot



IV.4 Análise área superficial por adsorção e dessorção gasosa da amostra de sulfato de cálcio recuperado

Analysis

Operator: lida
Sample ID: hm3009 R
Sample Desc:
Sample weight: 0.1411 g
Outgas Time: 0.0 hrs
Analysis gas: Nitrogen
Press. Tolerance: 0.100/0.100 (ads/des)
Analysis Time: 26.9 min
Cell ID: 8

Date: 2009/02/20

Filename: C:\QCdata\Physisorb\hm3009 R PPT Carolina.qps
Comment:
Sample Volume: 0.0600426 cc
Outgas Temp: 0.0 C
Bath Temp: 77.3 K
Equil time: 60/60 sec (ads/des)
End of run: 2009/02/20 0:00:00

Report

Operator: Date: 2/20/2009
Sample Density: 2.35 g/cc
Equil timeout: 240/240 sec (ads/des)
Instrument: Nova Station A

Data Reduction Parameters

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å²		

Multi-Point BET

Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]	Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((Po/P) - 1)]
[P/Po]	[cc/g]		[P/Po]	[cc/g]	
4.59608e-02	1.3664	2.8209e+01	2.20083e-01	1.8201	1.2405e+02
9.09921e-02	1.4701	5.4482e+01	2.62024e-01	1.8535	1.5327e+02
1.35164e-01	1.6063	7.7849e+01	3.03501e-01	1.9947	1.7479e+02
1.77701e-01	1.7005	1.0168e+02			

MBET summary

Slope =	569.661
Intercept =	1.508e+00
Correlation coefficient, r =	0.999476
C constant =	378.883
Surface Area =	6.097 m²/g

Single Point Surface Area

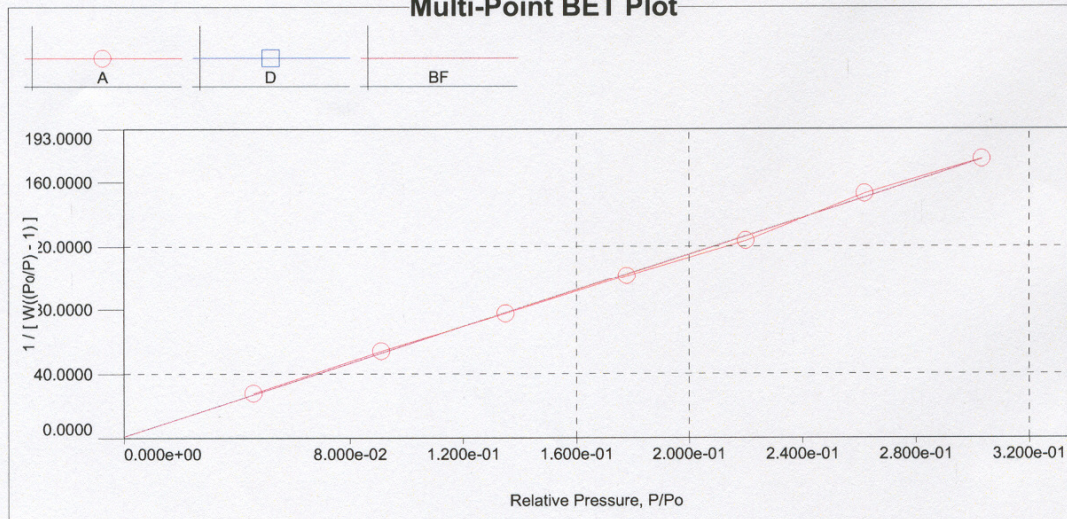
Relative Pressure	Volume @ STP	1 / [W((P/Po) - 1)]	Slope	Surf. Area
[P/Po]	[cc/g]			[m²/g]
3.03501e-01	1.9947	1.7479e+02	575.9127	6.0470

Analysis
Operator: llda
Sample ID: hm3009 R

Date: 2009/02/20
Filename:

Report
Operator:
Date: 2/20/2009
C:\QCdata\Physisorb\hm3009 R PPT Carolina.qps

Multi-Point BET Plot



ANEXO V

Planejamento estatístico, Algoritmo de Yates, Otimização dos resultados

- V.1 Planejamento estatístico e Algoritmo de Yates para o cálcio;
- V.2 Otimização dos resultados para a máxima extração de cálcio (Método do Passo Ascendente);
- V.3 Planejamento estatístico e Algoritmo de Yates para o magnésio;
- V.4 Otimização dos resultados para a máxima extração de magnésio (Método do Passo Ascendente);

