

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

Dissertação de Mestrado

**"REDUÇÃO DAS PERDAS DE ZINCO ASSOCIADAS  
AOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO LICOR POR  
CEMENTAÇÃO E DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS  
GERADOS DA VOTORANTIM METAIS"**

Autora: Fernanda Diamantino Feijó  
Orientadora: Prof<sup>a</sup> Virgínia S. T. Ciminelli

Março/2007

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

Fernanda Diamantino Feijó

"REDUÇÃO DAS PERDAS DE ZINCO ASSOCIADAS AOS PROCESSOS DE PURIFICAÇÃO DO  
LICOR POR CEMENTAÇÃO E DE TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CEMENTAÇÃO  
GERADOS DA VOTORANTIM METAIS"

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

Área de concentração: Hidrometalurgia  
Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Virgínia S. T. Ciminelli

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
2007

## DEDICATÓRIA

A Deus e ao Universo, por me permitirem prosseguir com força e sabedoria,  
Aos meus pais, Lourdes, Fernando e Valdir, pelo amor e educação,  
À querida Vaninha, pelo grande apoio e incentivo constantes,  
Ao meu amor, Ailton, pelo apoio e compreensão.

**“Só existe saber na invenção, na reinvenção, na busca inquieta, impaciente,  
permanente, que os homens fazem no mundo, com o mundo e com os outros”**

*Paulo Freire*

## AGRADECIMENTOS

A autora agradece a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na preparação deste trabalho e, em particular:

À Votorantim Metais, por ter acreditado no trabalho através do Convênio com a UFMG e ainda por disponibilizar todos os recursos necessários para o desenvolvimento dos trabalhos. Em particular, ao Antônio Eymard, Walter Magalhães (grande idealizador), Eugênio Hermont, Antônio Carlos Santos, Adelson Souza, Daniel Dayrell, Maria José Dias, Carlos Roberto, Jerônimo Nunes e equipe do Projeto Seis Sigma.

Aos amigos e colegas de trabalho da Votorantim Metais, José Antônio Magalhães e Ângelo Martins, que não mediram esforços para desenvolvermos os trabalhos e contribuíram intensamente com sua enorme experiência, assim como na execução dos ensaios e discussão dos resultados. Meus eternos agradecimentos por todo apoio e pela equipe que formamos.

À estimada Professora Virgínia Ciminelli, orientadora desta dissertação, por contribuir intensamente em meu aprendizado, na concretização dos objetivos propostos e na qualidade do trabalho.

À Companhia Vale do Rio Doce, em especial, a Cristina Valadares, Geraldo Maia, Eliomar Ferreira pelo apoio na concretização deste trabalho e no incentivo à capacitação de seus funcionários. À Ângela Avelar, meus agradecimentos pela contribuição na discussão dos resultados.

Aos colegas e professores do curso de pós-graduação e colaboradores do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Minas, pelo apoio, contribuição e aprendizado, em especial à Christina Salvador, ao Fernando Pantuzzu, à Andréia Bicalho e à Ilda de Sousa.

Ao Professor Osseo-Asare (Department of Materials Science and Engineering, Pennsylvania University) e ao consultor Sunil Jayasekera (SJ Mets Consultants Pty Ltd) pelos grandes ensinamentos.

Aos caros e prezados professores Versiane Leão e Carlos Morais e novamente ao Adelson Souza, pela pronta disponibilidade nas discussões e na contribuição deste trabalho, enquanto avaliadores e detentores de sólidos conhecimentos.

À minha família e ao meu amor, Ailton, pelo apoio e compreensão diante das ausências que se fizeram necessárias.

A Deus e à minha querida Vaninha: sem você, definitivamente eu não teria chegado até aqui. Obrigada por me incentivar nesta jornada. Meus agradecimentos eternos.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1	Zinco: aplicações e mineralogia .....	3
1.2	Metalurgia do zinco: tecnologias atuais de produção .....	5
1.3	O processo hidrometalúrgico Ustulação-Lixiviação-Eletrorrecuperação (RLE).....	7
1.4	Processo “Integrado Silicato-Sulfeto” VM-Zn-Três Marias .....	16
1.4.1	Circuito Sulfeto.....	18
1.4.2	Circuito Silicato .....	18
1.4.3	Circuito integrado .....	20
1.5	Referências bibliográficas.....	24
1.6	Bibliografia consultada .....	26
<b>2</b>	<b>REDUÇÃO DO CONSUMO DE ZINCO NA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO LICOR PRODUZIDO NA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS SULFETADOS E SILICATADOS .....</b>	<b>28</b>
2.1	Introdução .....	28
2.2	Revisão da literatura .....	32
2.2.1	Mecanismos de remoção de cobalto .....	35
2.3	Materiais e métodos .....	41
2.3.1	Materiais .....	41
2.3.2	Caracterização das amostras .....	42
2.3.3	Avaliação do efeito da granulometria do pó de zinco na purificação do licor .....	44
2.4	Resultados .....	45
2.4.1	Caracterização das amostras .....	45
2.4.2	Avaliação do efeito da granulometria do pó de zinco na purificação do licor .....	52
2.5	Conclusões .....	61
2.6	Referências bibliográficas.....	63
2.7	Bibliografia consultada .....	66

<b>3</b>	<b>REDUÇÃO DOS RESÍDUOS DE CEMENTAÇÃO GERADOS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA SEIS SIGMA .....</b>	<b>67</b>
3.1	Introdução .....	67
3.2	Abordagem Seis Sigma.....	70
3.2.1	Conceituação.....	70
3.2.2	Parâmetros utilizados no “Seis Sigma” .....	71
3.3	Metodologia.....	76
3.4	Resultados.....	81
3.5	Conclusões.....	93
3.6	Referências bibliográficas.....	95
<b>4</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>96</b>
	<b>ANEXO I: TÉCNICAS DE REMOÇÃO DE Co</b>	
	<b>ANEXO II: EFEITOS DAS IMPUREZAS NA ELETRÓLISE</b>	
	<b>ANEXO III: MÉTODOS ANALÍTICOS</b>	
	<b>ANEXO IV: CARACTERIZAÇÃO POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X</b>	
	<b>ANEXO V: CURVAS E TABELAS DE CEMENTAÇÃO</b>	
	<b>ANEXO VI: PROJETO SEIS SIGMA</b>	

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1: Fluxograma simplificado do processo eletrolítico típico para produção de zinco, com destaque para as principais etapas. ....	8
Figura 1.2: Etapas do processo de produção de zinco eletrolítico da VM-Zn-TM, com destaque para as etapas de purificação do licor e tratamento dos resíduos de cementação.....	17
Figura 2.1: Fluxograma esquemático do processo de purificação e tratamento dos resíduos de cementação da VM-Zn-TM, com destaque para as etapas em estudo.....	31
Figura 2.2: Diagrama Eh-pH do sistema Co-Sb-H <sub>2</sub> O a 25°C (atividade=1) .....	39
Figura 2.3: Diagrama Eh-pH para o sistema M-Sb-H <sub>2</sub> O [Cu]=[Ni]=[Co]=10 <sup>-5</sup> M, [Zn]=1M.....	40
Figura 2.4: Curva de caracterização para a distribuição granulométrica do pó de zinco produzido pela VM Zn TM e utilizado nos ensaios. ....	46
Figura 2.5: Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios-X no resíduo de 1ª purificação lavado em água.....	49
Figura 2.6: Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios-X no resíduo CuCo lavado em água. ....	49
Figura 2.7: Análise de uma partícula do resíduo CuCo lavado em água e seu respectivo espectro de EDS e mapeamento por raios-X : Zn, Cu, Cd e Co. ....	51
Figura 2.8: Influência da granulometria -300µm +150µm do pó de zinco na remoção do cobalto e do cádmio em função do tempo, em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> (3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb, 75-80°C, pH 3,5-4,0, 1,6 mg/L Sb).....	53
Figura 2.9: Efeito da granulometria do pó de zinco e do tempo de reação na cementação (a) do cobalto e (b) do cádmio em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> (3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb 75-80°C, pH 3,5-4,0). “Top size” pó de zinco: - 300µm.....	56

Figura 2.10: Perfil de cementação das impurezas contidas em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> em função do tempo de reação e da adição de pó de zinco (a) granulometria – 300µm + 150µm; (b) granulometria de – 45µm a pH 3,5-4,0; 75-80°C. Composição do eletrólito: 3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb.....	57
Figura 2.11: Ordem da reação para a cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> em função da adição de pó de zinco: 1ª ordem para a granulometria –300µm + 150µm. ....	58
Figura 3. 1: Esquema do processo industrial de “Tratamento dos resíduos de cementação” da VM-Zn-TM. ....	68
Figura 3. 2: Curvas de distribuição normal para : (a) variabilidade do processo igual à tolerância de projeto (especificação); (b) variabilidade do processo é igual a 50% da tolerância de projeto (meta do seis sigma). ....	73
Figura 3. 3: Representação do controle estatístico de processo para um processo 6σ. ....	75
Figura 3. 4: “Boxplot”, mostrando a dispersão do percentual de zinco analisado nos resíduos de CuCo. Correspondente à média de três análises semanais.....	81
Figura 3. 5: Carta de controle para o zinco contido nos R-CuCo, em 2004, gerado no processo de tratamento de resíduos de cementação da usina VM-Zn-TM. ....	82
Figura 3.6: Estudo de capacidade de processo para o indicador “perda de zinco contido nos resíduos de cementação/zinco alimentado na usina” (analisado semanalmente para os resíduos produzidos de R-CuCo e R-Cd em jan-ago/2004. ....	83
Figura 3. 7: Curvas de lixiviação do resíduo RPP em função do tempo de lixiviação indicando: (a) concentração de Zn e	

de Co na solução; (b) percentual de lixiviação de Zn e Co (pH 3,0-3,5 , 75-80°C) .....	86
Figura 3. 8: Indicador de projeto “perda de zinco contido nos resíduos de cementação (CuCo e Cd )/Zn alimentado na usina” após implantação do DOE otimizado no processo de lixiviação RPP (pH 3,0-3,5, 75-80 °C, 2 horas). Período de coleta: 18/01/2005 a 01/02/2005, turnos de 8 horas.....	91
Figura 3. 9: Análise de capacidade de processo para o indicador de projeto “perda de zinco contido nos resíduos de cementação (R-CuCo e R-Cd )/Zn alimentado na usina” a partir dos resultados obtidos em usina com a implantação do processo otimizado.....	92

## LISTA DE TABELAS

Tabela I. 1: Composição típica do licor da lixiviação neutra. ....	10
Tabela I. 2: Composição típica da solução purificada. ....	12
Tabela I. 3: Tecnologias de purificação de cobalto adotadas em usinas produtoras de zinco. ....	14
Tabela I. 4: Parâmetros típicos de operação da eletrorrecuperação. ....	16
Tabela I. 5: Comparativo da composição típica dos concentrados silicatado e sulfetado. ....	19
Tabela I. 6: Composição típica média do licor da lixiviação neutra. ....	21
Tabela I. 7: 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. ....	22
Tabela I. 8: Composição de resíduos de cementação da usina VM-Zn-TM. ....	23
Tabela II. 1: Série de potenciais eletroquímicos a 25°C e concentração 1mol/L. ....	32
Tabela II. 2: Técnicas utilizadas para análise química quantitativa das amostras. ....	42
Tabela II. 3: Composição da solução industrial da usina Votorantim Metais Zinco. ....	44
Tabela II. 4: Teores de impurezas no pó de zinco da VM-Zn-TM. ....	45
Tabela II. 5: Composição química dos resíduos de cementação lavados em água quente. ....	47
Tabela II. 6: Avaliação da cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> , utilizando pó de Zn -300µm +150µm. ....	54
Tabela II. 7: Redução da concentração das impurezas em eletrólito de ZnSO <sub>4</sub> em função da adição de pó de Zn na granulometria -300µm +150µm. ....	54
Tabela II. 8: Resumo das concentrações atingidas pela adição de pó de Zn em diferentes granulometrias, comparadas à especificação atual do processo. ....	60

Tabela III. 1: Composição típica dos resíduos na etapa de tratamento de resíduos de cementação da VM-Zn-TM. ....	69
Tabela III. 2:Tabela de conversão entre PPM e Seis Sigma. ....	72
Tabela III. 3: Levantamento da geração de resíduos de cementação (base seca).....	78
Tabela III. 4: Condições escolhidas para a lixiviação do RPP. ....	79
Tabela III. 5: Fatores e interações significativas na perda de zinco nos resíduos obtidos pela análise do DOE.....	84
Tabela III. 6: Níveis de melhores respostas para a recuperação de Zn do resíduo R-CuCo e a concentração Co na solução, obtidos no DOE. ....	85
Tabela III. 7: Composição esperada para a solução e o resíduo nas condições ótimas adotadas com o DOE (pH 3,0-3,5 e 75-80°C). ....	87
Tabela III. 8: Comparativo da geração de resíduos, teor de Zn do processo e Zn contido nos resíduos, antes e após a otimização com a metodologia Seis Sigma. ....	91
Tabela III. 9: Indicadores obtidos com a otimização do processo. ....	93

## LISTA DE NOTAÇÕES

- AA: Espectrometria de absorção atômica - atomização eletrotérmica
- Cp: índice de capacidade do processo, sujeito a causas comuns de variabilidade
- DOE: Planejamento de experimentos (do inglês “*Design of experiments*”)
- DRX: Difractometria de raios-X
- EDS: Espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (do inglês “*energy dispersive spectrometer*”)
- ICP-OES: Espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado
- LC: Linha Central
- LIC: Limite Inferior de Controle
- LIE: Limite inferior de Especificação
- LME: Bolsa de Metais de Londres (do inglês “*London Metal Exchange*”)
- LSC: Limite Superior de Controle
- LSE: Limite superior de especificação
- MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura
- MMA: Mineração Morro Agudo
- MZP: Processo Zincex modificado (do inglês “*Modified Zincex Process*”)
- PAT: tartarato de potássio e antimônio
- PLS: licor rico (do inglês “*Pregnant leach solutions*”)
- Pp: índice de capacidade do processo, sujeito a causas comuns e especiais de variabilidade
- ppm: partes por milhão
- PT: percentual de tolerância
- RLE: Processo “Ustulação-Lixiviação-Eletrólise” (do inglês “*Roast-leaching electrowinnig*”)
- R-Cd: resíduo designado como Cd, proveniente do tratamento dos cimentos
- R-CuCo: resíduo designado como CuCo, proveniente do tratamento dos cimentos
- RPP: resíduo da 1ª purificação
- SHG: zinco com elevado grau de pureza, >99,995% Zn (do inglês “*Special High Grade*”)
- SNCp: Solução neutra concentrada após a purificação

SQC: Controle estatístico de qualidade

SX: Extração por solventes

ZDL: Processo “Lixiviação Direta Atmosférica” (do inglês “*Zinc Direct Leaching*”)

VM: Votorantim Metais

VM-Zn-TM: Votorantim Metais negócio Zinco unidade Três Marias

ZPL: Processo “Lixiviação Sob Pressão” (do inglês “*Zinc Pressure Leaching*”)

## RESUMO

O presente trabalho visa estudar a redução das perdas de zinco associadas às etapas de processo de “purificação do licor via cementação” e de “tratamento dos resíduos de cementação”, da usina da Votorantim Metais Zinco, em Três Marias. Os resíduos gerados, da ordem 300t/mês implicam em uma redução de recuperação global da usina em aproximadamente 0,50-0,60% de zinco. Além das perdas, a geração desses resíduos resulta em importante passivo ambiental, e de custos significativos decorrentes de armazenamento. O presente trabalho compreendeu duas etapas. Na primeira, buscou-se avaliar a etapa de purificação do licor, de forma a se reduzir o consumo de zinco metálico na cementação. Na segunda, buscou-se uma otimização do processo atual de “tratamento dos resíduos de cementação”, utilizando a metodologia Seis Sigma. Os estudos cinéticos mostraram que a partir do ajuste da granulometria de pó de zinco, utilizado na etapa de purificação, é possível se alcançar o nível de impurezas exigido em um tempo de residência de aproximadamente 90 min. Essas condições possibilitam a eliminação da “2ª etapa de purificação do licor”, com uma redução potencial de 23t Zn/mês, equivalente a 8,4% no consumo específico de pó de zinco da usina. Os resultados da caracterização detalhada dos cimentos da purificação apontam ainda para possíveis melhorias de processo, de forma a evitar o consumo excessivo de Zn metálico através de reações paralelas e de favorecer a reação de cementação do Cu. A otimização do processo de “tratamento dos resíduos de cementação” foi alcançada com a aplicação da metodologia Seis Sigma, através de rigorosos controles identificados no planejamento estatístico de experimentos. Foi possível reduzir sensivelmente a variabilidade do processo, assim como a perda associada de zinco contido (em relação ao zinco alimentado na usina) de 0,48% para  $0,102 \pm 0,026\%$ . Na escala sigma, o processo atingiu um desempenho em nível de classe mundial, passando de 0,24 para 7 sigma. A recuperação de zinco dos resíduos foi de 68t Zn/mês, contribuindo com um aumento de 0,37% da recuperação global da usina e uma redução da quantidade de resíduos de 62%. A redução de 91t Zn/mês, nas duas etapas, equivale a uma receita de US\$ 496 mil/ano com a economia do pó de Zn e uma redução de custos de US\$ 781 mil/ano, com a redução do consumo de concentrado sulfetado importado.

## ABSTRACT

The present work aims at reducing the losses of zinc associated to the processes of "purification of the zinc sulfate solution by cementation" and "treatment of the cementation residues", in the Três Marias plant of the Votorantim Metals Zinc, MG. The generation of the residues, approximately 300t/month imply in a reduction of the overall zinc recovery of the plant in 0,50-0,60%. In addition to these losses, the generation of the cementation residues results in important environmental liabilities, and in significant disposal costs. The present work involved two stages of investigation. The first one focused on the reduction zinc consumption in the "purification of the zinc sulfate solution by cementation". The second one aimed the optimization of the current "treatment of the cementation residues", using the methodology Six Sigma. The kinetic studies showed that is possible to reach the required level of impurities within a residence time of 90 minutes with the adjustment of the particle size of zinc dust used in the stage of purification. These conditions allow the elimination of the "2<sup>nd</sup> stage of purification of the liquor", with a potential reduction of 23t Zn/mês, which is equivalent to 8.4% of the total zinc dust consumption in the plant. The results obtained in the analyses of the solid residues point to further possibilities of improvements of the purification process to decrease the consumption of metallic Zn through parallel reactions and to favor the cementation of copper. The optimization of the process of "treatment of the cementation residues" was reached by the application of the methodology Six Sigma, through rigorous controls identified in the statistical planning of experiments. It was possible to reduce significantly the variability of the process as well as the associated losses of contained zinc (with respect to the zinc fed in the plant) from 0,48% to  $0,102 \pm 0,026\%$ . In the sigma scale, the process reached a world-class level, increasing from 0,24 to 7 sigma. The zinc recovery from the residues was of 68t Zn/month, contributing with an increase of 0.37% in the overall yield of the plant and a 62% reduction of the amount of the residues. The reduction of 91t Zn/month, in the two stages of this investigation, is equivalent to an economy of 496,000 US\$/year with Zn dust and a potential savings of 781,000 US\$/year, with the associated reduction in the consumption of imported concentrate.

## 1 INTRODUÇÃO

Cerca de 85% do zinco produzido no mundo é proveniente do processo de eletrodeposição do zinco contido em soluções de sulfato de zinco (Zeng *et al.*, 2006; Yang *et al.*, 2006). A pureza do eletrólito constitui um ponto crítico do processo: impurezas como cobalto, a mais crítica (Gonzalez, 1997; Bockman & Ostvold, 2000; Canteford *et al.*, 1986), além de níquel, cobre, cádmio, dentre outras, podem causar uma redução significativa da eficiência de corrente e da qualidade do cátodo de zinco. Desta forma, a purificação adequada do eletrólito antes da recuperação do metal torna-se essencial.

Os resíduos gerados no processo de remoção das impurezas, também chamados de resíduos de cementação, representam, por outro lado, grandes perdas de zinco, em função do excesso de pó de zinco utilizado na purificação do eletrólito. Este consumo, embora baixo em relação às outras usinas que praticam tipicamente de 4-5%, atinge 2% da produção de cátodo na usina da Votorantim Metais negócio Zinco (VM-Zn-TM), localizada em Três Marias (MG). Além do consumo, a etapa de cementação gera cerca de 300t/mês (base úmida) de resíduos contendo de 50 – 55% de Zn, o que equivale a 0,50 - 0,60% de metal contido em relação ao zinco alimentado na usina. Considerando que o zinco tem seu preço estipulado no mercado pela bolsa de metais, a busca de alternativas que tornem os processos de produção de zinco mais eficientes, reduzindo as perdas e os custos de produção, torna-se meta a ser atingida por todos os produtores do metal.

Diante dos aspectos apresentados acima, a recuperação de zinco de resíduos da sua própria metalurgia representa um potencial de ganho para o processo. A perda do zinco contido nestes resíduos contribui para a redução da recuperação de zinco da usina, que atualmente é da ordem de 93,7% (base 2006). Representa também um passivo ambiental, por se tratar de um resíduo perigoso, classe I segundo a norma ABNT NBR 10.0004:2004 (Resíduos Sólidos). A disposição destes resíduos é cada vez mais onerosa em função de exigências ambientais cada vez mais restritivas. Seu armazenamento também já demanda ampliação dos pátios de estocagem.

O tratamento dos resíduos de cementação na usina VM-Zn-TM constitui um desafio ainda maior pelo fato de se tratar de um material com composição diferenciada em relação às usinas típicas de eletrorecuperação de zinco, que tratam apenas concentrados sulfetados. A VM-Zn-TM trata concentrados sulfetados e silicatados, este último com menores teores de impurezas em relação ao primeiro. Esta característica dificulta a recuperação de metais via processo convencional de tratamento dos resíduos. Por outro lado, a qualificação destes resíduos para comercialização torna-se igualmente dificultada, uma vez que estes apresentam teores elevados de cádmio e chumbo. Portanto, a necessidade e a relevância no desenvolvimento de processos para o tratamento destes resíduos e para a melhoria do processo de purificação - processo gerador – justificam-se pelos resultados esperados de aumento da recuperação metalúrgica, bem como de redução do passivo ambiental atual e dos custos de disposição.

O presente trabalho tem como objetivo principal estudar a redução das perdas de zinco associadas à etapa de purificação do licor por cementação visando (i) aumentar a recuperação metalúrgica (ii) melhorar o processo de cementação da usina VM-Zn-TM sob os aspectos de processo, procedimento e controle (iii) reduzir os impactos ambientais, através da redução da quantidade de resíduos de cementação gerados no processamento (iv) implantar e buscar a estabilidade de desempenho e de operação do processo otimizado.

O trabalho está apresentado em três capítulos. O primeiro apresenta uma revisão da metalurgia extrativa do zinco, com ênfase no processo utilizado na usina VM-Zn-TM. No segundo capítulo avalia-se a etapa de “purificação” do licor. O mecanismo de cementação é discutido em detalhe. O efeito das variáveis cinéticas, tempo de residência e granulometria do pó de Zn, no consumo de zinco é analisado visando sua redução. Finalmente, os resultados do estudo visando à otimização do processo atual de “tratamento dos resíduos de cementação”, utilizando a metodologia Seis Sigma são apresentados. As melhores condições de lixiviação seletiva do resíduo são avaliadas industrialmente bem como os indicadores associados à perda de zinco neste material.

### 1.1 Zinco: aplicações e mineralogia

O zinco é encontrado amplamente no meio ambiente principalmente sob a forma de sulfetos (Guimarães, 2005). O metal zinco, produzido a partir dos minérios, apresenta-se em coloração branco-azulada e com forma cristalina hexagonal compacta. No corpo humano, que contém de 2 a 3 gramas de zinco, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso e afeta os sentidos do gosto e do olfato (Jesus, 2001).

O metal zinco caracteriza-se pela facilidade em ser oxidado, em função do potencial de redução ( $Eh^{\circ} = -0,76V$ ), muito abaixo do potencial de formação do hidrogênio a partir da redução da água ( $Eh^{\circ} = 0V$ ). Este fato o configura como um metal pouco nobre. A grande facilidade de combinação com outros metais permite sua utilização na fabricação de ligas, principalmente latões e bronzes (ligas de cobre-zinco, com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) e as ligas zamac (ligas contendo de 92 a 95% de zinco, alumínio e magnésio) (Moreira *et al.*, 1998). O baixo ponto de fusão ( $419^{\circ}C$  à pressão de 760mm Hg) facilita sua moldagem em peças injetadas e centrifugadas e a ductibilidade, embora limitada, permite seu uso na produção de fios metálicos (Feneau, 2002).

Por sua propriedade de corrosão preferencial, o zinco apresenta larga aplicação na construção civil, na indústria automobilística, na indústria de material bélico e de eletrodomésticos. Merece destaque o seu uso na galvanização (como revestimento protetor, obtido por meio da imersão ou eletrodeposição) de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios, ou também como anodo de sacrifício para proteção catódica de aço ou ferro. No primeiro caso, são formadas camadas de óxido ou carbonato sobre o metal galvanizado ou zincado quando em presença de umidade, o que inibe a corrosão dos metais revestidos (Guimarães, 2005). Segundo Wilkinson (2005), a demanda no uso final do zinco para galvanização cresce mais rápido em relação a outras utilizações, contando hoje com mais de 50% da demanda atual de zinco no mundo. Os latões e bronzes são usados em acessórios elétricos e em várias outras aplicações. Os laminados têm como principal campo de

aplicação o uso em pilhas e em baterias. O óxido e o pó de zinco são usados em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel.

As mineralizações de zinco ocorrem principalmente em rochas calcárias, hospedeiras usuais. Entre os principais minerais de zinco estão a blenda ou esfalerita ( $\text{ZnS}$ ), a willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), a smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), a calamina ou hemimorfita ( $2\text{ZnO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), a wurtzita ( $(\text{Zn},\text{Fe})\text{S}$ ), a franklinita ( $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ), a hidrozincita [ $2\text{ZnO}_3\cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ] e a zincita ( $\text{ZnO}$ ), com destaque no caso do Brasil para os minerais calamina, willemita e esfalerita. O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de minérios sulfetados, ocorrências primárias de zinco com teores médios de 5% de metal contido e normalmente obtidos através de lavra subterrânea. Como sulfeto, encontra-se associado ao chumbo, cobre, prata e ferro (galena- $\text{PbS}$ , calcopirita- $\text{CuFeS}_2$ , pirita- $\text{FeS}_2$ , dentre outros), podendo sofrer transformações na zona de oxidação e formar óxidos, carbonatos e silicatos. Neste caso, estas constituem ocorrências secundárias de zinco, encontradas em depósitos superficiais, sendo resultantes da alteração do minério sulfetado (Chaves e Chierregati, 2002).

De acordo com a fonte do metal, o zinco pode ser classificado em (i) zinco primário, que representa de 80 a 85% da produção atual (Brook Hunt, 2004; Raghavan *et al.*, 1999) e tem como principal processo de produção o processo eletrolítico RLE (“*Roast-Leaching-Electrowinning*”) e (ii) zinco secundário, obtido através de sucatas e resíduos. Entre os metais não ferrosos, o consumo mundial de zinco somente é superado pelo consumo de alumínio e de cobre (Chaves e Chierregati, 2002).

O mercado mundial do zinco é regulado pela Bolsa de Metais de Londres (LME ou “*London Metal Exchange*”), configurando-o como uma “*commodity*”. Neste tipo de mercado o produto não sofre diferenciação e o mercado é pulverizado, ficando sujeito a um cenário mundial de negociação. Paralelamente a este fator, os minérios disponíveis tornam-se cada vez mais complexos e com teores mais baixos, reduzindo a qualidade dos concentrados disponíveis e dos teores a serem tratados (Ciminelli, 2005). Como forma de manter e tornar o processo competitivo frente aos outros metais, as empresas produtoras de

zinco buscam intensa e continuamente alternativas para a otimização de seus processos e a redução dos custos operacionais.

## 1.2 Metalurgia do zinco: tecnologias atuais de produção

Há duas rotas para a produção de zinco: a hidrometalúrgica (conduzida em sua maior extensão em solução aquosa) e a pirometalúrgica (utilizando processos em elevadas temperaturas). A rota hidrometalúrgica é denominada de processo eletrolítico, RLE (“*Roast Leaching Electrowinning*”) (Feneau, 2002).

As principais tecnologias existentes para a produção do zinco foram resumidas por Souza (2005):

- (i) Processo “Ustulação-Lixiviação-Eletrólise” (RLE), praticado por mais de 85% das plantas de zinco. O processo consiste na ustulação do concentrado sulfetado, seguida de uma lixiviação atmosférica, da remoção de impurezas e da eletrorrecuperação do metal. Uma das grandes vantagens deste processo reside na obtenção do metal com elevado grau de pureza. Por ser empregado pela VM-Zn-TM (Votorantim Metais Zinco unidade Três Marias) este processo será detalhado na próxima seção.
- (ii) Processo “Forno Imperial Smelting” (ISF), em declínio e praticado em menos de 15% das usinas mundiais. Este consiste em tratar concentrados de zinco e chumbo por processo pirometalúrgico. Os concentrados são sinterizados com coque, para produzir óxido de zinco e gás  $\text{SO}_2$ . O gás é utilizado para produzir ácido sulfúrico e o  $\text{ZnO}$  é reduzido por carvão para produzir Zn metálico na forma de gás. Esta redução ocorre em um forno “*Imperial Smelting*”, onde 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.
- (iii) Processo “Lixiviação Direta Atmosférica” (ZDL – “*Zinc Direct Leaching*”), desenvolvido pela Outokumpu Oy, é utilizado em duas usinas (Kokola-Finlândia e Onsan Korea Zinc Plant –Coréia do Sul). 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 processo RLE, que produz dióxido de enxofre. Nas duas usinas citadas, o processo encontra-se integrado ao circuito RLE;

(iv) Processo “Lixiviação Sob Pressão” (ZPL – “*Zinc Pressure Leaching*”) é utilizado em três usinas (Cominco Trail, Keed Creek e Hudson Bay – Canadá). Diferencia-se 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 0,20 t de  $O_2$ /t de concentrado, o dobro daquele utilizado pelo processo ZDL.

(v) Processo “Integrado Silicato-Sulfeto”, trata-se de uma alteração do processo RLE utilizado exclusivamente na usina Votorantim Metais-Zinco-Três Marias; este será detalhado mais à frente;

(vi) Processo Zincex Modificado (MZP - “*Modified Zincex Process*”), é utilizado em uma única usina (localizada em Rosh Pinah, Namíbia); constitui uma evolução do Processo Zincex, patenteada pela empresa Técnicas Reunidas S/A, Espanha. Caracteriza-se pela inclusão da etapa de extração por solventes para purificação do licor concentrado, obtido a partir da lixiviação ácida de minérios oxidados de zinco, seguida de neutralização com dolomita presente no próprio rejeito do minério, extração por solventes (normalmente D2EHPA e querosene), eletrólise e fundição. Esta etapa substitui a etapa de purificação do licor, utilizada no circuito RLE.

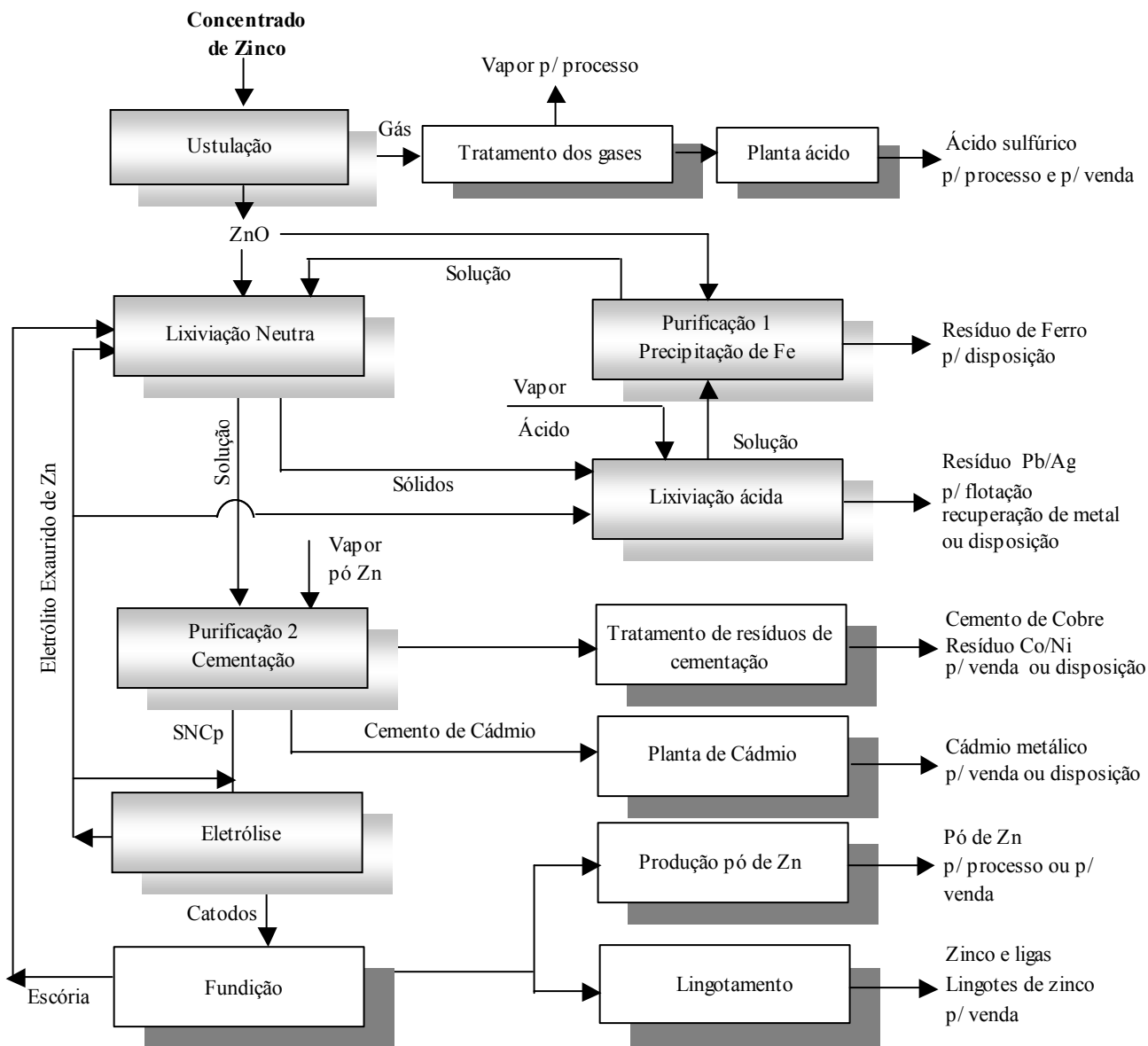
Ambas as rotas, hidrometalúrgica e a pirometalúrgica, de maneira geral, requerem um estágio de oxidação para remover o enxofre presente na forma de sulfeto (principalmente) um estágio de lixiviação, um estágio de purificação para remover as impurezas e um estágio para a obtenção do metal. A etapa de purificação constitui ponto crítico do processo, tendo em vista a necessidade de obtenção de um produto final de elevada pureza a partir de um licor com diversos metais de caráter mais nobre do que o zinco.

Atenção especial e descrição detalhada serão direcionadas para o processo RLE, praticado por mais de 85% das usinas e, em especial, de forma integrada na usina VM-Zn-TM, geradora do resíduo de cementação objeto do presente estudo.

### **1.3 O processo hidrometalúrgico Ustulação-Lixiviação-Eletrorrecação (RLE)**

A principal alternativa de processamento de concentrados de zinco, comumente conhecido como "processo eletrolítico", foi desenvolvido para uso comercial na França na década de 1880 e usado pela primeira vez na América do Norte durante a Primeira Guerra Mundial, em Anaconda. As primeiras tentativas de obtenção de zinco eletrolítico baseavam-se na decomposição de soluções contendo cloreto de zinco ou eletrólise de cloreto de zinco fundido. Devido à agressividade das soluções contendo íons cloro e devido aos elevados consumos energéticos, estes processos foram modificados para a eletrólise de soluções de sulfato de zinco de grande pureza. Os processos atuais utilizam este princípio (Brook Hunt, 2004).

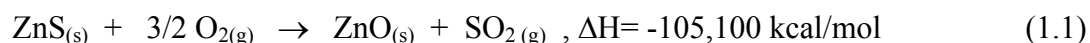
A rota típica de processamento hidrometalúrgico de zinco envolve a ustulação do concentrado de zinco, seguida de lixiviação neutra, lixiviação ácida (ocasionalmente super ácida quente), purificação do licor de lixiviação (precipitação do Fe como jarosita, goetita - FeO.OH- ou hematita que arrastam as impurezas As, Ge e Sb e purificação/cementação de Cd, Cu, Pb, Ni, Co) e recuperação eletrolítica de zinco (Reuter *et al.*, 1994). Estas etapas são destacadas na Figura 1.1 e descritas a seguir.



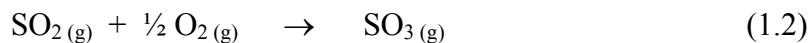
Legenda: SNCp: Solução Neutra Concentrada após a purificação

**Figura 1.1:** Fluxograma simplificado do processo eletrolítico típico para produção de zinco, com destaque para as principais etapas.

Ustulação – A etapa inicial de ustulação é geralmente conduzida em reator de leito fluidizado. O processo consiste em converter o concentrado de sulfeto de zinco em dióxido de enxofre e em um concentrado de óxido de zinco que pode ser lixiviado em solução de ácido sulfúrico. A reação de ustulação (Eq. 1.1) ocorre rapidamente em temperaturas na faixa de 850-1000°C e produz energia bastante para torná-la autógena (Canterford e Tong, 1986; Svens *et al.*, 2003; Brook Hunt, 2004).



A Eq. (1.1) representa a principal reação, embora os sulfetos dos demais metais presentes (Fe, Cu, Pb) também reajam de maneira semelhante. Os gases formados no ustulador contêm predominantemente SO<sub>2</sub> e passam por três etapas principais de tratamento para a produção de ácido sulfúrico. A primeira consiste na purificação do gás SO<sub>2</sub>, a segunda na retenção de particulados arrastados com os gases no forno e a terceira na conversão do SO<sub>2</sub> para SO<sub>3</sub> na presença do catalisador pentóxido de vanádio:



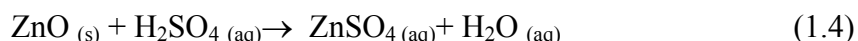
Por último, ocorre a etapa de absorção do SO<sub>3</sub> em ácido sulfúrico diluído (96%), produzindo um ácido concentrado (98%):



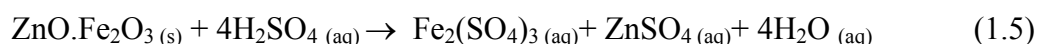
Lixiviações Neutra e Ácida – A segunda etapa do processo consiste na lixiviação do calcinado ou ustulado (Brook Hunt, 2004). Aproximadamente 90% do zinco contido no ustulado encontram-se na forma de óxido de zinco, sendo o restante ferrita de zinco (ZnO.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Enquanto o óxido de zinco poder ser lixiviado com solução fraca de ácido sulfúrico, a lixiviação das ferritas requer condições mais agressivas de acidez mais. Estas condições de lixiviação causam a dissolução do ferro, que deve ser removido subsequente, antes da eletrorecuperação do metal. Até que um método viável para remoção de ferro pudesse ser aplicado industrialmente, a recuperação do zinco através do processo eletrolítico de zinco era limitado pela lixiviação ácida fraca (frequentemente

chamada de lixiviação neutra) para evitar a dissolução do ferro. Na prática, isto significava limitar a acidez no final da polpa em pH em torno de 5,0, o que implicava na recuperação de zinco inferior a 90%, dependendo da quantidade de ferro no concentrado. A lixiviação neutra, originalmente realizada em batelada, é hoje conduzida preferencialmente em tanques de lixiviação, utilizando-se o eletrólito exaurido das cubas eletrolíticas como fonte de solução ácida.

Representando em linhas gerais a etapa de lixiviação, tem-se as reações de dissolução do zinco oxidado e das ferritas de zinco. A reação principal da lixiviação neutra é realizada em 80°C e apresenta entalpia padrão de -90kJ/mol (Svens *et al.*, 2003).



Após a lixiviação neutra, os sólidos - constituídos essencialmente por ferritas de zinco ( $\text{ZnO.Fe}_2\text{O}_3$ ) - e o licor são separados, utilizando-se espessadores ou filtros, e o licor é direcionado à etapa de purificação. A Tabela I. 1 apresenta uma análise típica do licor produzido nesta. A lixiviação ácida dos resíduos da lixiviação neutra é conduzida em temperatura de 100°C (Svens *et al.*, 2003; Brook Hunt, 2004), conforme a Eq.(1.5):



**Tabela I. 1:** Composição típica do licor da lixiviação neutra.

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO	ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO
Zn (g/L)	128-171	Sb (mg/L)	0,01-0,7
Cu (mg/L)	100-1300	Ge (mg/L)	0,05-2,0
Cd (mg/L)	320-1900	Mn (g/L)	2-17
Fe (mg/L)	<0,015-235	Mg (g/L)	5-16
Co (mg/L)	2-30	Cl (mg/L)	61-350
Ni (mg/L)	1,3-16	F (mg/L)	1,2-25
As (mg/L)	0,04-8,7		

Fonte: Sakata *et al.* (2005)

Purificação do licor 1 (precipitação de Fe) - O licor do estágio de lixiviação ácida é remetido para a etapa de remoção do ferro, uma etapa de purificação que pode utilizar os processos jarosita, goetita ou hematita (Brook Hunt, 2004). Qualquer que seja o processo adotado na remoção do ferro, o principal objetivo desta etapa consiste na formação de um precipitado cristalino com boa filtrabilidade e a remoção das impurezas As, Ge e Sb, além do ferro (Magalhães, 1998). O processo jarosita é o mais utilizado, sendo adotado por 85% das usinas que utilizam a rota hidrometalúrgica (Sakata *et al.*, 2005).