V.1 Planejamento estatístico e Algoritmo de Yates para o cálculo

Planejamento estatístico									Algoritmo de Yates									
Experim.	Notaç.	t (min)	T (°C)	ρ (g/0,15l)	[H2SO4] (M)	R1	R2	R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	y-4	DM	Efeito	R1-R2	(R1-R2) ²	Tcal	Significância
1	i	30	Ambiente	5	0,20	14,87	15,40	30,27	59,48	126,37	186,03	390,96	24,44	i	-0,53	0,281	70,9540	-
2	a	60	Ambiente	5	0,20	14,34	14,87	29,21	66,89	59,66	204,93	-0,58	-0,04	a	-0,53	0,281	-0,1053	Não
3	b	30	60±2	5	0,20	17,52	16,72	34,24	30,40	140,66	-3,19	5,54	0,35	b	0,80	0,640	1,0054	Não
4	ab	60	60±2	5	0,20	15,93	16,72	32,65	29,26	64,27	2,61	2,52	0,16	ab	-0,79	0,624	0,4573	Não
5	c	30	Ambiente	10	0,20	7,90	7,40	15,30	70,36	-2,65	6,27	-143,10	-8,94	c	0,50	0,250	-25,9707	Sim
6	ac	60	Ambiente	10	0,20	7,50	7,60	15,10	70,30	-0,54	-0,73	1,36	0,08	ac	-0,10	0,010	0,2468	Não
7	bc	30	60±2	10	0,20	7,40	7,40	14,80	32,47	1,68	-0,67	-9,16	-0,57	bc	0,00	0,000	-1,6624	Sim
8	abc	60	60±2	10	0,20	7,23	7,23	14,46	31,80	0,93	3,19	1,34	0,08	abc	0,00	0,000	0,2432	Não
9	d	30	Ambiente	5	0,40	16,72	18,32	35,04	-1,06	7,41	-66,71	18,90	1,18	d	-1,60	2,560	3,4301	Sim
10	ad	60	Ambiente	5	0,40	17,00	18,32	35,32	-1,59	-1,14	-76,39	5,80	0,36	ad	-1,32	1,742	1,0526	Não
11	bd	30	60±2	5	0,40	14,81	19,64	34,45	-0,20	-0,06	2,11	-7,00	-0,44	bd	-4,83	23,329	-1,2704	Sim
12	abd	60	60±2	5	0,40	17,80	18,05	35,85	-0,34	-0,67	-0,75	3,86	0,24	abd	-0,25	0,063	0,7005	Não
13	cd	30	Ambiente	10	0,40	8,20	8,32	16,52	0,28	-0,53	-8,55	-9,68	-0,61	cd	-0,12	0,014	-1,7568	Sim
14	acd	60	Ambiente	10	0,40	8,05	7,90	15,95	1,40	-0,14	-0,61	-2,86	-0,18	acd	0,15	0,023	-0,5191	Não
15	bcd	30	60±2	10	0,40	7,25	7,90	15,15	-0,57	1,12	0,39	7,94	0,50	bcd	-0,65	0,423	1,4410	Sim
16	abcd	60	60±2	10	0,40	8,20	8,45	16,65	1,50	2,07	0,95	0,56	0,04	abcd	-0,25	0,063	0,1016	Não

σ EXP	EPMi = EPMs	EPDM	Ttab
0,9731	0,2433	0,3440	1,0710

V.2 Otimização dos resultados para a máxima extração de cálcio (Método do Passo Ascendente)

Otimização dos resultados						
Variável	Efeito	Resposta	DM	Variação	Passo	Interf. na resp.
S/L	c	R -	-8,944	-19,980	0,600	-5,366
tempo (min)	a	R -	-0,036	-0,073	0,002	0,000
Temperatura (°C)	b	R +	0,346	0,813	0,023	0,008
[H2SO4]	d	R +	1,181	0,016	0,079	0,094

$$DM_i/2 = 12,22$$

$$\text{Interferência na resposta} = 5,5$$

Máxima Extração de Ca					
Projeto de Resposta	A (30-60)	B (60-25)	C (66,66-33,33)	D (0,4-0,2)	Exp.
12,0	45,00	43,00	49,95	0,30	1
17,5	44,93	43,81	29,97	0,32	2
23,0	44,85	44,63	9,99	0,33	3