O processo hematita é utilizado atualmente apenas em Iijima e consiste inicialmente de redução do ferro férrico a ferro ferroso e de uma etapa de oxidação em autoclave, produzindo um resíduo compacto com teor de ferro da ordem de 50-60% (Magalhães, 1998). Os custos operacionais elevados e a complexidade técnica, entretanto, desfavorecem seu uso. No processo goetita, o ferro em solução é reduzido a ferro ferroso pela adição de concentrado de zinco e em seguida precipitado, a 90°C e pH 2,5-3,5. Seu resíduo possui tipicamente 40% Fe, gerando um resíduo menos volumoso em relação à jarosita. Os custos operacionais, entretanto, são também mais elevados que o processo jarosita e a recuperação de zinco é um pouco menor, da ordem de 92-96%.

O processo jarosita foi desenvolvido pelas companhias Norzink, Asturiana e pela Companhia de Zinco eletrolítico da Australasia na década de 1960, sendo licenciado por estas empresas (Brook Hunt, 2004). Neste processo, o ferro é precipitado como jarosita de amônio, sódio ou potássio, sendo a primeira forma a mais comum. As condições ótimas de precipitação são pH = 1,6 e 92°C, sendo o ustulado (ZnO) normalmente adicionado para neutralizar a acidez produzida na reação:



Adotam o processo jarosita, a exemplo, as usinas San Juan de Nieva, Kidd Creek, Kokkola, Odda, Porto Vesme, Valleyfield, VM-Zn Juiz de Fora e Três Marias.

Purificação 2 (Cementação de impurezas) - A segunda etapa de purificação do licor, que antecede a eletrólise, visa à remoção de uma série de metais mais nobres que o zinco ( $Eh_{Me^{+n}/Me} > Eh_{Zn^{2+}/Zn}$ ) através da reação de cementação com pó de zinco:



onde: Me= Cu, Cd, Pb, Co, Ni.

A força motriz para a reação é a diferença de potencial eletroquímico dos pares Me-Zn ( $\Delta E > 0$ ) quando em contato em solução. Uma reação competitiva, entretanto, é a evolução de hidrogênio, a partir da redução dos íons  $H^+$  presentes na solução. Para minimizar esta reação indesejável, o processo de cementação é operado em baixas concentrações de ácido ( $pH \approx 5,0$ ) (Gonzalez, 1997). Com o objetivo de melhorar a cinética de remoção das impurezas, ativadores são freqüentemente adicionados ao eletrólito. Uma lista dos níveis típicos de impurezas exigidos para a solução de alimentação da eletrólise é apresentada na Tabela I. 2.

**Tabela I. 2:** Composição típica da solução purificada.

ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO	ELEMENTOS	CONCENTRAÇÃO
Zn (g /L)	128-177	Sb (mg /L)	0,002-0,03
Cu (mg /L)	0,01-0,5	Ge (mg /L)	0,001-0,02
Cd (mg /L)	<1,0	Mg (g /L)	3-12
Fe (mg /L)	0,1-7,2	Cl <sup>-</sup> (mg /L)	29-420
Co (mg /L)	0,01-0,3	F <sup>-</sup> (mg /L)	1-25
Ni (mg /L)	0,004-0,2	Mn (g/L)	2-17
As (mg /L)	0,003-0,2		

Fonte: Sakata *et al.* (2005)

De todas as impurezas presentes no eletrólito, o cobalto é o elemento de maior dificuldade de remoção e aquele que causa o maior efeito deletério na eletrólise (Boyanov *et al.*, 2004), reduzindo a sobretensão de hidrogênio e favorecendo a redissolução do depósito de zinco. Devido à sua cinética de remoção muito lenta, melhorada pela adição de aditivos (Nelson, 1998; Canteford e Tong, 1986; Alkatseva V.M e Alkatseva M.I., 1982; Adams *et al.*, 1984; Meisel, 1974), a remoção de Co tem sido um importante tema na indústria do zinco e nas

áreas correlatas de pesquisa (Nelson, 1998; Jari, 2004; Van der Pas e Dreisinger, 1996). Seu mecanismo de reação, entretanto, ainda não é totalmente entendido (Boyanov *et al.*, 2004; Nelson, 1998). Isto constitui motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

Diante das dificuldades da remoção do Co, diferentes processos de purificação do licor têm sido desenvolvidos e praticados pelas indústrias, dependendo do nível da impureza presente na solução de sulfato de zinco após a lixiviação neutra (Gonzalez, 1997; Raghavan *et al.*, 1999). Algumas variações incluem o controle de temperatura e o tipo de ativador utilizado, distribuído em dois ou mais estágios. A Tabela I. 3 resume algumas características dos diferentes processos e suas respectivas aplicações industriais. No Brasil, especificamente na usina em estudo, o processo adotado é o de purificação a quente modificada. Os fluxogramas simplificados para os referidos processos são apresentadas no Anexo I.

**Tabela I. 3:** Tecnologias de purificação de cobalto adotadas em usinas produtoras de zinco.

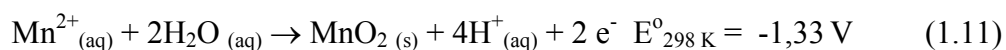
TECNOLOGIA DE PURIFICAÇÃO	REAGENTES USADOS	USINAS QUE ADOTAM
Alfa-nitroso-beta-naphtol a frio (“Cold beta purification”)	<b>Beta-naphtol + pó Zn</b> <b>Pó Zn típico: 16 - 20kg/t Zn*</b> 1º estágio: Adição pó Zn, 55°C Remoção: Cu, Cd, e Ni; 2º estágio: Adição beta-naphtol, NaNO <sub>2</sub> , NaOH, 55°C; Remoção: Co 3º estágio Adição de carvão Remoção: orgânicos.	Toho Zinc, Annaka, Japão**
Purificação a quente com a adição de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (“Arsenic trioxide purification”)	<b>As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuSO<sub>4</sub> + pó Zn</b> <b>Pó Zn típico: 9 - 69kg/t Zn*</b> 1º estágio: adição de As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub> + pó Zn, 80°C, pH4, remoção de Co e Ni; 2º estágio: adição pó Zn, 70°C, remoção de Cd, Co e Ni residuais.	IMMSA, San Luis Potosi, México Zinc of South Africa, Vogelstruisbult BHAS, Australia; Preussag Zinc, Germany Kidd Creek, Falcon Bridge, Canada Amax Zinc, USA; Sulfacid, Argentina MM&S, Kamioka, Japão;; MMC, Akita, Japão; Akita Zinc, Ijima, Japão Outokumpu, Kokkola, Finlândia
Purificação a frio e a quente (“Cold hot purification”)	<b>Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + CuSO<sub>4</sub> + pó Zn</b> <b>Pó Zn típico: 44 - 55kg/t Zn*</b> 1º estágio: adição pó Zn, 55°C, remoção de Cu, Cd e Ni; 2º estágio: adição Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CuSO <sub>4</sub> + pó Zn, CuSO <sub>4</sub> , 90°C, remoção de Co e Ni; 3º estágio: adição pó Zn, remoção de impurezas residuais.	Cinkur, Turquia; VM Balen, Bélgica HBMS, Flin Flon, USA; MHO, Belgica Jersey Miniere Zinc, USA COMINCO, Trail, Canada Zorcasabc, Yugoslavia Bleiberger, Berguerus, Austria Minero Peru, Peru; Geca Mines, Zaire SMMC, Harima, Japão Hosakur, Japão CEZ, Valleyfield, Canada
	<b>PAT+ CuSO<sub>4</sub> + pó Zn</b> <b>Pó Zn típico: 44 - 55kg/t Zn*</b> Idem anterior, porém substitui Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por PAT	Binani Zinc, Índia SMM Pertusola, Crotone, Italia Budelco, Holanda SAMIM, Italia Asturiana de Zinc, Aviles, Espanha Norzink, Noruega
Processo a quente modificada (“Modified hot purification”)	<b>PAT+ CuSO<sub>4</sub> + pó Zn</b> <b>Pó Zn típico: 44 - 55kg/t Zn*</b> 1º estágio: PAT+CuSO <sub>4</sub> + pó Zn, CuSO <sub>4</sub> , 80°C, remoção de Co, Cd, Cu e Ni; estágio adicional c/ pó Zn de polimento a 75-80°C.	Hindustan Zinc, India Votorantim Metais Zinco, Brasil

Legenda: PAT: tartarato de potássio e antimônio

Fonte: Raghavan *et al.* (1999); \*Sakata *et al.* (2005), \*\*Souza (2007)

Eletrólise - A solução produzida no estágio de purificação é alimentada nas cubas eletrolíticas, que são carregadas com anodos de chumbo-prata intercalados com cátodos de alumínio. Uma corrente elétrica contínua é passada através dos anodos e cátodos, resultando em zinco puro depositado no cátodo (removido em intervalos regulares de 24 - 72 horas, dependendo do projeto da usina) e produção de oxigênio no anodo envolvido pelo depósito (Barbosa, 1975). O eletrólito é recirculado para as células e, devido ao aquecimento durante o processo de eletrodeposição, é resfriado a 27 – 30°C em torres de resfriamento com ventilação forçada antes de retornar ao circuito. Uma parte do eletrólito gasto, balanceando o volume de solução purificada alimentada na eletrólise, retorna ao circuito de lixiviação neutra, enquanto a outra parte, exaurida em zinco, é enriquecida com solução neutra concentrada purificada, atingindo tipicamente 55-60g/L Zn (Brook Hunt, 2004).

As reações básicas envolvidas no processo são representadas através das equações (1.8) e (1.9) no cátodo e nas equações (1.10) e (1.11) no anodo (Umicore, 2001):



A manutenção de uma elevada eficiência de corrente (produção realizada/produção teórica, em função da corrente aplicada) dependerá essencialmente (Nicol, 2005): da concentração de  $\text{Zn}^{2+}$  em solução, da acidez e da temperatura do eletrólito, da densidade de corrente aplicada, do tempo de deposição do metal e do conteúdo de impurezas e aditivos presentes nos eletrólitos. Conforme ressaltado anteriormente, as impurezas devem ser rigorosamente controladas e produzem efeitos adversos, dentre os quais, redissolução do depósito de zinco, queda na eficiência de corrente, aumento do consumo de energia e redução da qualidade do depósito (Umicore, 2001; Nicol, 2005). Uma breve descrição destes efeitos

por tipo de impureza é apresentada no Anexo II. Outra exigência específica deste processo reside na necessidade de se dispor de energia elétrica abundante e a preço relativamente baixo, uma vez que a produção de uma tonelada de zinco na eletrólise requer em torno de 3.500kWh, representando 90% da energia total necessária na usina (Brook Hunt, 2004). Os principais parâmetros típicos de operação de uma eletrólise de zinco são apresentados na Tabela I. 4.

**Tabela I. 4:** Parâmetros típicos de operação da eletrorecuperação.

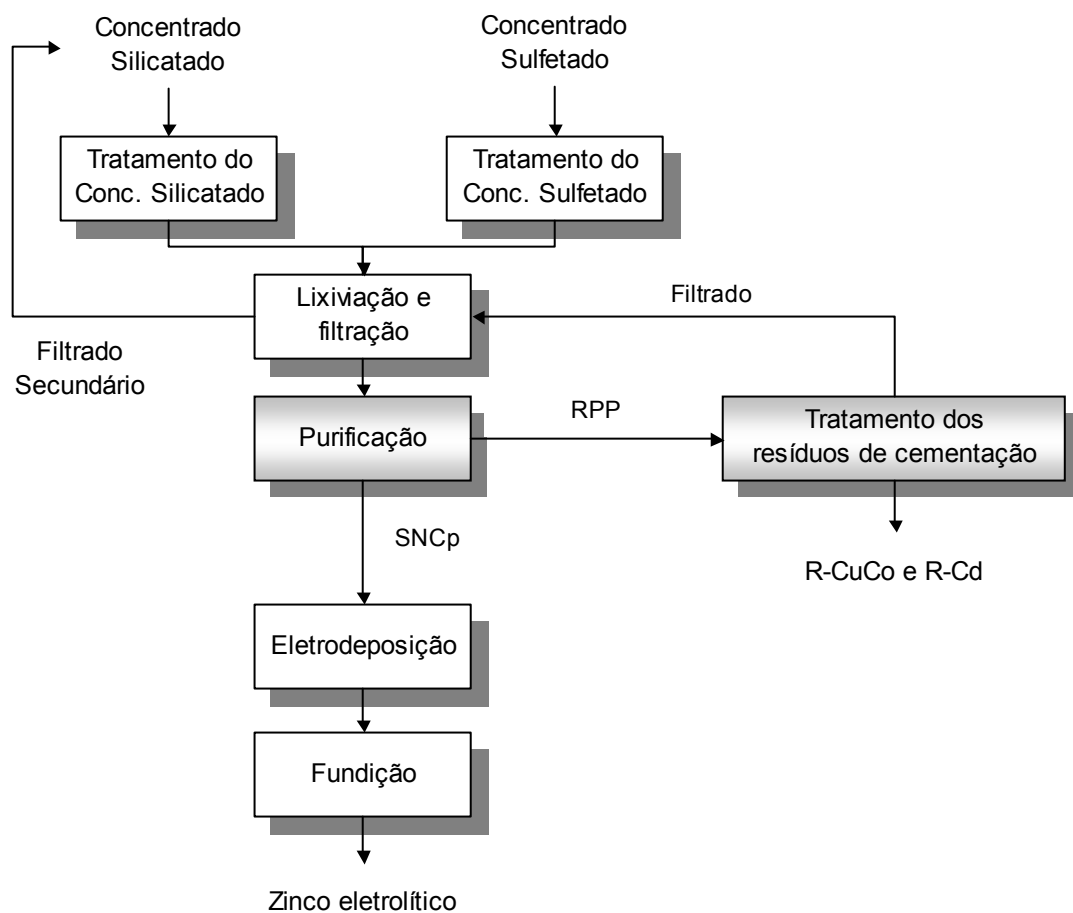
PARÂMETROS	FAIXA TÍPICA DE OPERAÇÃO
Densidade de corrente (A/m <sup>2</sup> )	100-690
Voltagem da célula (V)	2,6-3,5
Eficiência de corrente (%)	86-93
Tempo de depósito (h)	20-72
Tempo de vida de cátodos (meses)	14-36
Tempo de vida de anodos (meses)	24-72
Conteúdo de Ag no anodo (%)	0,50-0,85
Temperatura do eletrólito (°C)	34-44

Fonte: Sakata *et al.* (2005)

#### 1.4 Processo “Integrado Silicato-Sulfeto” VM-Zn-Três Marias

A unidade Votorantim Metais Zinco, com sede no município de Três Marias (MG), foi fundada em 1959. Integrante da “*holding*” Votorantim Metais, é atualmente a única produtora de zinco do País. Pioneira na implantação do processo eletrolítico para metalurgia do zinco no Brasil e também líder mundial na produção de zinco a partir de minério silicatado, a unidade começou a tratar o minério silicatado na década de 60. A integração do circuito silicato-sulfeto, ocorrida em 1995, resultou no processo então designado “Integrado silicato-sulfeto”, e desde então praticado exclusivamente por esta usina (Souza, 2001). Sua produção inicial que era de 10 mil toneladas de zinco metálico/ano em 1970, atingiu 116 mil t em 2000 e atualmente atinge uma capacidade nominal instalada de 182 mil t/ano (base 2006).

O processo integrado da VM-Zn-TM consiste, de forma resumida, das etapas apresentadas na Figura 1.2.



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).

Fonte: Adaptado de Pereira (2006)

**Figura 1.2:** Etapas do processo de produção de zinco eletrolítico da VM-Zn-TM, com destaque para as etapas de purificação do licor e tratamento dos resíduos de cementação.

O processo adotado utiliza a rota convencional RLE e a precipitação de ferro na forma de jarosita de amônio. Sua especificidade encontra-se no tratamento de dois tipos de concentrados de zinco, silicatado e sulfetado, que são tratados separadamente, no sentido de adequá-los para a etapa de lixiviação, ponto em que ocorre a integração dos processos para a rota convencional RLE. A qualidade da matéria-prima produzida pela mistura dos dois tipos de minérios justifica o desenvolvimento do trabalho direcionado às etapas de “purificação” do licor e de “tratamento dos resíduos de cementação”. Para facilitar o entendimento, os circuitos referentes aos concentrados silicatado e do sulfetado serão apresentados separadamente, a seguir, até a combinação destes na etapa de lixiviação.

#### **1.4.1 Circuito Sulfeto**

O circuito sulfeto segue o tratamento típico do processo RLE, através da ustulação do concentrado sulfetado em um ustulador tipo Lurgi (alimentado por uma polpa com aproximadamente 60% de sólidos). Os gases são tratados em circuito de lavagem e conversão, produzindo o ácido sulfúrico a 98%, que supre a demanda da usina no processo de lixiviação. Dois tipos de concentrado alimentam o forno ustulador: o concentrado importado, proveniente de minas principalmente do Peru, e o concentrado proveniente da Mineração Morro Agudo (MMA), localizada no município de Paracatu (MG) e pertencente à Votorantim Metais. A alimentação média da usina é de 187 t/dia de ustulado, sendo cerca de 84t/dia, em média, provenientes do concentrado importado (base 2006).

#### **1.4.2 Circuito Silicato**

O concentrado silicatado é obtido através de um processo de concentração via flotação. A alimentação é constituída predominantemente de dois minerais de zinco, a willemita ( $Zn_2SiO_4$ ) e a calamina ( $2ZnO.SiO_2.H_2O$ ), aproximadamente na proporção de 70-30%, que são extraídos na mina de Vazante (base 2006). A composição típica comparativa entre os concentrados (Tabela I. 5) mostra que os teores provenientes desse circuito são inferiores aos do circuito sulfeto convencionalmente praticado gerando, portanto, teores de impurezas no licor que dificultam a recuperação de metais via cementação.

**Tabela I. 5:** Comparativo da composição típica dos concentrados silicatado e sulfetado.

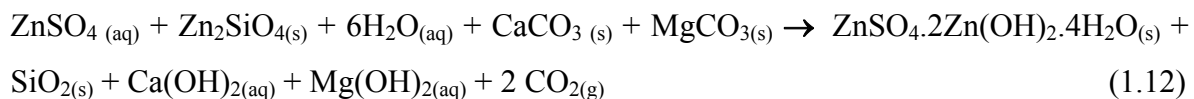
ELEMENTO	CONC.	CONC.
	SILICATADO	SULFETADO
TEOR TÍPICO (%)		
Zn	40 – 43	51-53
Cu	0,0230	0,5000
Cd	0,0300	0,5000
Fe	3-7	7
Co	0,0020	0,0030*
Ni	0,0030	0,0070
Pb	0,9	2,5
As	0,0040	0,15
Ge	0,0014	0,0025
Sb	0,001	0,09
CaO	7-9	1,5
MgO	3	0,6
CO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	14	
SiO <sub>2</sub>	20-25	2

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

Fonte: Histórico de análises químicas realizadas na usina VM-Zn-TM

Na moagem, primeira etapa do circuito, são repolpados em média, 992t de concentrado/dia, com uma solução aquosa que possui entre 30 e 50g/L de zinco, produzida no setor de filtragem, através da lavagem exaustiva dos resíduos da lixiviação. Após a moagem, a polpa resultante é bombeada para o setor de Tratamento de Concentrado Silicatado ou “Tratamento de Magnésio”. Nesta etapa, inicia-se a solubilização do magnésio, presente na forma de carbonato, assim como a precipitação do zinco. Em função dos elevados teores de cálcio e magnésio, torna-se necessária sua remoção, para evitar a precipitação de seus respectivos sulfatos, bem como pela sua incrustação nas tubulações e calhas (Pereira, 2006). Além disso, o elemento magnésio contribui para o aumento do consumo de energia na etapa de eletrólise (Barbosa, 1975). O processo de tratamento para remoção de magnésio, segundo Souza (2005), “consiste em elevar a temperatura da polpa a 80 – 95°C com a finalidade de precipitar seletivamente o zinco, deixando o magnésio contido na solução secundária a ser descartada do processo”. Como a temperatura é elevada (90°C) e o meio é básico (pH 6,5), parte do zinco que também foi lixiviado inicialmente, juntamente

com o zinco proveniente da solução de repolpamento, precipita sob a forma de um sulfato básico de zinco, mantendo, portanto, o magnésio em solução (Equação (1.12)):



A etapa de tratamento finda quando a concentração do zinco em solução atinge valores menores ou iguais a 10g/L. A polpa resultante do setor de tratamento é filtrada para separação do concentrado já tratado, ou seja, com o teor de magnésio em torno de 1,5%, retornando para o processo. O filtrado, contendo zinco e magnésio, é enviado para o setor de tratamento de efluentes, especificamente, para o setor de recuperação de zinco onde este é recuperado através de precipitação com cal. Em uma segunda etapa ocorre a precipitação de magnésio objetivando a adequação do efluente final a ser descartado. O precipitado de zinco retido nos filtros segue para o processo de lixiviação, unindo-se à linha de tratamento do circuito sulfetado, integrado com a tecnologia convencional RLE. O rendimento global da etapa de lixiviação/filtração do silicato é da ordem de 96% de recuperação de zinco, em relação ao zinco alimentado na usina.

### 1.4.3 Circuito integrado

Os dois concentrados de zinco, obtidos nos circuitos apresentados anteriormente, são alimentados na etapa de lixiviação e filtração. Utilizam-se etapas de lixiviação neutra e ácida, seguida da precipitação de ferro e de impurezas (As, Ge e Sb) como jarosita de amônio  $((\text{NH}_4)_2[\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}])$ .

Na etapa de lixiviação, é produzida uma solução de sulfato de zinco com concentração final aproximada de 140-150g/L, que segue para a etapa de purificação. Sua composição típica (Tabela I. 6), comparada ao praticado por outras usinas metalúrgicas de zinco, comprova que o processo em estudo torna-se diferenciado do convencional e que a qualidade da solução purificada apresenta teores muitas vezes inferiores àqueles observados nos tratamentos com concentrados sulfetados. Isto é especialmente reforçado para impurezas como Co, Cd e Cu, que chegam a ser 10 vezes inferior no caso da usina VM-Zn-TM. A

recuperação destes metais, portanto, torna-se onerosa, via processo convencional de cementação com pó de zinco.

**Tabela I. 6:** Composição típica média do licor da lixiviação neutra.

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO		ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO	
	Sakata <i>et al.</i> (2005)	VM-Zn-TM		Sakata <i>et al.</i> (2005)	VM-Zn-TM
Zn (g/L)	128-171	140-150	Ni (mg/L)	1,3-16	1,0-4,0
Cu (mg/L)	100-1300	100-130	As ( $\mu$ g/L)	0,04-8,7	6-40
Cd (mg/L)	320-1900	100-150	Sb ( $\mu$ g/L)	0,01-0,7	2-8
Fe (mg/L)	<0,015-235	1,0-3,0	Ge ( $\mu$ g/L)	0,05-2,0	3-6
Co (mg/L)	2-30	3,8-4,8			

O processo de purificação é feito em duas etapas na usina de Três Marias, seguindo o processo “Purificação Modificada a quente”. Nesta usina, especificamente, a etapa de “descobreamento” (cementação do Cu) é eliminada pelos teores relativamente baixos de cobre no concentrado silicatado (70% do concentrado tratado), relativamente isento deste metal. Somente em condições operacionais atípicas, em que a concentração de cobre se eleva em função da própria composição do concentrado sulfetado, faz-se necessária a operação da 3ª etapa.

O primeiro estágio de purificação utiliza o tartarato de potássio e antimônio ( $\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ) como ativador, sulfato de cobre e pó de zinco, em temperaturas da ordem de 70-75°C e pH torno de 4,0 - 4,5. O segundo estágio é realizado com a finalidade de remoção do remanescente de cádmio da solução, com dosagem de pó de Zn > 10kg/h ( $50\text{g/m}^3$ ). O consumo de pó de zinco total envolvendo as duas etapas de purificação da usina é de 2% em relação ao zinco produzido, ou seja, aproximadamente 20 kg/t cátodo produzido. Deste valor, em média, 91,1% do consumo é utilizado na 1ª purificação (maior impacto), 8,4% na 2ª purificação e 0,5% na etapa de tratamento dos resíduos de cementação. O consumo específico de pó de zinco varia entre 1,8 e 2,0kg pó Zn/ $\text{m}^3$  de solução de lixiviação tratada (“*over flow*” da lixiviação neutra). O filtrado proveniente da segunda etapa de purificação constitui a solução purificada (SNCp - solução neutra

concentrada após a purificação), que é alimentada na etapa de eletrólise. Uma composição típica da solução purificada da usina VM-Zn-TM comparada a uma solução de composição típica de processos sulfeto é apresentada na Tabela I. 7. No Capítulo 2, será discutido o potencial de ganho para a usina em estudo, relativo ao nível de impurezas na solução purificada a partir do tratamento de concentrados sulfetados praticado por outras usinas.

Uma vez cementadas, as impurezas são filtradas na etapa de purificação. O material retido nos filtros (RPP - resíduo da primeira purificação) sofre um tratamento adicional que consiste de uma lixiviação seletiva do Zn contido, para recuperar parte do zinco adicionado em excesso. Esta etapa adicional é designada de tratamento de resíduos de cementação, objeto de estudo do presente trabalho. Após este tratamento, os resíduos gerados, R-Cu/Co e R-Cd, são estocados em depósito devidamente preparado e o zinco recuperado é realimentado na etapa de lixiviação sob a forma de sulfato de zinco. A recuperação de zinco nesta etapa é variável e da ordem de 60% em relação ao zinco contido no resíduo da primeira filtração. Na Tabela I. 8 é apresentada uma composição pontual das amostras de resíduos de cementação. Ressalta-se que estes resíduos constituem um passivo ambiental, possuindo teores de Cd da ordem de 6-15% e de 25-35%, respectivamente para o R-CuCo e para o R-Cd, além de outros elementos como Cu, Ni e Pb.

**Tabela I. 7:** 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		ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO	
	Sakata <i>et al.</i> (2005)	VM-Zn-TM		Sakata <i>et al.</i> (2005)	VM-Zn-TM
Zn (g/L)	128-177	140-150	Sb ( $\mu\text{g/L}$ )	0,002-0,03	2,0
Cu (mg/L)	0,01-0,5	0,01	Ge ( $\mu\text{g/L}$ )	0,001-0,02	2,0
Cd (mg/L)	<1,0	0,02-0,05	Mg (g/L)	3-12	13
Fe (mg/L)	0,1-7,2	2-4	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	29-420	42
Co (mg/L)	0,01-0,3	0,03-0,08	F <sup>-</sup> (mg/L)	1-25	12
Ni (mg/L)	0,004-0,2	0,01	Mn (g/L)	2-17	2,5
As ( $\mu\text{g/L}$ )	0,003-0,2	2,0	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (g/L)		270

**Tabela I. 8:** Composição de resíduos de cementação da usina VM-Zn-TM.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO RESÍDUO (%)			
	RPP	R-CuCo	R-Cd	Pátio estocagem
Zn	51,00	43,51	40-50	33,0-42,0
Cd	7,35	17,10	10-35	8,0-10,0
Cu	4,25	0,821	3-10	4,0-6,0
Co	0,132	0,070	1-2	0,15-0,30
Ni	0,125	0,170	0,3	0,12-0,24
Pb	0,778	0,256		1,0-1,7

Após a purificação da solução proveniente da lixiviação neutra, é feita a eletrodeposição do zinco contido no licor concentrado em aproximadamente 50-55g/L em ciclos de 24h na sala 1 (remoção manual de cátodos com área útil de depósito de 1,23m<sup>2</sup>) e em 48h na sala 2 (tecnologia e projeto adquiridos da “*Unión Minière Engineering*”, com remoção automatizada de cátodos de área útil de 3,2m<sup>2</sup>). Este licor é proveniente da recirculação do eletrólito das cubas eletrolíticas, exaurido em zinco (~50,0g/L Zn) e enriquecido com a solução neutra concentrada purificada (SNCp), que possui uma concentração da ordem de 150g/L Zn. A produção atual média das duas salas de eletrólise é de 505t/dia (base 2006), com uma eficiência ponderada de corrente das duas salas de aproximadamente 92%. O consumo de energia nesta etapa é geralmente de 3.000 a 3.500kWh/t de folha catódica, sendo que cerca de um terço é convertido em calor (Umicore, 2001). A diferença de potencial eletroquímico das células é da ordem de 2,5-3,0V e as salas são operadas a uma densidade de corrente de 500A/m<sup>2</sup> (base 2006).

## 1.5 Referências bibliográficas

- Adams, R.W., Chapman, R.L. (1984) New developments in the zinc dust purification of zinc plant electrolyte. In: *Extrative Metallurgy Symposium*, Australasian Institute Mining Metallurgy, Melbourne, pp.169-178.
- Alkatseva, V.M.; Alkatseva, M.I., (1982) Cementation of cobalt with metallic antimony as activator. *Soviet Non-Ferrous Metals Research*, 10 (6), pp. 431-434.
- Barbosa, J.P. (1975) Efeito de alguns parâmetros na eletrorecuperação do zinco – influência do Co e As. *Dissertação de Mestrado*, curso de Engenharia Metalúrgica, UFRJ, Rio de Janeiro.
- Bockman, O., Ostvold, T. (2000) Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolyte. *Hydrometallurgy*, 54, pp. 65-78.
- Boyanov, B.S., Konareva, V. V.; Kolev, N. K. (2004) Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, 73, pp. 163-168.
- Brook Hunt (2004) The long term outlook for zinc, Zinc metal service. October, 2004, *Mining & Metal Consultants*.
- Canterford, J.H., Tong, D. (1986) The hydrometallurgy of zinc. *Institute of Chemical Metallurgy*, Academia Sinica, Beijing, pp. 1-49.
- Chaves, A.P., Chierigati, A.C. (2002) Estado da Arte em Tecnologia Mineral. *CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, pp. 1-214.
- Ciminelli, V.S.T.(2005). Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. *Revista Brasil Mineral*, 256, novembro, pp. 80-92.
- Feneau, C. (2002). Non-ferrous metals from Ag to Zn. Ed. Umicore, pp. 218-233.
- Gonzalez, J.A. (1997) Identifying research opportunities in zinc electrowinning. *J.Met.*, 20, pp. 38-39.

- Guimarães, S.B. (2005) Fundamentos da Mineralogia Descritiva. *Manual de Mineralogia Descritiva*. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, pp. 1-19.
- Jari, N. (2004) Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process. *Hydrometallurgy*, 73, pp. 123–132.
- Jesus, C. A. G. (2001) *Balanço Mineral Brasileiro zinco*, pp. 345-357.
- Magalhães, W.F.(1998) Tratamento de concentrados sulfetados de zinco. *Congresso ABM*.
- Meisel, G.M. (1974) New generation zinc plants, design features and effects on costs. *J. Metals*, 26 (8), pp. 25-32.
- Moreira, M., Loureiro, M.A. (1999) Não ferrosos alumínio-zinco, perfil setorial, *INDI/P1/MM/005/EP/-/05/1999*.
- Nelson, A. (1998) Novel activators in cobalt removal from zinc electrolyte by cementation. *McGill University*, Montreal.
- Nicol, J.M. (2005) Electrowinning and electrorefining of metals. A course presented to UFMG, Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Murdoch University (Parker Centre), Brasil, pp.1-23.
- Pereira, D.D. (2006) Recuperação de zinco presente em efluentes industriais produzidos pela Votorantim Metais unidade Três Marias utilizando-se a técnica de extração líquido-líquido. *Dissertação de Mestrado*, Engenharia Química, Escola de Engenharia, UFMG.
- Raghavan, R., Mohanana, P. K., Verma, S. K. (1999) Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*, 51, pp. 187-206.
- Reuter, M.A., Sudhoolter, S., Kruger, J., Koller, S. (1994) Synthesis of process for the production of environmentally clean zinc. *Minerals Engineering*, 8, pp. 201-219.
- Sakata, M., Imai, T.; Horiuchi,A, Kondo, Y., Kusano, M. (2005) Zinc smelters survey. In: *Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing*, Kyoto, Japan, 17-19 October, pp.139-202.

- Souza, A.D. (2001) Processo de integração dos tratamentos de concentrados ou minérios de zinco e ustulados de zinco sulfetado, *patente PI 0106186-0*.
- Souza, A.D. (2005) Processo integrado: biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco. *Dissertação de Mestrado*, Engenharia de Minas e Metalurgia, Redemat/UFOP.
- Souza, A.D. (2007). Comunicação pessoal.
- Svens, K., Kerstiens, Bernd, Runkel, Marcus (2003) Recent Experiences with Modern Zinc Processing Technology. *Erzmetall*, pp. 94 –103.
- Umicore (2001) Manual de processo e operação de eletrólise. *UM Engineering NR Manual 2102.2-E-700-MBA-9900*, pp. 01-54.
- Wilkinson, S. (2005) The zinc industry: challenges and opportunities. *International Lead Zinc Research Organization*, International Zinc Association, pp. 31-43.
- Van der Pas, V., Dreisinger, D.B. (1996) A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*, 43, pp. 187–205.
- Yang, D., Xie, G., Zeng, G., Wang, J., Li, R. (2006) Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, 81, pp. 62-66.
- Zeng, G., Xie, G., Yang, D., Wang, J., Li, X., Li, R. (2006) Effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution. *Minerals Engineering*, 19, pp. 197-200.

## 1.6 Bibliografia consultada

- Andrade, M.L.A., Cunha, L.M.S.; Vieira, J.R.M., Oliveira, E.F.C. (1998) Mercado Nacional de zinco: evolução e perspectivas. *BNDES setorial*. <http://www.bndes.gov.br/conhecimento/bnset/set802.pdf>. Acessado em janeiro/2007.

- Anuário Mineral Brasileiro (2005) Parte I: Estatística Mineral Global.  
<http://www.dnpm.gov.br/portal/conteudo.asp?IDSecao=68&IDPagina=64>.  
Acessado em dezembro/2006.
- Casaroli, S.J.G., Cohen, B., Tong, A.R., Linkson, P.; Petrie, J.G. (2005) Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering*, 18, pp. 1282-1288.
- Santiago, L.E. (1977) Efeito de algumas impurezas inorgânicas e variáveis operacionais na eletrorrecuperação de zinco. Dissertação de mestrado, UFMG.

## 2 REDUÇÃO DO CONSUMO DE ZINCO NA ETAPA DE PURIFICAÇÃO DO LICOR PRODUZIDO NA LIXIVIAÇÃO DE MINÉRIOS SULFETADOS E SILICATADOS

### 2.1 Introdução

Os processos de lixiviação não são totalmente seletivos e geram impurezas que devem ser removidas dos licores ricos (“*Pregnant leach solutions*” – PLS), de forma a adequá-los às exigências da etapa de recuperação do metal. A precipitação iônica, em geral, e a cementação, em particular na indústria do zinco, são amplamente utilizadas como processos de purificação do licor (Ciminelli, 2005). A etapa de purificação da usina de Três Marias torna-se particularmente relevante, uma vez que o concentrado apresenta características diferenciadas e únicas em relação àqueles tratados nas usinas convencionais de sulfeto. Como consequência das características dos minérios tratados, é gerado um licor com concentrações mais baixas que o convencional de uma série de impurezas (Cu, Ni, Cd, Co), conforme descrição no capítulo anterior. Esta particularidade inviabiliza a recuperação de sub-produtos de valor agregado (e.g. cádmio e cobre), como é usualmente praticado em outras empresas. O excesso de pó de zinco requerido na cementação é também item de controle em relação ao aspecto econômico, questão comum às usinas. As análises dos sólidos gerados nos processos de cementação indicam teores geralmente superiores a 40% Zn (Casaroli *et al.*, 2005). Os processos de purificação do licor via cementação e o tratamento dos resíduos gerados tornam-se, portanto, fonte potencial de otimização do processo e de redução de um atual passivo ambiental, causado pelo grande volume de resíduos gerados. A estes fatores soma-se a tendência de uma redução da qualidade dos concentrados sulfetados com o crescente teor de impurezas.

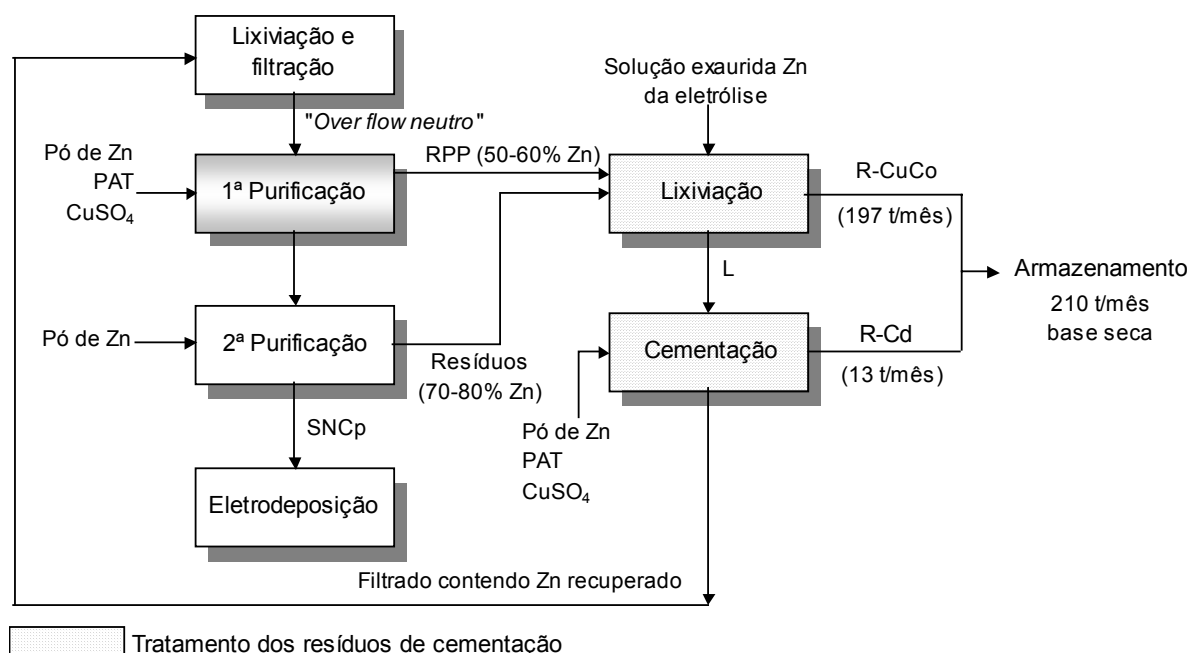
No processo RLE (“*Roast-Leach-Electrowinning*”) de produção de zinco metálico, a remoção de impurezas é fundamental para a qualidade de depósito e manutenção da eficiência de corrente (Boyan *et al.*, 2004; Casaroli *et al.*, 2005). Do ponto de vista termodinâmico, o processo de eletrorrecuperação de zinco é desfavorável em relação à decomposição da água (potencial de redução do íon  $Zn^{2+}$  é mais negativo em relação à formação de hidrogênio). A recuperação de zinco metálico a partir de solução sulfúrica

torna-se viável pela elevada sobretensão do hidrogênio gasoso em relação ao zinco (Tozawa *et al.*, 1992). Neste ponto, é essencial a qualidade do eletrólito, que deve ter o nível de impurezas reduzido, sendo este usualmente praticado em  $< 0,5\text{mg/L Cu}$ ,  $< 1\text{mg/L Cd}$ ,  $< 0,3\text{mg/L Co}$ ,  $< 0,2\text{mg/L Ni}$  (Sakata *et al.*, 2005). Ressalta-se que estes níveis são superiores àqueles praticados pela usina Votorantim Metais Zinco unidade Três Marias (VM-Zn-TM), tipicamente para cobre ( $< 0,01\text{mg/L}$ ), cobalto ( $< 0,15\text{mg/L}$ ) e níquel ( $< 0,01\text{mg/L}$ ). Tozawa *et al.* (1992) registra que algumas impurezas, além de serem codepositadas com o zinco, agem como catalisadores para a reação competitiva de "evolução de hidrogênio", causando reduções significativas na eficiência de corrente. Casaroli *et al.* (2005) reforçam ainda que, embora o zinco seja um metal com potencial redutor relativamente alto, a complexidade da solução pode alterar os potenciais em que as reações de redução ocorrem. Nessas condições, reações indesejáveis de precipitação e de formação de complexos podem levar a uma remoção incompleta das impurezas, via cementação. Esta afirmação demonstra uma vez mais a complexidade das reações de redução e a necessidade de um maior entendimento das mesmas, bem como do estabelecimento de um rigoroso controle na remoção das impurezas presentes no eletrólito de zinco. Aos fatores complexidade da solução e concentração das impurezas na solução, somam-se ainda a quantidade e a reatividade (função das características da interface metal-solução, área superficial exposta, dentre outras) do pó de zinco, a agitação da solução, o pH e a temperatura como fatores determinantes da eficiência da remoção de impurezas por cementação.