V.3 Planejamento estatístico e Algoritmo de Yates para o magnésio

Planejamento estatístico								Algoritmo de Yates										
Experim.	Notaç.	t (min)	T (°C)	ρ (g/0,15l)	[H ₂ SO ₄] (M)	R1	R2	R1+R2	Y-1	Y-2	Y-3	y-4	DM	Efeito	R1-R2	(R1-R2) ²	Tcal	Significância
1	i	30	Ambiente	5	0,20	68,6	64,9	133,5	268,6	568,4	1050,0	2176,9	136,1	i	3,8	14,3	206,8	-
2	a	60	Ambiente	5	0,20	67,6	67,6	135,1	299,7	481,6	1126,9	9,3	0,6	a	0,0	0,0	0,9	Não
3	b	30	60±2	5	0,20	72,4	74,6	147,0	217,2	563,5	17,0	122,8	7,7	b	-2,2	4,7	11,7	Sim
4	ab	60	60±2	5	0,20	73,2	79,5	152,7	264,5	563,4	-7,7	19,6	1,2	ab	-6,2	38,6	1,9	Sim
5	c	30	Ambiente	10	0,20	53,9	52,7	106,6	273,0	7,3	78,4	-86,9	-5,4	c	1,2	1,5	-8,3	Sim
6	ac	60	Ambiente	10	0,20	54,7	55,8	110,5	290,5	9,7	44,5	-24,2	-1,5	ac	-1,1	1,2	-2,3	Sim
7	bc	30	60±2	10	0,20	63,1	66,2	129,3	268,2	9,5	5,9	25,5	1,6	bc	-3,1	9,7	2,4	Sim
8	abc	60	60±2	10	0,20	67,4	67,7	135,1	295,1	-17,2	13,6	-18,2	-1,1	abc	-0,3	0,1	-1,7	Sim
9	d	30	Ambiente	5	0,40	67,6	70,3	137,8	1,6	31,1	-86,8	76,9	4,8	d	-2,7	7,3	7,3	Sim
10	ad	60	Ambiente	5	0,40	66,8	68,4	135,1	5,7	47,3	-0,1	-24,7	-1,5	ad	-1,6	2,6	-2,3	Sim
11	bd	30	60±2	5	0,40	69,5	69,7	139,2	3,9	17,6	2,4	-33,9	-2,1	bd	-0,3	0,1	-3,2	Sim
12	abd	60	60±2	5	0,40	73,8	77,6	151,4	5,8	26,9	-26,6	7,7	0,5	abd	-3,8	14,3	0,7	Não
13	cd	30	Ambiente	10	0,40	68,4	69,7	138,1	-2,7	4,1	16,2	86,6	5,4	cd	-1,4	1,8	8,2	Sim
14	acd	60	Ambiente	10	0,40	64,3	65,8	130,1	12,2	1,9	9,3	-29,1	-1,8	acd	-1,5	2,2	-2,8	Sim
15	bcd	30	60±2	10	0,40	74,3	77,8	152,2	-8,0	14,9	-2,2	-6,9	-0,4	bcd	-3,5	12,3	-0,7	Não
16	abcd	60	60±2	10	0,40	71,6	71,4	143,0	-9,2	-1,2	-16,1	-13,9	-0,9	abcd	0,3	0,1	-1,3	Sim

σ EXP	EPMi = EPMs	EPDM	Ttab
1,8607	0,4652	0,6579	1,071

V.4: Otimização dos resultados para a máxima extração de magnésio (Método do Passo Ascendente)