Dentre as impurezas presentes no eletrólito de zinco, o cobalto é considerado como a impureza de maior dificuldade de remoção e de grande efeito deletério na eficiência de corrente. Impacta diretamente na eficiência da purificação do eletrólito em vista da sua baixa concentração relativa aos outros metais e da velocidade mais lenta de precipitação. Umetsu (2005), Nelson *et al.* (1998) e Nelson (1998) enfatizam que o mecanismo de remoção de cobalto é relativamente pouco conhecido e complexo, o que corrobora a dificuldade de sua remoção do eletrólito. Um eletrólito de zinco contendo tipicamente de 10 - 20mg/L de cobalto deve ser purificado até concentrações da ordem de 0,1 – 0,3mg/L,

níveis muitas vezes difíceis de serem alcançados e controlados (Tozawa *et al.*, 1992). Para se atingir as concentrações ideais, o consumo de pó de zinco torna-se excessivamente elevado; segundo Nelson *et al.* (1998), são utilizadas acima de 300 vezes a quantidade estequiométrica de pó de zinco. Casaroli *et al.* (2005) também afirmam que, na prática, a cementação desta impureza é geralmente conduzida com uma compreensão limitada das reações fundamentais e que a forma com que o pó de zinco é adicionado é otimizada por "tentativa x erro" em função de concentrados de zinco específicos. As barreiras cinéticas para a remoção de Co envolvidas na cementação são superadas com a adição de aditivos, entre os quais combinações do tipo Cu-Sb e Cu-As (Nelson *et al.*, 1998).

Na usina de Três Marias a purificação da solução é feita em duas etapas. A primeira utiliza pó de zinco (1,5 a 1,8kg/m<sup>3</sup> de solução de "over flow" da lixiviação neutra), sulfato de cobre (especificado entre 40 - 200mg/L) e antimônio (0,7 a 0,9g Sb/kg pó Zn adicionado), na forma de tartarato de potássio e de antimônio, em temperatura de 70-75°C (monitorada somente no primeiro tanque de processo) e pH 4,4-5,0 (monitorado no terceiro de sete tanques no total). O pH do "over flow neutro" que chega à purificação é controlado em 4,0 - 4,5. A segunda etapa é realizada com a finalidade de remoção do cádmio residual, uma vez que este possui concentração relativamente elevada em relação ao cobalto. Esta purificação é feita a aproximadamente 50 - 60°C, pH 4,5-5,0 (não constituindo itens de monitoração) e dosagem de pó de Zn >10kg/h (vazão 190-200m<sup>3</sup>/h). O processo é apresentado esquematicamente na Figura 2.1. Na primeira etapa de purificação, são gerados resíduos de cementação (RPP – resíduo da 1ª purificação) que são posteriormente tratados por lixiviação seletiva do Zn e cementação de impurezas (Co) para recuperação de zinco na forma de sulfato de zinco. Os resíduos remanescentes deste processamento - R-CuCo e R-Cd - representam uma perda de zinco equivalente a aproximadamente 0,48% (em relação ao zinco que alimenta a usina via concentrados). O R-CuCo representa a maior perda associada, correspondente a mais de 90% do Zn contido nestes materiais. Ressalta-se que estes resíduos constituem um passivo ambiental crescente, contribuindo com aproximadamente 300t de resíduos/mês (base úmida) que são estocados e demandam a cada dia novos investimentos de expansão das áreas de armazenamento.



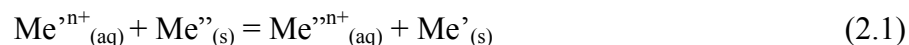
Legenda: PAT: tartarato de potássio e antimônio, RPP: resíduo da 1ª purificação, SNCp - Solução Neutra Concentrada após a purificação, R-CuCo: resíduo de cementação Cobre-Cobalto, R-Cd: resíduo de cementação de cádmio.

**Figura 2.1:** Fluxograma esquemático do processo de purificação e tratamento dos resíduos de cementação da VM-Zn-TM, com destaque para as etapas em estudo.

Diante da exposição anterior e considerando a tendência de aumento do teor de impurezas, em especial de cobalto, nos concentrados sulfetados foi proposto o estudo do processo de purificação do eletrólito da usina de Três Marias através da cementação com pó de zinco na presença de íons cúpricos e de antimônio. Como as faixas recomendadas de pH e temperatura estão bem consolidadas pela literatura, assim como pela prática industrial, selecionaram-se os parâmetros "tempo de residência" e "granulometria do pó de Zn adicionado" para serem avaliados. O objetivo maior é aliar uma eficiente remoção de impurezas com a redução do consumo de pó de zinco e do volume de resíduos gerados, melhorando-se assim o processo atual de purificação do licor. Ressalta-se que os resíduos gerados são classificados como perigosos (Classe I ABNT NBR 10004:2004 – Resíduos Sólidos), motivação adicional para a eliminação ou redução dos grandes volumes atualmente gerados.

## 2.2 Revisão da literatura

Uma reação global de oxidação-redução por cementação pode ser representada pela equação (2.1) (Ciminelli, 2004). Para que a reação seja possível do ponto de vista termodinâmico, a diferença de potencial entre os pares ( $\Delta E = E_h'' - E_h'$ ) deve ser positiva.



onde:  $Me''_{(s)}$  representa o metal redutor menos nobre (zinco no presente trabalho), com potencial eletroquímico de redução,  $E_h'$

$Me^{n+}_{(aq)}$  representa o íon do metal mais nobre (Co, Cu, Cd, Ni, Pb), presente em solução, com potencial eletroquímico de redução,  $E_h''$ .

O potencial eletroquímico padrão de redução para cada uma das impurezas estudadas, assim como o  $\Delta E$  utilizando zinco como agente redutor, são apresentados na Tabela II. 1. Do ponto de vista cinético, as principais variáveis que afetam as reações de cementação são quantidade, a área superficial e a reatividade do pó de Zn, o pH, a temperatura, a agitação, a presença de aditivos, a composição da solução e a presença de  $O_2$ .

**Tabela II. 1:** Série de potenciais eletroquímicos a 25°C e concentração 1mol/L.

Semi-reação	$E_h^0$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Me^{n+}/Zn$	Semi-reação	$E_h^0$ (V)	$\Delta E$ (V)	$Me^{n+}/Zn$
$Zn^{2+}/Zn$	-0,76			$2H^+/H_2$	0,00		
$Fe^{2+}/Fe$	-0,44	+0,32		$Sb^{3+}/Sb$	+0,10	+0,86	
$Cd^{2+}/Cd$	-0,40	+0,36		$As^{3+}/As$	+0,30	+1,06	
$Co^{2+}/Co$	-0,28	+0,48		$Cu^{2+}/Cu$	+0,34	+1,1	
$Ni^{2+}/Ni$	-0,25	+0,51		$Co^{3+}/Co$	+0,40	+1,16	
$Pb^{2+}/Pb$	-0,13	+0,63		$Cu^+/Cu$	+0,52	+1,28	

Fonte: Pourbaix (1966)

De acordo com a Tabela II.1, as reações de cementação de todas as impurezas presentes no licor de zinco são termodinamicamente favoráveis. Na prática, entretanto, a remoção do Co constitui um ponto crítico na purificação e esta dificuldade tem motivado diversos estudos, relatados a seguir.

Alguns autores sugerem a temperatura como o parâmetro mais crítico na cementação (Tozawa *et al.*, 1992). O aumento da temperatura traz efeitos benéficos à taxa de

cementação do Co (Tozawa *et al.*, 1992; Lew *et al.*, 1993; Borve, 1994). Lew *et al.* (1992) mostraram que a taxa máxima de reação de cementação ocorre em 80°C. Isto pode sugerir uma oportunidade de melhoria no processo da usina em estudo, tendo em vista que o monitoramento se encontra em uma faixa menor de temperatura, isto é, entre 70-75°C. Esta temperatura considera a reação competitiva de evolução de hidrogênio a partir da oxidação do Zn metálico. A taxa de evolução de hidrogênio aumenta muito mais com a temperatura do que a reação de cementação do Co até atingir um patamar, a partir do qual a reação não mais é favorecida. Concentrações mais elevadas de Co no licor exigem temperaturas mais elevadas (Nelson, 1998). Os melhores resultados para uma solução contendo 30mg/L Co foram obtidos em temperatura de 95°C e em pH de 3,8 a 4,2. Para Borve (1994), a condição ótima utilizando uma solução industrial da empresa Norzink (contendo 150g/L Zn, 7mg/L Co e adições de 8mg/L de  $Sb^{+3}$  e 82,6mg/L  $Cu^{2+}$ , 515mg/L Cd, 2,5g/L pó de zinco) foi de 80°C em pH < 4. Na usina de Três Marias, os teores de Co em solução são relativamente baixos ( $\approx$  3 - 5mg/L na solução de lixiviação) e a temperatura 70-75°C adotada na purificação a princípio mostra-se satisfatória. O efeito benéfico da temperatura é evidente considerando o mecanismo de controle químico, da reação de cementação do Co a partir de uma solução de sulfato de zinco (Nelson, 1998).

O pH da solução afeta a taxa de cementação, embora aparentemente com menor influência, se comparado à temperatura e às concentrações de reagente (Nelson, 1998). Existe uma faixa ótima de operação, que está entre pH 4,0 e 4,4, segundo Lew *et al.* (1993). Embora seja importante manter o pH o mais elevado possível de forma a minimizar a evolução do hidrogênio, um pH muito elevado por outro lado, favorece a formação de sulfato básico ou hidróxido de zinco. A formação destes compostos reduz as taxas de cementação, pela passivação da superfície do pó de zinco (Nelson, 1998).

Lew *et al.* (1993) afirmam que a concentração ótima de pó de zinco para a remoção de Co com o processo de ativação por Sb é de 4g/L, quantidade típica utilizada na indústria para concentrações de Co da ordem de 30mg/L (Van der Pas e Dreisinger, 1996). O tamanho das partículas é importante: uma menor granulometria (< 24 $\mu$ m de diâmetro) favorece a

cinética e uma menor concentração final de Co (Adams *et al.*, 1995). Estudos sobre o efeito da morfologia do pó de zinco não foram encontrados na literatura pesquisada.

Soluções industriais que alimentam a etapa de cementação contêm tipicamente 150g/L  $Zn^{2+}$ . Segundo Fountoulakis (1983), na ausência de íons  $Zn^{2+}$  a cementação do Co ocorre rapidamente e apresenta uma energia de ativação de 13kJ/mol, indicando uma reação controlada por transferência de massa. Pequenas concentrações de  $Zn^{2+}$ , entretanto, são suficientes para inibirem fortemente a taxa de cementação, segundo Tozawa *et al.* (1992) e Nelson (1998). A energia de ativação aumenta, relatada em 39kJ/mol (Kim *et al.*, 1992), 86,6kJ/mol (Lew *et al.*, 1993) e 65kJ/mol (Van der Pas e Dresinger, 1996), indicando que os íons zinco interferem negativamente na reação (Blaser *et al.*, 1983; Van der Pas e Dresinger, 1996). Xiong *et al.* (1989) postulam que a reação entre os íons zinco e os íons  $OH^-$  gerados durante a redução de  $H^+$  pode formar hidróxido de zinco coloidal que age como um inibidor da reação, através da passivação da superfície metálica. Os íons zinco são também hidrolisados para produzir a espécie  $ZnOH^+$  (Baes e Mesmer, 1986), de acordo com a reação:



K é a constante de equilíbrio, a 25°C. Este valor diminui ligeiramente com o aumento da temperatura, segundo Baes e Mesmer (1986). Alguns estudos mostram a inibição da redução do cobalto pela adsorção específica de íons  $ZnOH^+$  no pó de zinco (Tanabe *et al.*, 1995; Van der Pas e Dresinger, 1996). Nelson *et al.* (1998) constataram que os efeitos de passivação são pronunciados para tempos de residência menores; acima de 80 min de reação, os efeitos de inibição tendem a se estabilizar.

A presença de oxigênio na cementação favorece o aumento do consumo de zinco e a redissolução do Co através das seguintes reações (Nelson *et al.*, 1998):



Nelson *et al.* (1998) afirmam ainda que, embora a solubilidade do oxigênio no eletrólito de zinco a 95°C seja inferior a 9mg/L, o seu efeito na estabilidade do depósito e no consumo de pó de zinco pode ser significativo. Adams *et al.* (1995), em concordância com Nelson *et al.* (1998), destacam que a empresa Pasma Metals, utilizando nitrogênio no estágio de cementação reduziu o consumo específico de pó de Zn, a partir da redução da concentração do oxigênio em solução.

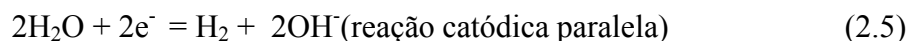
### 2.2.1 Mecanismos de remoção de cobalto

Considerando apenas os potenciais eletroquímicos padrão de redução do Co ( $Eh^0 = -0,28V$ ) e do Zn ( $Eh^0 = -0,76V$ ), não se poderiam esperar dificuldades na remoção do Co. Na prática, a reação de cementação do cobalto não pode ser estimada termodinamicamente pela diferença de potenciais entre os metais zinco e o cobalto, mas por meio de fases mistas, presentes nos produtos de cementação (Wadsworth *et al.*, 1979; Yamashita *et al.*, 1997).

A literatura mostra que grande atenção tem sido dada à identificação de ligas que podem ser formadas durante a cementação de Co a partir de eletrólitos de  $ZnSO_4$ . Vários mecanismos têm sido propostos para correlacionar a remoção de Co com o tipo de liga formada (Yamashita *et al.*, 1997; Takeshi *et al.*, 1998). Van der Pas e Dreisinger (1996) sugerem que, na ausência de aditivos, o cobalto não pode ser depositado na forma pura, mas como uma liga zinco-cobalto que consiste primariamente de um zinco depositado subpotencialmente (deposição anômala).

A eletrodeposição do Co e do Ni a partir de um eletrólito, simples ou mais complexo, ocorre de uma maneira anômala (Orinakova *et al.*, 2006; Krisha *et al.*, 2005). O termo “co-deposição anômala” é utilizado para designar a deposição preferencial do metal menos nobre (ie. Zn), em relação a um metal mais nobre, como Co e Ni (Orinakova *et al.*, 2006; Fratesi *et al.*, 1997; Krisha *et al.*, 2005). Este fenômeno tem sido revisto amplamente para ligas binárias e muitos modelos têm sido desenvolvidos para descrever este comportamento. Apesar deste esforço, o mecanismo de co-deposição anômala não é totalmente compreendido (Krisha *et al.*, 2005; Bockman *et al.*, 2000). Uma explicação para

a co-deposição anômala é a formação de um hidróxido do metal menos nobre na região catódica, causada por um aumento local do pH (Yang *et al.*, 2006). O hidróxido pode inibir a deposição do metal mais nobre (Orinakova *et al.*, 2006; Nelson *et al.*, 1998). O mecanismo geralmente aceito é baseado na formação e na adsorção de hidroxí-complexos metálicos de Co ou de Zn na superfície de deposição (Orinakova *et al.*, 2006):



M pode representar o zinco ou o cobalto. Entre o zinco e o cobalto, o zinco é adsorvido preferencialmente (Orinakova *et al.*, 2006). A formação de  $\text{OH}^-$  na equação (2.5) favorece ainda mais a formação da espécie  $\text{MOH}^+$  e sua adsorção. Estudo similar foi desenvolvido para o Ni, o que é importante ser ressaltado, em função da similaridade deste metal com o cobalto (Orinakova *et al.*, 2006).

De acordo com Bockman *et al.* (2000), o pH no cátodo pode ser de 2 a 3 unidades maior que o pH do “*bulk*” durante a eletrodeposição do cobalto e do zinco, presentes no eletrólito de sulfato de zinco. A precipitação de sais básicos na superfície metálica foi identificada tanto em processos de cementação, quanto de eletrodeposição de cobalto a partir de um eletrólito contendo 1,5%  $\text{Co}^{2+}$  e 98,5%  $\text{Zn}^{2+}$  em pH 2. Dentre os sais básicos formados, foram citados:  $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnSO}_4$ ,  $3\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e  $6\text{Zn(OH)}_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Ainda segundo Bockman *et al.* (2000), os produtos da cementação podem ser a mistura de metais e ligas, sais básicos e sulfatos.

Durante o processo de cementação, a deposição de cobre e de outros metais pode também aumentar a evolução de hidrogênio, com a conseqüente elevação do pH, segundo o mecanismo indicado abaixo (Orinakova *et al.*, 2006):





A taxa determinante da reação é função da ligação do hidrogênio com a superfície metálica M (M = Co, Ni, Cu, Cd). A maior parte do hidrogênio adsorvido reage para fornecer moléculas de hidrogênio gasoso seguindo um estágio de dessorção indicado pelas equações (2.10a) ou (2.10b), esta com um consumo de um segundo próton.

Industrialmente, o processo de remoção de cobalto é feito com o auxílio de “ativadores” compostos de arsênio e antimônio, em combinações do tipo arsênio-cobre ou antimônio-cobre (Van der Pas e Dresinger, 1996; Dreher *et al.*, 2001; Boyan *et al.*, 2004; Jarí, 2004; Xu *et al.*, 2006). O processo com antimônio requer temperaturas mais elevadas (80-95°C) do que o processo com arsênio (70-75°C), embora utilize concentrações menores de aditivos, da ordem de 2mg/L, comparado com 50 - 100mg/L para os processos utilizando arsênio (Nelson, 1998). A concentração ótima de antimônio é de 3 - 4mg/L, com uma concentração de 50 - 100mg/L de cobre (Borve, 1994). Embora as pesquisas sobre o mecanismo de atuação dos ativadores tenham evoluído, há ainda muito a ser compreendido, particularmente sobre a atuação conjunta de cobre e antimônio.

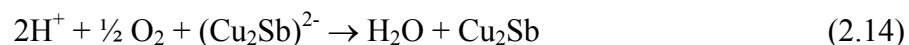
A presença de cobre, sem ativadores como o Sb ou As, melhora ligeiramente a remoção de cobalto, mas o depósito formado é instável, ocorrendo sua redissolução (Nelson *et al.* 1998). O antimônio melhora significativamente as taxas e a extensão da reação, enquanto o cobre e o antimônio juntos, levam a melhores taxas de remoção e a estabilidade do depósito. A remoção mais eficiente de Co foi atingida na presença de 30mg/L Cu e 2mg/L de Sb (a 95°C, dosando 5g/L de pó de Zn a 7µm, pH 4,0). Análises do eletrólito sugerem que o antimônio e o cobre formam um substrato para a redução do cobalto (Van der Pas e Dresinger, 1996). Os autores demonstraram, por análise de microscopia eletrônica de varredura, que os aditivos Sb e Cu são cementados da solução rapidamente e formam um substrato para a redução do Co. Alguns autores, entretanto, sugerem que a cementação do Co ocorre a partir da formação de uma liga com Sb, que então é cementada da solução (Van

der Pas e Dresinger, 1996). A importância da presença de  $\text{Cu}^{2+}$  na cinética de precipitação de Co foi também confirmada por Borve (1994). A melhor combinação inicial foi de 50-100mg/L Cu e 3-4mg/L de antimônio; observou-se que o cobre precipita muito próximo de grãos contendo cádmio-antimônio.