Otimização dos resultados						
Variável	Efeito	Resposta	DM	Varição	Passo	Interf. na resp.
Temperatura (°C)	b	R +	7,6774	1,0000	0,028571	0,2194
tempo (min)	a	R +	0,5828	0,0651	0,0022	0,0013
S/L	c	R -	-5,4307	-0,6730	0,020211	0,1098
[H2SO4]	d	R +	4,8057	0,0036	0,017885	0,0859

$$DMi/2 = 68,03$$

$$\text{Interferência na resposta} = 0,5224$$

Máxima Lixiviação de Mg					
Proj de Resposta	A (30-60)	B (60-25)	C (66,66-33,33)	D (0,4-0,2)	Exp.
68,00	45,0000	43,0000	50,0000	0,3000	1
68,50	45,0651	43,0651	49,3300	0,3036	2
69,00	45,1302	43,1302	48,6600	0,3072	3
69,50	45,1953	43,1953	47,9900	0,3108	4
70,00	45,2604	43,2604	47,3200	0,3144	5
70,50	45,3255	43,3255	46,6500	0,3180	6
71,00	45,3906	43,3906	45,9800	0,3216	7
71,50	45,4557	43,4557	45,3100	0,3252	8
72,00	45,5208	43,5208	44,6400	0,3288	9
72,50	45,5859	43,5859	43,9700	0,3324	10
73,00	45,6510	43,6510	43,3000	0,3360	11
73,50	45,7161	43,7161	42,6300	0,3396	12
74,00	45,7812	43,7812	41,9600	0,3432	13
74,50	45,8463	43,8463	41,2900	0,3468	14
75,00	45,9114	43,9114	40,6200	0,3504	15
75,50	45,9765	43,9765	39,9500	0,3540	16
76,00	46,0416	44,0416	39,2800	0,3576	17
76,50	46,1067	44,1067	38,6100	0,3612	18
77,00	46,1718	44,1718	37,9400	0,3648	19
77,50	46,2369	44,2369	37,2700	0,3684	20
78,00	46,3020	44,3020	36,6000	0,3720	21
78,50	46,3671	44,3671	35,9300	0,3756	22
79,00	46,4322	44,4322	35,2600	0,3792	23
79,50	46,4973	44,4973	34,5900	0,3828	24
80,00	46,5624	44,5624	33,9200	0,3864	25
80,50	46,6275	44,6275	33,2500	0,3900	26
81,00	46,6926	44,6926	32,5800	0,3936	27
81,50	46,7577	44,7577	31,9100	0,3972	28
82,00	46,8228	44,8228	31,2400	0,4008	29
82,50	46,8879	44,8879	30,5700	0,4044	30
83,00	46,9530	44,9530	29,9000	0,4080	31
83,50	47,0181	45,0181	29,2300	0,4116	32
84,00	47,0832	45,0832	28,5600	0,4152	33
84,50	47,1483	45,1483	27,8900	0,4188	34

85,00	47,2134	45,2134	27,2200	0,4224	35
85,50	47,2785	45,2785	26,5500	0,4260	36
86,00	47,3436	45,3436	25,8800	0,4296	37
86,50	47,4087	45,4087	25,2100	0,4332	38
87,00	47,4738	45,4738	24,5400	0,4368	39
87,50	47,5389	45,5389	23,8700	0,4404	40
88,00	47,6040	45,6040	23,2000	0,4440	41
88,50	47,6691	45,6691	22,5300	0,4476	42
89,00	47,7342	45,7342	21,8600	0,4512	43
89,50	47,7993	45,7993	21,1900	0,4548	44
90,00	47,8644	45,8644	20,5200	0,4584	45
90,50	47,9295	45,9295	19,8500	0,4620	46
91,00	47,9946	45,9946	19,1800	0,4656	47
91,50	48,0597	46,0597	18,5100	0,4692	48
92,00	48,1248	46,1248	17,8400	0,4728	49
92,50	48,1899	46,1899	17,1700	0,4764	50
93,00	48,2550	46,2550	16,5000	0,4800	51
93,50	48,3201	46,3201	15,8300	0,4836	52
94,00	48,3852	46,3852	15,1600	0,4872	53
94,50	48,4503	46,4503	14,4900	0,4908	54
95,00	48,5154	46,5154	13,8200	0,4944	55
95,50	48,5805	46,5805	13,1500	0,4980	56
96,00	48,6456	46,6456	12,4800	0,5016	57
96,50	48,7107	46,7107	11,8100	0,5052	58
97,00	48,7758	46,7758	11,1400	0,5088	59
97,50	48,8409	46,8409	10,4700	0,5124	60
98,00	48,9060	46,9060	9,8000	0,5160	61
98,50	48,9711	46,9711	9,1300	0,5196	62
99,00	49,0362	47,0362	8,4600	0,5232	63
99,50	49,1013	47,1013	7,7900	0,5268	64
100,00	49,1664	47,1664	7,1200	0,5304	65