Nelson (1998) explica o efeito do cobre através da formação de uma liga de  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  que melhora a cementação do Co, segundo as reações:



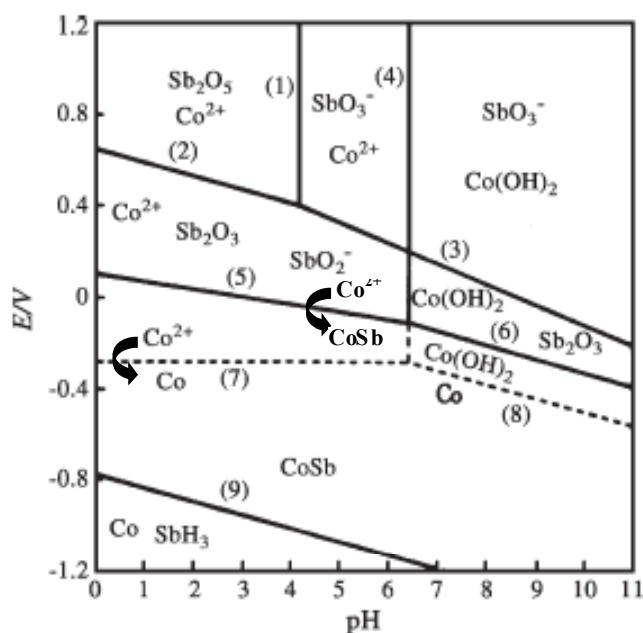
O mesmo autor sugere outra hipótese para o efeito do cobre: a formação da liga  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  despolariza a evolução de hidrogênio e a redução do oxigênio dissolvido:



O efeito benéfico do Sb na taxa de cementação do Co com pó de Zn pode ser também atribuído à mudança de carga na interface metal-solução. O autor observa ainda uma redução significativa de adsorção cumulativa de  $\text{Zn}^{2+}$  na superfície do Sb, permitindo que os íons  $\text{Co}^{2+}$  alcancem a superfície de reação. Jarí (2004) acrescenta que a ausência de ativadores em solução favorece um aumento significativo da formação de sulfatos básicos de zinco no entorno do pó de zinco, inibindo a reação de cementação do Co. Xu *et al.* (2006) e Van der Pas e Dresinger (1996), afirmam que o antimônio e o cobalto se combinam para formar um composto intermetálico durante a remoção de Co por cementação com pó de zinco, o que aumenta a força motriz termodinâmica de remoção do Co. O mecanismo de ativação é ilustrado no diagrama Eh-pH mostrado na Figura 2.2. Segundo Xu *et al.* (2006), quando o pó de zinco está presente, o antimônio, na forma de  $\text{HSbO}_2$  e de  $\text{SbO}_2^-$ , combina-se com os íons  $\text{Co}^{2+}$  para formar o composto intermetálico,  $\text{CoSb}$ , segundo as reações:

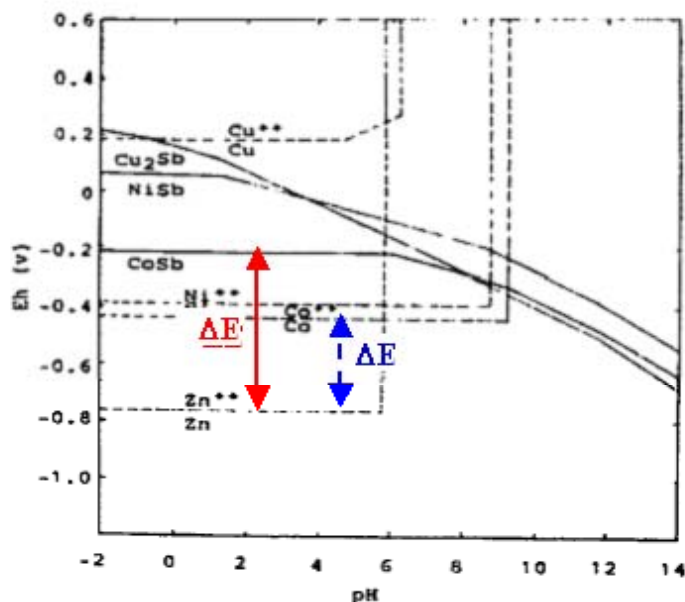


O diagrama Eh-pH do sistema Co-Sb-H<sub>2</sub>O (Figura 2.3) mostra que o potencial redox do par Co<sup>2+</sup>/CoSb é 200mV maior que do que o potencial para a reação Co<sup>2+</sup>/Co, de forma que a força motriz para a remoção de Co por cementação com pó de zinco é aumentada e favorece a reação. Xu *et al.* (2006) comprovaram por microscopia eletrônica a formação do composto intermetálico, CoSb, e a presença de zinco como um sulfato básico de zinco, óxido de zinco e zinco metálico. Os autores observaram ainda que durante a remoção de CoSb da solução de sulfato de zinco, o pH na superfície do metal aumenta, favorecendo a precipitação do sal de zinco. Singh (1996) e Nelson *et al.* (1998) concordam com esta afirmação. Diagramas de potencial Eh-pH para M-As-H<sub>2</sub>O e M-Sb-H<sub>2</sub>O (M = metal) mostram que arsenitos e antimonitos metálicos de Cu, Co e Ni são todos mais nobres que o metal puro (Tozawa *et al.*, 1992). A Figura 2.3 mostra o sistema M-Sb-H<sub>2</sub>O comparado aos potenciais dos pares Co<sup>2+</sup>/Co, Ni<sup>2+</sup>/Ni e Cu<sup>2+</sup>/Cu, comprovando o aumento da força motriz (ΔE), para a redução dos cátions metálicos na presença do antimônio.



Fonte: Xu *et al.* (2006)

**Figura 2.2:** Diagrama Eh-pH do sistema Co-Sb-H<sub>2</sub>O a 25°C (atividade=1)



Fonte: Tozawa *et al.* (1992)

**Figura 2.3:** Diagrama Eh-pH para o sistema M-Sb-H<sub>2</sub>O [Cu]=[Ni]=[Co]=10<sup>-5</sup>M, [Zn]=1M

A presença de cádmio em pequenas quantidades demonstra ser benéfica na remoção de cobalto: foi observado que adições de Cd<sup>2+</sup> acima de 100mg/L (a 95°C, dosando 5g/L de pó de Zn a 50 - 75µm, pH 4,0, 30mg/L Cu<sup>2+</sup>, 2mg/L Sb<sup>3+</sup>) agem sinergisticamente com Sb-Cu, levando a uma concentração final de Co inferior àquela obtida utilizando somente Sb-Cu (Yang *et al.*, 2006). Dreher *et al.* (2001) também reforçam que o cádmio age sinergisticamente com o antimônio e o cobre formando ligas, o que resulta em níveis significativamente mais baixos de Co e redução da dissolução do pó de zinco. Esta é portanto, uma questão a ser considerada nos circuitos de purificação que removem completamente o cádmio antes do cobalto. Yang *et al.* (2006) confirmam que a remoção de Co aumenta linearmente com o aumento de concentração de Cd<sup>2+</sup> até 300mg/L, sendo removido acima de 80% da concentração inicial para concentrações de Cd<sup>2+</sup> próximas a 400mg/L (a 90°C e 1h de experimento). A presença de uma quantidade mínima de cádmio é sugerida como necessária para a remoção de Co.

A literatura, portanto, permite elucidar e resumir algumas hipóteses sobre os possíveis mecanismos para a remoção de Co do eletrólito de zinco. Foi visto que embora o potencial eletroquímico de redução do Co seja favorável à sua remoção com pó de Zn, o potencial

desenvolvido pelo sistema é diferente do potencial termodinâmico analisado isoladamente para os pares envolvidos. A remoção de Co envolvendo o par Co-Zn é do tipo anômala, em que o Zn, metal menos nobre é adsorvido preferencialmente. A adsorção de íons  $\text{Zn(OH)}^+$  nos sítios catódicos - favorecida pelo aumento do pH local na interface sólido/"*bulk*" com a evolução de hidrogênio - inibe a deposição do Co. Embora a precipitação de sulfatos básicos ou hidróxidos de Co tenha sido constatada em alguns estudos, localizada principalmente em áreas de evolução de hidrogênio, os depósitos de Co são instáveis e se redissolvem. Isto é verdade especialmente quando é reduzida ou cessada a força motriz que mantém o pH local elevado, principalmente nos intertícios dos cimentos formados. As barreiras cinéticas para a purificação do Co são então vencidas com a utilização de ativadores (antimônio ou arsênio), combinados com cobre ou cádmio. A forma de atuação dos aditivos é explicada através da formação de ligas de Co-Sb ou da espécie  $(\text{Cu}_2\text{Sb})^{2-}$  que formam um substrato catódico favorável à cementação do Co.

## **2.3 Materiais e métodos**

### **2.3.1 Materiais**

As amostras frescas dos resíduos de cementação gerados durante a primeira purificação (RPP) e aquele decorrente de seu tratamento (R-CuCo) foram fornecidos pela Votorantim Metais, negócio zinco-Três Marias. A coleta dos mesmos foi feita por amostragem diretamente nos filtros do processo industrial em 3 posições de cada placa de torta filtrada: início, meio e fim e em quantidades aproximadas de 500g de resíduo/amostragem. Os resíduos foram homogeneizados e quarteados imediatamente após coleta para composição de única amostra, de aproximadamente 500g. O programa de coleta foi executado a cada turno de operação, durante 5 dias consecutivos.

As amostras foram acondicionadas em sacos plásticos lacrados, para posteriormente serem utilizadas. Procurou-se com este procedimento minimizar alterações de natureza física ou química na composição do material, tais como aglomeração e oxidação, que porventura viessem a interferir nos ensaios de caracterização e de lixiviação/cementação. O pó de zinco, produzido por atomização na própria usina, foi coletado e armazenado em recipiente

lacrado, em quantidade suficiente para a execução de todos os ensaios de cementação e de caracterização. Os insumos utilizados na purificação do licor foram o tartarato de potássio e antimônio e o sulfato de cobre, ambos com grau de pureza comercial, utilizados no processo industrial da usina.

### 2.3.2 Caracterização das amostras

Com o intuito de uma primeira avaliação sobre os materiais, utilizou-se a Fluorescência de raios-X. As amostras, pulverizadas e prensadas, tiveram suas análises químicas elementares semiquantitativas realizadas em um espectrômetro de fluorescência de raios-X, marca Philips, modelo PW2400.

A análise quantitativa elementar foi feita a partir da utilização da espectrometria de absorção atômica-atomização eletrotérmica (AA), com equipamento marca Perkin Elmer, modelo A. Analyst, ou da espectrometria óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), marca Spectro Analytical Instruments, modelo Spectroflame. A preparação das amostras para a análise química quantitativa, bem como a técnica necessária, foram adotadas em função dos elementos e suas respectivas concentrações, conforme descrito na Tabela II. 2. O detalhamento dos métodos se encontra no Anexo III.

**Tabela II. 2:** Técnicas utilizadas para análise química quantitativa das amostras.

AMOSTRA	ELEMENTO	TÉCNICA ANALÍTICA
Sólidos	Cd, Cu, Ni, Co e Pb	AA
	Zn	ICP-OES
Licores e soluções	Cd, Ni, Cu e Pb	AA
	Co	Colorimetria
	Zn	Volumetria (complexação)
	Zn	ICP-OES (concentrações <1g/L)

Para a identificação das fases presentes, utilizou-se a técnica de Difratomia de raios-X. As amostras, finamente pulverizadas (< 75µm), foram preparadas em um porta-amostras, formando uma pastilha levemente compactada. Estas pastilhas foram então submetidas a análises semiquantitativas por difratometria de raios-X realizadas em um Difratomômetro

Philips, modelo PW1710, utilizando radiação  $\text{CuK}\alpha$  e cristal monocromador de grafita. A velocidade de varredura foi de  $0,06^\circ 2\theta$ , o tempo de contagem foi de 1s, com um intervalo de varredura de  $4^\circ$  até  $90^\circ 2\theta$ . A tensão utilizada foi de 40kV, a corrente de 20mA e o padrão do banco de dados utilizado foi PDF-2 do ICDD – “*International Centre for Diffraction Data*”.

A avaliação por imagem das amostras sólidas particuladas foi feita utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) e um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X (EDS). Coladas em um porta-amostra de carbono com uma fita condutora de carbono, as amostras foram examinadas ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV – JEOL Modelo 6360LV) e analisadas usando o Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS-ThermoNORAN Modelo QUEST). Os elementos de número atômico igual ao do oxigênio e maior ou igual ao número atômico do sódio foram analisados qualitativamente e semiquantitativamente, sendo os resultados apresentados a partir da normalização do espectro obtido. Uma seção polida de cada amostra foi também preparada sendo as partículas embutidas em resina Epóxi, lixadas e polidas de maneira convencional. Após finalizar o polimento com pasta de diamante de  $1\mu\text{m}$ , as seções foram recobertas com uma camada condutora de carbono (metalização) e observadas no MEV. Nas amostras polidas do resíduo R-CuCo, as partículas analisadas por EDS foram mapeadas visando mostrar a distribuição dos elementos analisados. As imagens foram obtidas por elétrons secundários, com aumentos diversos e um tempo total de análise de 30s. A tensão utilizada foi de 15kV e a corrente de 860mA.

Na caracterização da distribuição granulométrica do pó de zinco foram quarteados 250 gramas, que foram peneirados a úmido na malha de 400 mesh Tyler ( $38\mu\text{m}$ ). O material passante foi seco em estufa a  $60^\circ\text{C}$  por 12h e pesado. O material retido em  $38\mu\text{m}$  foi seco em estufa sob as mesmas condições e peneirado utilizando um equipamento de vibração mecânica por 30min.

### 2.3.3 Avaliação do efeito da granulometria do pó de zinco na purificação do licor

O processo de purificação do eletrólito de zinco praticado pela usina VM-Zn-TM e a cementação das impurezas em função da granulometria de pó de zinco adicionado foram avaliados. Os ensaios foram realizados em batelada, escala de laboratório, utilizando 3,0 litros de solução em um béquer. Um impelidor tipo axial foi usado para manter a solução sob agitação constante, a 400rpm. A solução industrial, amostrada na própria usina VM-Zn-TM, foi utilizada nos experimentos logo após a coleta, com a finalidade de minimizar efeitos de alteração de composição. A composição desta solução (“*over flow* neutro da lixivação”), caracterizada em pH 3,5-4,0, é apresentada na Tabela II. 3.

**Tabela II. 3:** Composição da solução industrial da usina Votorantim Metais Zinco.

ELEMENTO	COMPOSIÇÃO	ELEMENTO	COMPOSIÇÃO
Zn	≈ 140 g/L	Co	3,4 mg/L
Cd	136,6 mg/L	Ni	3,1 mg/L
Cu	165,7 mg/L	Pb	8,5 mg/L

As melhores condições de pH e temperatura, já bem estabelecidos pela literatura, foram adotadas em pH igual a 4,0 e temperatura de 75 - 80°C, embora a temperatura praticada na usina seja mais baixa, entre 70-75°C. Esta faixa é justificada em função da baixa concentração de Co, que seria mais facilmente removido nestas condições. O pH foi medido utilizando um pHmetro Digimed com compensação de temperatura e mantido entre 3,5 - 4,0, pela adição de ácido sulfúrico, para evitar a precipitação de sais de zinco. Um termômetro digital foi utilizado para controlar a temperatura, mantida entre 75 - 80°C com o auxílio de uma chapa de aquecimento controlada por termostato.

O pó de zinco, produzido na própria usina pela atomização de zinco líquido SHG (elevado grau de pureza, > 99,995%), foi adicionado em uma única dose, no início de cada ensaio. A dosagem utilizada foi igual àquela praticada industrialmente na etapa da 1ª purificação (2,0g/L) e com a granulometria de 59,8% na faixa de - 48 +200 mesh Tyler (-300µm +75µm, <sup>1</sup>d<sub>médio Sauter</sub>: 79,87µm).

<sup>1</sup> O diâmetro médio de Sauter (d<sub>médio Sauter</sub>) é definido como o diâmetro de uma esfera que possui a mesma relação volume/área superficial como uma partícula de interesse.

A especificação atualmente praticada é de máximo 55% retido em 75 $\mu$ m. Foram analisadas as seguintes granulometrias: 100% retido nas malhas de 100 mesh Tyler (-300 $\mu$ m +150 $\mu$ m,  $d_{\text{médio Sauter}}$ : 199,98 $\mu$ m), 200 mesh Tyler (-300 $\mu$ m +75 $\mu$ m,  $d_{\text{médio Sauter}}$ : 139,48 $\mu$ m), 325 mesh Tyler (-300 $\mu$ m +45 $\mu$ m,  $d_{\text{médio Sauter}}$ : 101,70 $\mu$ m) e 100% passante na malha de 325 mesh Tyler (-45 $\mu$ m,  $d_{\text{médio Sauter}}$ : 36,66 $\mu$ m). O aditivo utilizado foi o antimônio, em concentração única de 1,6mg/L Sb na forma de tartarato de antimônio e potássio.

As curvas de concentração em função do tempo de cementação foram levantadas para cada um dos contaminantes do eletrólito, Cu, Cd, Co, Ni, Pb, com um tempo de residência semelhante ao praticado industrialmente (total de 2h), correspondente à primeira etapa de purificação do eletrólito designado como “*over flow* da lixiviação neutra” (fluxograma, Figura 2.1). As curvas e dados relativos à remoção destas impurezas são apresentados no Anexo V. Avaliou-se, de acordo com a prática industrial atual, a influência da granulometria do pó de zinco no processo de purificação da solução da usina Votorantim Metais Zinco como possibilidade de se reduzir o consumo de pó de zinco ou o tempo de residência atualmente praticados.

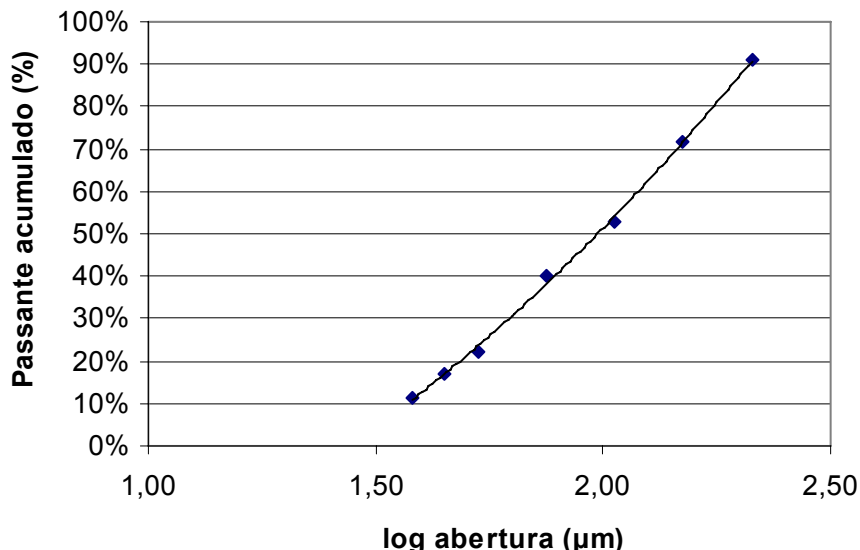
## 2.4 Resultados

### 2.4.1 Caracterização das amostras

O pó de zinco utilizado em todos os ensaios de cementação apresenta os teores de impurezas descritos na Tabela II. 4. Na Figura 2.4 é apresentada a distribuição granulométrica correspondente ao pó zinco.

**Tabela II. 4:** Teores de impurezas no pó de zinco da VM-Zn-TM.

ELEMENTO	TEOR (%)	ELEMENTO	TEOR (%)
Cu	0,0003	Co	0,0003
Cd	0,0004	Ni	0,0004
Pb	0,0019	Fe	0,0011



**Figura 2.4:** Curva de caracterização para a distribuição granulométrica do pó de zinco produzido pela VM Zn TM e utilizado nos ensaios.

O “*top size*” (malha que corresponde à passagem de 100% do material peneirado) da amostra é 300μm; a distribuição retida acumulada foi calculada para a amostra, a partir da distribuição de massa: o d10 é de 270μm, o d50 de 100μm e o d90 é de 36μm. Da distribuição avaliada no peneiramento, 59,8% do material concentra-se na faixa granulométrica - 300μm + 75μm (-48 + 200 mesh Tyler), demonstrando que o material é relativamente fino.

A análise química semiquantitativa por fluorescência de raios-X no RPP e no R-CuCo mostra que os elementos Zn e O apresentam-se em elevada concentração em ambos os resíduos, o que pode sugerir presença de fases oxidadas, além de excesso de zinco metálico não reagido. O elemento Cd apresenta elevada concentração no resíduo de 1ª purificação (RPP) e média concentração no R-CuCo. O Cu foi detectado em média concentração no resíduo R-CuCo e em baixa concentração no RPP. A análise sugere, portanto, que o RPP é rico em Cd e o R-CuCo é rico em cobre, o que faz sentido, tendo em vista que o R-CuCo representaria a lixiviação seletiva de Zn no resíduo RPP, lixiviando mais facilmente o cádmio e concentrando o cobre, que é um constituinte mais nobre. Os demais elementos,

Co, Ni, Mn, Pb, As, K, Si, Ca e Al foram detectados como traços e o enxofre em pequenas concentrações para ambas as amostras. Os espectros correspondentes se encontram no Anexo IV.

As análises químicas quantitativas dos resíduos RPP e R-CuCo são apresentadas na Tabela II. 5. O resíduo RPP é rico em Zn, Cu, Cd e sulfato, ao passo que o R-CuCo, embora menos rico, apresenta elevada composição de Zn e de Cd, é equivalentemente rico em sulfato e muito concentrado em Cu. Conforme descrito anteriormente (Figura 2.1), o RPP é um resíduo gerado durante a cementação das impurezas contidas no licor da lixiviação neutra (“*over flow neutro*”). Nesta etapa, é utilizado grande excesso de pó de Zn para cementar impurezas como Cd, Cu, Pb e Ni, mas principalmente o Co.

**Tabela II. 5:** Composição química dos resíduos de cementação lavados em água quente

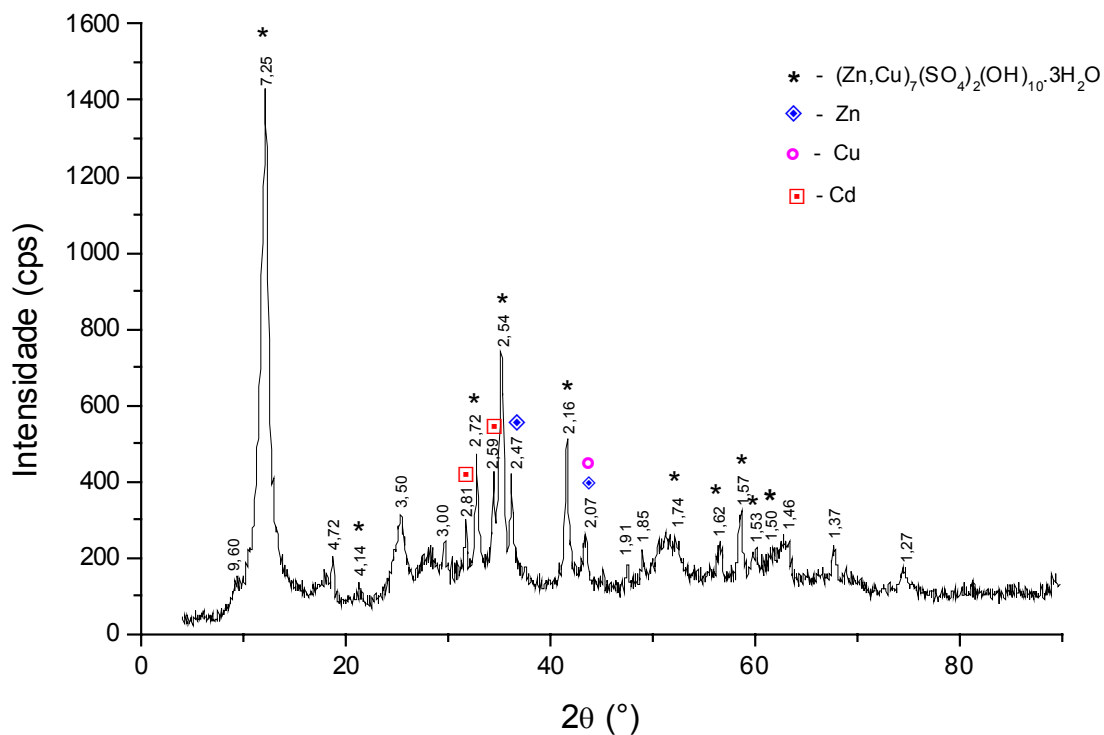
ELEMENTO	TEOR/ TIPO DE RESÍDUO	
	RPP	R-CuCo <sup>1</sup>
Zn (%)	48,89	28,96
Cd (%)	10,15	8,54
Cu (%)	5,76	22,93
Co (%)	0,276	0,336
Ni (%)	0,308	0,630
Pb (%)	1,79	5,76
As (%)	<0,001	<0,001
Sb (%)	0,106	0,332
Mn (%)	0,003	0,189
Fe (%)	0,062	0,081
Ca (%)	0,014	0,021
Mg (%)	0,005	0,004
Ge (%)	<0,001	<0,001
Al (%)	<0,005	<0,005
SO <sub>4</sub> (%)	12,51	7,86
<sup>2</sup> H <sub>2</sub> O (%)	20,12	24,35

<sup>1</sup> Esta designação segue a nomenclatura da usina VM-Zn-TM

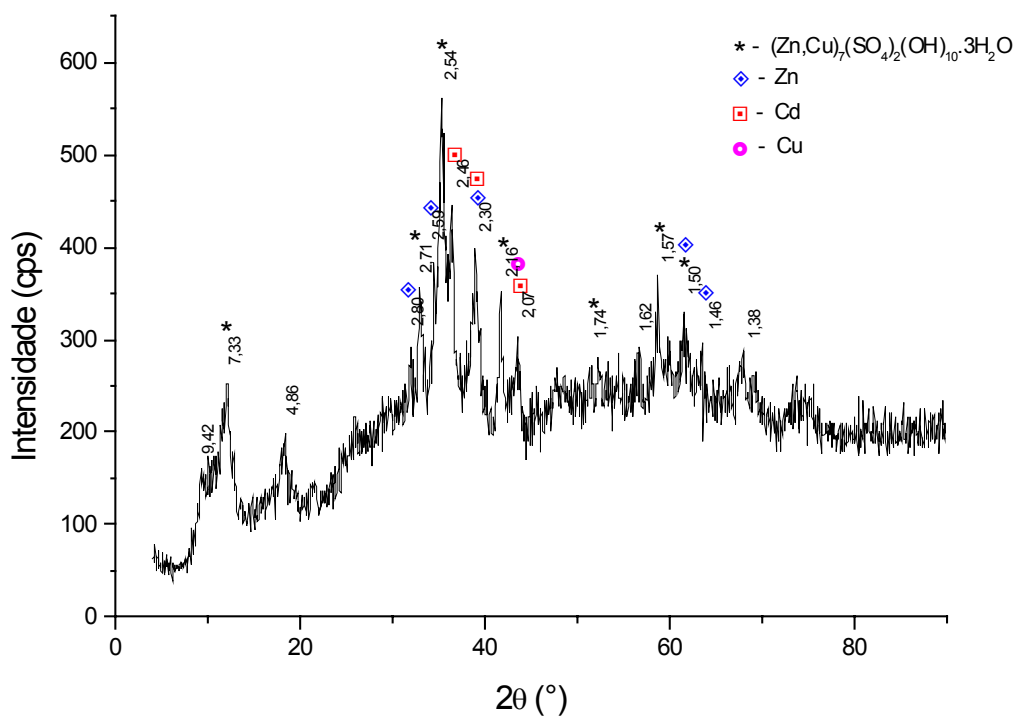
<sup>2</sup> Umidade

Espera-se, portanto, que este material contenha muito zinco, além de Cd e Cu, elementos mais facilmente removidos por cementação e pelas elevadas concentrações relativas no licor (Tabela II. 3) e o segundo ainda pelo elevado potencial redox (Tabela II. 1). Em relação ao R-CuCo, verifica-se que a quantidade menor em zinco confirma a lixiviação do metal presente no RPP, favorecendo a concentração de metais mais nobres como o Cu na fase sólida. A significativa redução de massa na lixiviação do RPP contribui ainda mais para a respectiva concentração dos demais elementos. As análises dos sólidos gerados nos ensaios de tratamento dos resíduos de cementação indicam teores de 29% Zn e 23% Cu, uma oportunidade de redução de custo e de gerenciamento em relação à geração destes resíduos. O material apresenta um potencial de tratamento, por exemplo, através de uma lixiviação total seguida de cementação seletiva ou de uma lixiviação seletiva com cementação eventual de impurezas. O consumo de pó de Zn, entretanto, deve ser avaliado do ponto de vista técnico-econômico, devido ao excesso necessário. As Figuras 2.5 e 2.6 indicam as fases cristalinas presentes em ambos os resíduos de cementação, RPP e R-CuCo.

A análise semiquantitativa por DRX indicou a predominância de uma fase oxidada, um sulfato básico de zinco e cobre hidratado -  $(\text{Zn,Cu})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  - em ambas as amostras de resíduos. Esta observação confirma estudos relatados anteriormente, sobre a formação de sulfatos básicos de zinco sobre o núcleo do pó de zinco (Fratesi *et al.*, 1997; Nelson *et al.*, 1998; Orinakova *et al.*, 2006; Bockman *et al.*, 2000). De acordo com a literatura pesquisada, esta é a 1ª vez que se observa a formação de um sulfato básico de zinco e cobre.



**Figura 2.5:** Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios-X no resíduo de 1<sup>a</sup> purificação lavado em água.

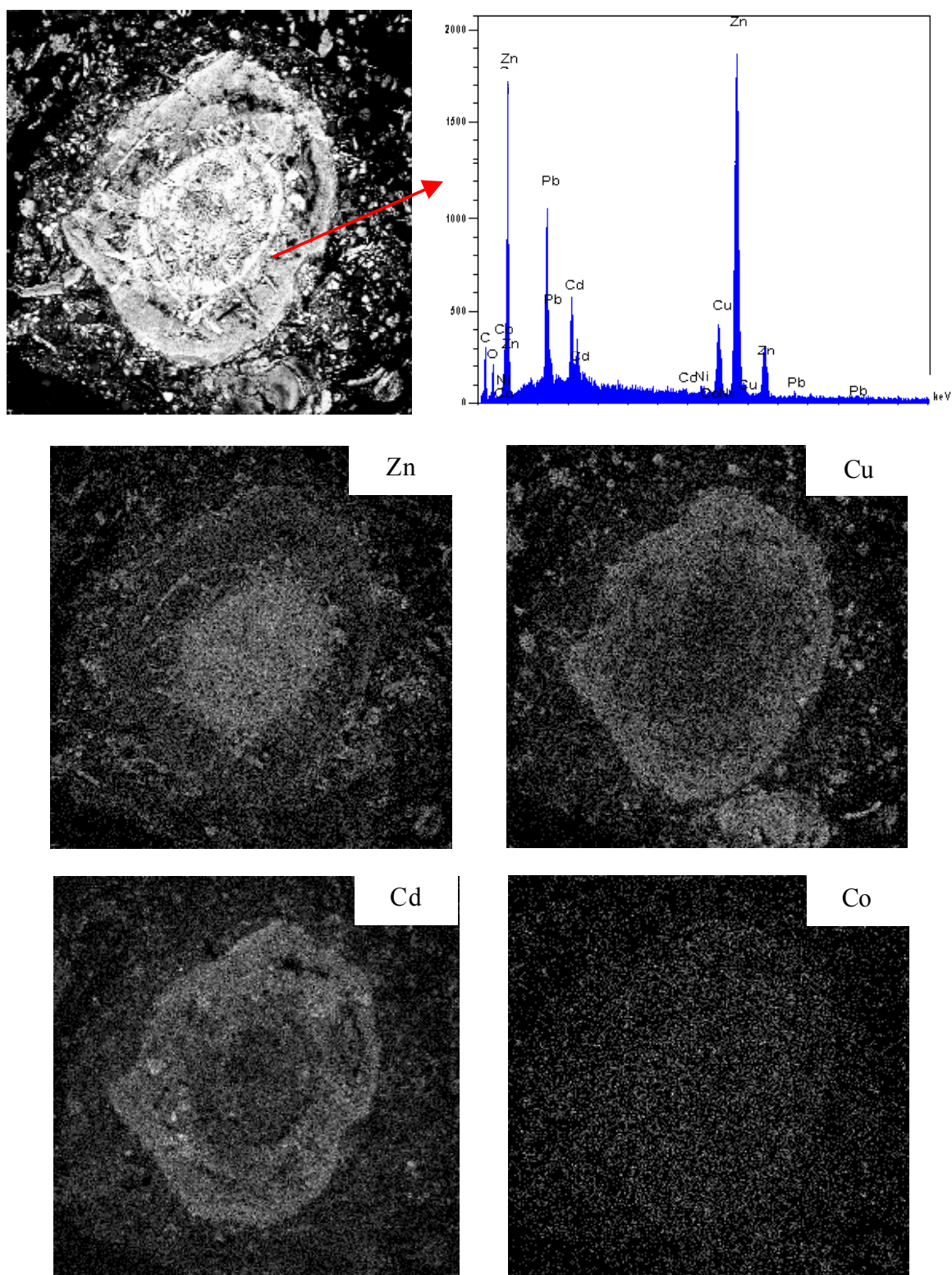


**Figura 2.6:** Fases cristalinas identificadas por Difração de Raios-X no resíduo CuCo lavado em água.

Observa-se que as concentrações relativas de Zn, Cu e Cd metálicos foram mantidas em baixa concentração em ambas as amostras, embora com uma ligeira predominância do Cd metálico. Este resultado destaca a remoção significativa do cobre na forma de sal, o que surpreende, considerando que a concentração relativamente elevada no licor e o  $\Delta E$   $\text{Cu}^{2+}/\text{Zn}$  favorecem a precipitação do metal. Outro aspecto a ser destacado é que o zinco residual ( $\approx 50\%$  no RPP) predomina na forma oxidada e não metálica. Isto aponta para uma grande janela de oportunidade no que se refere à eficiência de processo. Ou seja, se se adiciona excesso de pó de zinco visando à disponibilidade de superfície metálica para que a reação redox ocorra, este excesso está sendo perdido em reações paralelas de oxidação do metal.

Não foram observados outros óxidos ou hidróxidos, tais como  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; estes também não relatados na literatura avaliada. A presença do sulfato básico de zinco e cobre como espécie predominante corrobora a não identificação da fase Co metálica, já que funciona como barreira cinética para a cementação do mesmo. Soma-se a este fato, a pequena concentração  $\text{Co}^{2+}$  praticada no licor da usina VM-Zn-TM, talvez insuficiente para ser detectada no cimento, mesmo na forma de ligas.

O aumento do “*background*” no R-CuCo evidencia a lixiviação do Zn no RPP (composição rica da amostra), acentuando a presença de fases amorfas (não identificadas). Por outro lado, torna igualmente evidente o potencial de recuperação de metais de valor agregado no processo de tratamento dos resíduos. A análise das partículas do R-CuCo utilizando o MEV e o EDS é apresentada Figura 2.7.



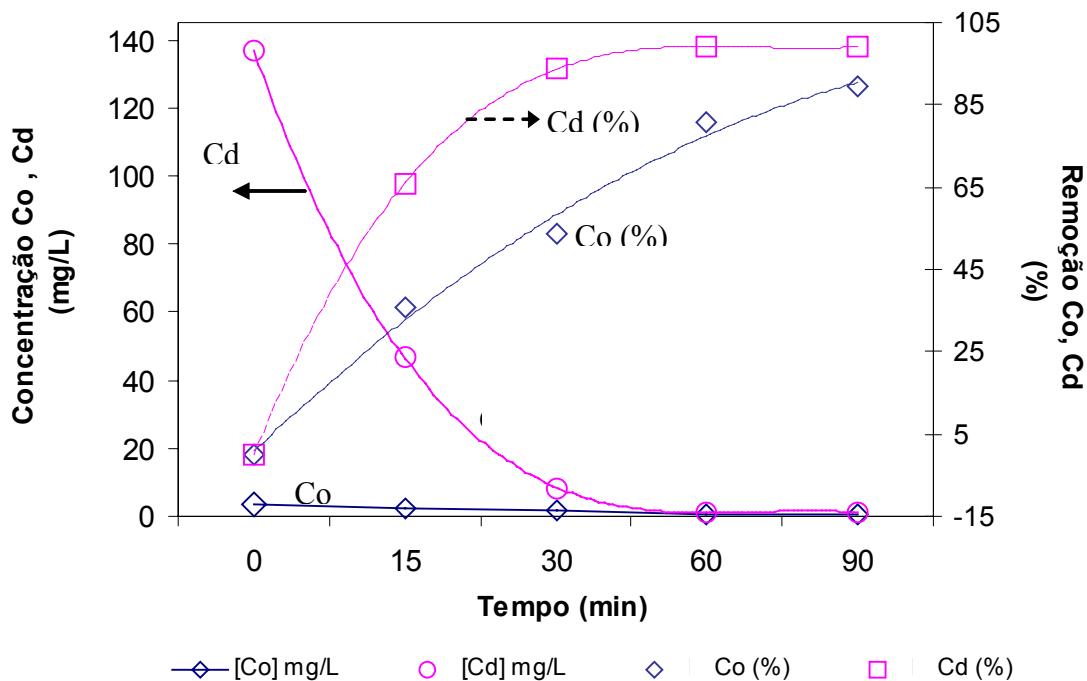
**Figura 2.7:** Análise de uma partícula do resíduo CuCo lavado em água e seu respectivo espectro de EDS e mapeamento por raios-X : Zn, Cu, Cd e Co.

A análise das partículas por EDS e seu mapeamento através da técnica de mapeamento de raios-X mostrou como se concentram os elementos analisados ao longo das partículas. Na parte central da partícula permanece o núcleo de zinco não reagido, mais compacto, e em seu entorno, pontos de concentração de cádmio e de cobre: o Cu se concentrou mais acentuadamente em torno do núcleo de zinco, porém também apareceu por toda a partícula. A presença dispersa de cobre na amostra, porém intensa, pode reforçar a hipótese do mecanismo de formação de substratos de Cu-Zn para a deposição de cobalto, que também se apresentou igualmente disperso em toda a área analisada. Em relação ao cádmio, este concentrou-se homogeneamente em torno do núcleo, realçando um aspecto de deposição porosa e irregular ao microscópio. O mesmo foi observado por Casaroli *et al.* (2005).

#### **2.4.2 Avaliação do efeito da granulometria do pó de zinco na purificação do licor**

A cinética de remoção lenta do Co requer o uso de excessos substanciais de pó de zinco aumentando as perdas de zinco associadas nos resíduos de cementação, conforme já discutido anteriormente. Estas perdas conseqüentemente afetam os custos operacionais e reduzem a recuperação metalúrgica. Como estratégia para a redução do consumo de pó de Zn e das perdas de zinco, especificamente na usina da Votorantim, procurou-se avaliar os parâmetros granulometria do pó Zn (relacionado à área superficial) e o tempo de residência em relação aos praticados no circuito atual. A escolha destas variáveis fundamenta-se no seu impacto diretamente na formação do precipitado e pelo fato de serem de relativa facilidade de ajuste operacional. Além disso, as outras variáveis, pH e temperatura, também importantes no processo de cementação, já possuem faixas bem consolidadas.

Como análise neste estudo, foram relacionadas a remoção das impurezas da solução e as concentrações de Co e de Cd no licor, tendo em vista que a taxa de remoção do Cu é rápida (Jari, 2004). Na Figura 2.8 é apresentado o perfil de concentração do Co e do Cd, em função do tempo para uma granulometria mais grosseira do pó de Zn (-300 $\mu$ m +150 $\mu$ m), a partir de uma solução contendo 3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd e 165,7mg/L Cu.



**Figura 2.8:** Influência da granulometria  $-300\mu\text{m} +150\mu\text{m}$  do pó de zinco na remoção do cobalto e do cádmio em função do tempo, em eletrólito de  $\text{ZnSO}_4$  (3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb, 75-80°C, pH 3,5-4,0, 1,6 mg/L Sb).

Observa-se que a concentração inicial de Cd é muito maior que a de Co (40 vezes superior). Sua remoção foi de 94% nos primeiros 30min, ao passo que a do Co foi de apenas 53%. Isto demonstra as diferenças na cinética das reações.

A Tabela II. 6 apresenta a remoção de cada uma das impurezas após 90min de reação, comparada à especificação de concentração máxima da usina. Pode-se observar que a especificação não é atendida para o Cd e para o Co, embora seja satisfatória para as demais impurezas. O percentual de remoção de todas elas foi superior a 89%.

**Tabela II. 6:** Avaliação da cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>, utilizando pó de Zn -300µm +150µm.

Me	[Me]i (mg/L)	[Me]f (mg/L)	% remoção (90min)	Especificação	Purificação
Cd	136,6	1,06	99,22	< 1,0 mg/L	2 <sup>a</sup> etapa
Cu	165,7	0,03	99,98	< 0,05 mg/L	* SNCp
Co	3,4	0,35	89,71	< 0,15 mg/L	1 <sup>a</sup> etapa
Ni	3,1	0,01	99,68	< 0,01 mg/L	* SNCp
Pb	8,5	<0,1	98,82	-	-

\* SNCp: Solução Neutra Concentrada após a purificação

A Tabela II. 7 mostra o perfil de remoção de concentração de cada uma das impurezas em função do tempo, ainda para a granulometria mais grosseira. Em relação ao Cd, a diferença em relação ao limite especificado encontra-se dentro do erro experimental, indicando ser necessário um tempo ligeiramente superior aos 90min de reação ou uma menor granulometria do pó de zinco. Ressalta-se que a especificação para o Cd é exigida atualmente ao término da segunda etapa de purificação do processo estudado. O tempo de residência atual praticado pela usina é de 2h para a primeira etapa de purificação e de 2h para a segunda etapa, totalizando 4h de tempo de residência para a cementação das impurezas estudadas. Os resultados obtidos indicam um potencial para a melhoria do processo: a remoção das impurezas poderia ocorrer nos níveis especificados na primeira etapa de purificação. Nota-se que o maior ponto de inflexão na curva de remoção para todas as impurezas ocorre em 30min de reação.

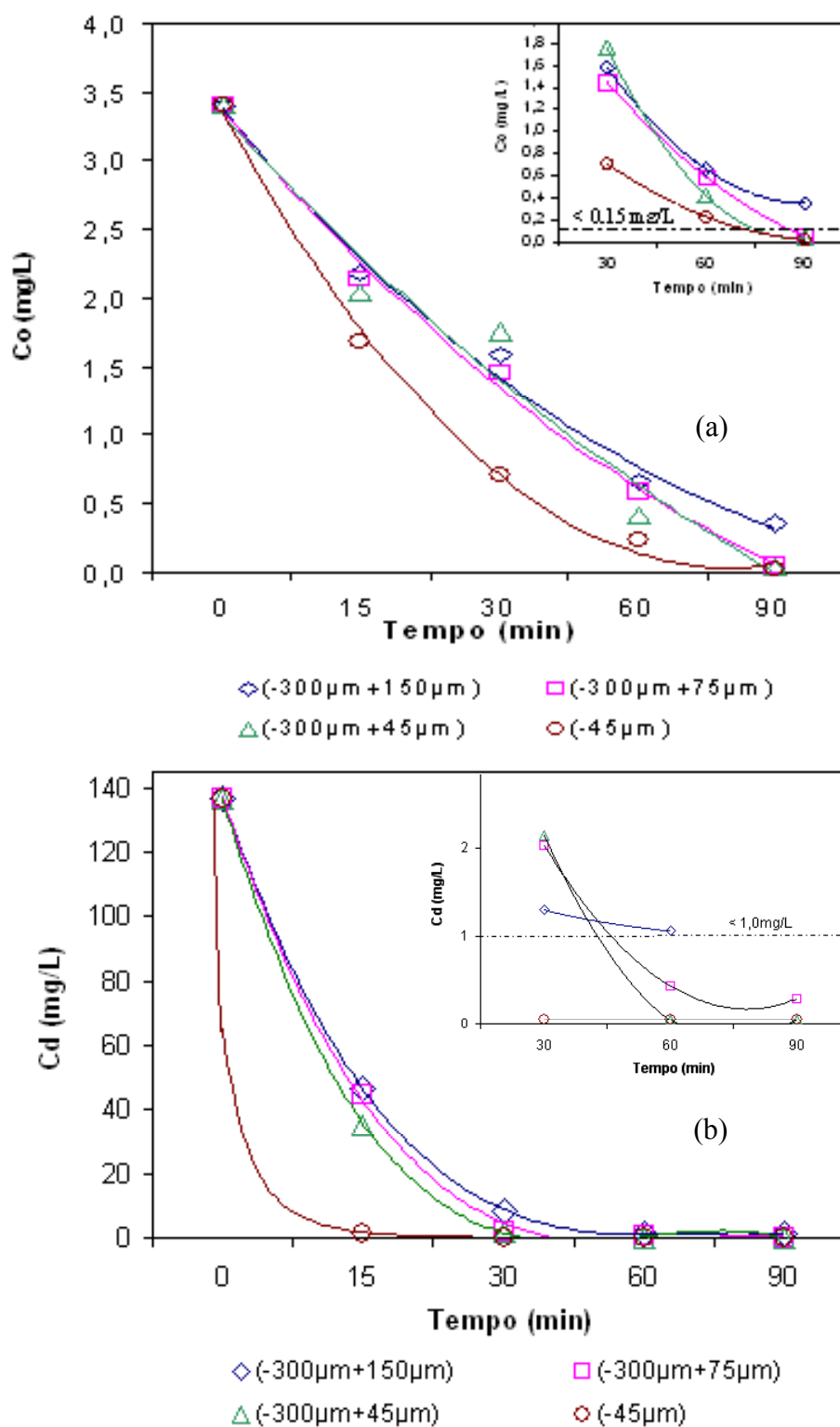
**Tabela II. 7:** Redução da concentração das impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub> em função da adição de pó de Zn na granulometria -300µm +150µm.

Tempo (min)	Cd (mg/L)	Cu (mg/L)	Co (mg/L)	Ni (mg/L)	Pb (mg/L)
0	136,6	165,7	3,4	3,1	8,5
15	46,7	18,69	2,18	1,81	5,1
30	8,22	2,55	1,58	0,82	<0,10
60	1,3	0,08	0,66	0,02	<0,10
90	1,06	0,03	0,35	0,01	<0,10
SNCp	<1,00	<0,05	<0,15	<0,01	-

\* SNCp: Solução Neutra Concentrada após a purificação

A Figura 2.9 mostra o efeito da granulometria do pó de Zn na cementação do Co e do Cd. As curvas de cementação para o Co e para o Cd comprovam a diferença na cinética da reação de cementação envolvida para cada um dos elementos, em todas as granulometrias, sendo este efeito mais pronunciado para uma área superficial maior ( $-45\mu\text{m}$ ).

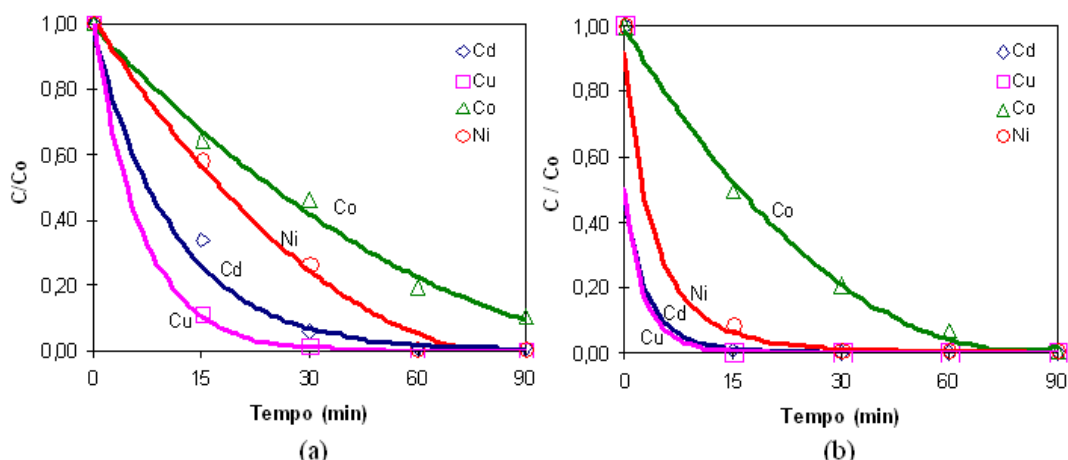
Efeitos similares foram verificados para o Cu, Ni e o Pb. A remoção de Co é bem mais lenta que a remoção de Cd, em todas as granulometrias utilizadas de pó de zinco. A remoção de níquel também apresentou uma cinética relativamente lenta, similar ao cobalto. Este comportamento confirma a observação feita por Jari (2004) e por Orikanova *et al.* (2006), que discutem o mecanismo de deposição do níquel em comportamento anômalo, similarmente ao cobalto. A utilização de uma granulometria mais fina, permitiria atingir o valor especificado para o Co e para o Cd em tempo inferior a 90 min ainda na primeira etapa da purificação. As remoções das impurezas e as concentrações finais em função da granulometria de pó de Zn, assim como as curvas de remoção para Cu, Ni e Pb encontram-se no Anexo V.



**Figura 2.9:** Efeito da granulometria do pó de zinco e do tempo de reação na cementação (a) do cobalto e (b) do cádmio em eletrólito de  $ZnSO_4$  (3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb 75-80°C, pH 3,5-4,0).  
 “Top size” pó de zinco: - 300 $\mu$ m.

A Figura 2.10 compara a cinética de remoção dos diferentes metais para duas granulometrias de pó de zinco. O efeito da granulometria do pó de zinco é menos pronunciado para o Co em relação aos outros metais, o que está coerente com o mecanismo mais complexo da cementação. A disponibilidade de área superficial de zinco metálico pode também ser função da forma de dosagem no processo. O efeito de granulometria também não se mostrou pronunciado para o chumbo.

Outra alternativa a ser avaliada em relação à melhoria da cinética de remoção do Co e das outras impurezas está relacionada ao tratamento da superfície do pó de Zn com os próprios ativadores, Sb e Cu. Conforme verificado na literatura, estes reagentes modificam a superfície do pó de Zn, tornando-a um substrato catódico mais favorável à cementação do Co. O pó de Zn poderia portanto, ser pré-condicionado em polpa com estes reagentes, “ativando” sua superfície anteriormente à sua dosagem no tanque de processo. O tempo até então utilizado em processo para a reação entre o pó de Zn e os reagentes Sb e Cu pode disponibilizar um tempo de residência ainda maior na etapa da 1ª purificação, além de uma possível redução no consumo de Sb. Isto implica diretamente na redução de custos operacionais e eventuais problemas devidos à presença de Sb na eletrólise.

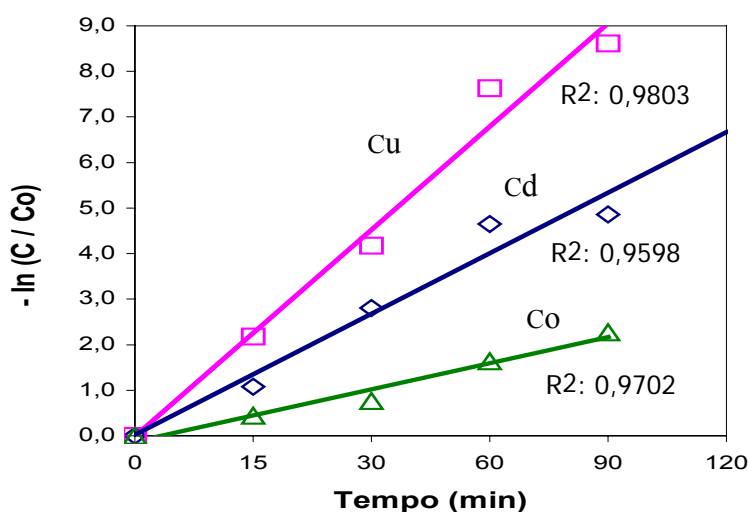


**Figura 2.10:** Perfil de cementação das impurezas contidas em eletrólito de  $ZnSO_4$  em função do tempo de reação e da adição de pó de zinco (a) granulometria –  $300\mu m + 150\mu m$ ; (b) granulometria de  $-45\mu m$  a pH 3,5-4,0;  $75-80^\circ C$ . Composição do eletrólito: 3,4mg/L Co, 136,6mg/L Cd, 165,7mg/L Cu, 3,10mg/L Ni, 8,5mg/L Pb.

Na Figura 2.11 é apresentada a remoção de Co, Cd e Cu ajustada à equação cinética de primeira ordem. Verifica-se que reação de remoção do Co, do Cd e do Cu segue uma reação de primeira ordem, até o tempo avaliado de 90 min. Esta observação é confirmada por Dreher *et al.* (2001) que demonstraram que para uma concentração inicial de Co entre 2,0 e 30mg/L e 85°C a remoção segue um mecanismo de primeira ordem, segundo a equação:

$$-\ln C / C_0 = k' t \quad (2.20)$$

onde  $k'$  é a constante de velocidade aparente da reação, que incorpora os efeitos de temperatura, de área superficial do pó de zinco e da concentração dos ativadores na superfície.



**Figura 2.11:** Ordem da reação para a cementação de impurezas em eletrólito de  $ZnSO_4$  em função da adição de pó de zinco: 1ª ordem para a granulometria  $-300\mu m + 150\mu m$ .

Neste sistema em estudo, especificamente à granulometria de  $-300\mu\text{m} + 150\mu\text{m}$ , as constantes aparentes calculadas foram:  $4,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o Co,  $8,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o Cd e  $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para o Cu. A constante aparente calculada para a reação de remoção do Co no sistema estudado por Dreher *et al.* (2001) foi de  $1,6 \pm 0,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  com concentrações iniciais de Co entre 8-30mg/L,  $[\text{Cu}]_i = [\text{Cd}]_i = 30\text{mg/L}$ ,  $[\text{Sb}]_i = 2\text{mg/L}$  e 3,5g/L de pó de zinco (área superficial de  $1,74\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$  e granulometria de 50 - 75 $\mu\text{m}$ ) a 85°C. O modelo cinético de 1ª ordem não foi considerado satisfatório para concentrações iniciais de Co inferiores a 2mg/L.

A taxa de cementação de Co é dependente das velocidades de difusão dos íons da impureza em direção à partícula de pó de Zn e da difusão dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  em direção ao “*bulk*” da solução, como também da velocidade da reação de oxi-redução (Dreher *et al.*, 2001). A mesma afirmação poderia ser feita para todas as reações envolvendo a cementação de impurezas. Neste estudo cita-se, especificamente para o Co, que outros autores postulam o processo de remoção do Co como sendo controlado quimicamente. Esta citação baseia-se na determinação do elevado valor para a energia de ativação aparente de 51kJ/mol, considerando um sistema que utiliza como aditivos o Cu e o Sb. Resultado semelhante foi obtido por Dreher *et al.* (2001): 86,6kJ/mol, reforçando o papel da barreira cinética na remoção de Co.

No caso do cádmio, embora alguns pesquisadores tenham constatado desvios no gráfico de cinética de primeira ordem, a maioria das publicações postula a cinética de sua remoção como sendo de primeira ordem e a reação controlada por difusão (Karavasteva, 1997; Ku *et al.*, 2002; Yonesi *et al.*, 2006; Blaser *et al.*, 1983). Esta indicação de 1ª ordem foi confirmada neste estudo para granulometrias – 300 $\mu\text{m} + 150\mu\text{m}$ , – 300 $\mu\text{m} + 75\mu\text{m}$ , – 300 $\mu\text{m} + 45\mu\text{m}$ .

Na Tabela II. 8 são destacadas as concentrações satisfatórias à especificação da usina, em função da granulometria de pó de Zn utilizada e do tempo de reação. Avaliando-se comparativamente as granulometrias estudadas e a especificação atual do processo à dosagem de 2,0g/L de pó de Zn, o nível máximo desejável de impurezas já poderia ser

atingido a um pouco mais de 90min de tempo de residência utilizando a granulometria -300 $\mu$ m +75 $\mu$ m (em função da remoção do Cd), ao passo que seria totalmente atendida a um tempo inferior a 90min para a faixa -300 $\mu$ m +45 $\mu$ m. Qualquer que seja a faixa granulométrica escolhida, isto tornaria, portanto, desnecessária a segunda etapa de purificação nas condições atuais e flexibilizaria um tempo de residência adicional de aproximadamente 30min ainda na primeira etapa de purificação do licor.

**Tabela II. 8:** Resumo das concentrações atingidas pela adição de pó de Zn em diferentes granulometrias, comparadas à especificação atual do processo.

GRANULOMETRIA Zn	TEMPO DE REAÇÃO, min (CONCENTRAÇÃO, mg/L)				
	Co	Cd	Cu	Ni	Pb
Especificação. usina: max 55% > 75 $\mu$ m	120'(<0,15)	240'(<0,20)	240'(< 0,05)	240'(< 0,01)	-
-300 + 150 $\mu$ m	90' (0,35)	90' (1,06)	90' (0,03)	90'(0,01)	30' (0,10)
-300 + 75 $\mu$ m	90' (0,05)	90' (0,29)	60' (0,02)	60' (0,01)	30' (0,10)
-300 + 45 $\mu$ m	90' (0,04)	60' (0,05)	60' (0,03)	90'(0,01)	30' (0,10)
-45 $\mu$ m	90' (0,02)	30' (0,05)	30' (0,03)	60'(0,01)	30' (0,10)

( ) indica a concentração em solução

Uma avaliação detalhada entre a disponibilidade de área superficial (função da granulometria), o excesso de pó de zinco e sua forma de dosagem deveriam ser estudados em maior profundidade, para se encontrar a melhor razão “eficiência de remoção/custo”. Dreher *et al.* (2001) afirmam que quando o pó de zinco não está em excesso, a dissolução dos cimentos formados aumenta. Um extenso recobrimento da superfície do pó de Zn com o Co cementado age como um catalisador da reação competitiva de evolução de hidrogênio, o que consome ainda mais pó de zinco. Esta afirmação nos remete ainda a considerar uma avaliação sobre o tempo máximo de residência do processo, de forma a se evitar a redissolução das impurezas. Casaroli *et al.* (2005) observam que a evolução de hidrogênio aumenta o consumo do pó de zinco, causando uma alteração do potencial eletroquímico da solução – comprovado através do aumento do Eh medido - o que conduz a uma reoxidação dos metais cementados.

Com base no estudo realizado e nos níveis de impurezas praticados por outras metalurgias produtoras de zinco, propõe-se a avaliação da eliminação da segunda etapa de purificação da usina VM-Zn-TM. A redução do circuito para apenas uma etapa levaria a um potencial de redução médio de até  $23 \pm 3,7$ t/mês de pó de zinco, o que contribuiria com um aumento de 0,14% no rendimento global da usina. A eliminação desta etapa poderá resultar em ganhos ainda maiores relativos à redução das perdas de zinco e do volume de resíduos gerados. O consumo de pó de Zn médio praticado atualmente na 2ª etapa da purificação da usina é de 8,4% em relação ao consumo total. A economia com o uso do pó de Zn proporcionaria um potencial de receita de US\$ 496 mil/ano, ao preço de venda do zinco SHG de US\$ 1800/t Zn.

## 2.5 Conclusões

A partir dos fundamentos, buscou-se uma melhor condição de purificação do licor em relação ao Co e às impurezas Cu, Cd, Ni e Pb, utilizando os parâmetros granulometria do pó de zinco e tempo de residência.

A caracterização dos resíduos de cementação confirma que a formação de compostos básicos de zinco é inerente ao processo, nas condições de pH e concentrações de zinco exigidas na operação da purificação do eletrólito. Pela 1ª vez, a presença e a predominância de um sulfato básico de Zn e Cu foi observada no resíduo mais rico, gerado na 1ª etapa de purificação, assim como no resíduo após a lixiviação no tratamento dos resíduos de cementação. O resultado da caracterização dos sólidos aponta para possíveis melhorias de processo, de forma a evitar o consumo excessivo de Zn metálico através de reações paralelas e favorecer a reação de cementação do Cu. A não identificação de ligas com Co sugere a ocorrência de passivação da partícula de pó de Zn. A presença de Zn nas amostras, acima de 48% e de 28% respectivamente no RPP e no R-CuCo, demonstra um potencial de melhoria tanto no processo de 1ª purificação, quanto no tratamento dos resíduos de cementação gerados.

A granulometria adicionada de pó de Zn impacta significativamente na cementação das impurezas no eletrólito, à exceção do Co, onde o efeito é menos pronunciado. Os resultados comprovam o quão lenta é a cinética de remoção deste elemento, tornando-se ponto crítico na purificação do eletrólito. A cinética de remoção para o Cu, Cd e Co foi confirmada como sendo de 1ª ordem apenas para a faixa granulométrica -300 $\mu$ m +150 $\mu$ m. As constantes cinéticas aparentes foram calculadas em  $4,2 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o Co,  $8,9 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  para o Cd e  $1,6 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  para o Cu.

Os resultados obtidos com a adição de pó de Zn na faixa granulométrica de -300 $\mu$ m + 45 $\mu$ m ( $d_{\text{médio Sauter}}$ : 101,70 $\mu$ m) sugerem que nas condições avaliadas o tempo de residência atual da usina poderia ser reduzido, garantindo que os níveis de impurezas sejam alcançados. Isto implicaria na eliminação da segunda etapa de purificação e um potencial de redução de consumo de pó de Zn de  $23 \pm 3,7$ t/mês, equivalendo a aumentar o rendimento global da usina em 0,14%. Além disso, a melhoria deste processo com a redução do consumo de pó de zinco proporciona uma receita aproximada de US\$ 496 mil/ano e impacta diretamente na quantidade resíduos gerados – reduzindo o passivo ambiental, assim como a perda associada de zinco contido.

## 2.6 Referências bibliográficas

- Adams, R.W., Hodder, D.G., Martin, G.J. (1995) *Zinc and Lead '95*, Sendai, Japan, pp. 631.
- Baes, C.F., Mesmer, R.E. (1986) *The hydrolysis of cations*. Robert E. Krieger Publishing Co. Florida.
- Blaser, M.S., O'Keefe, J.T. (1983) Cementation of Cd from ZnSO<sub>4</sub> solutions using Zn and Mn powder. International Symposium on Hydrometallurgy, Atlanta, Georgia. *The Metallurgical Society of AIME*, pp. 587-601.
- Bockman, O., Ostvold, T. (2000) Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolytes. *Hydrometallurgy*, 54, pp. 65-78.
- Borve, K. (1994). Norzink removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes. International Hydrometallurgy '94', *Institute of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry*, pp. 563-576.
- Boyan, S.B., Victoria, V.K., Nikolai, K.K. (2004). Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, 73, pp. 163–168.
- Casaroli, S.J.G., Cohen, B. Tong, A.R., Linkson, P., Petrie, J.G. (2005) Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering*, 18, pp. 1282-1288.
- Ciminelli, V.S.T. (2004) Introdução ao processamento aquoso. Notas de aula de Disciplina oferecida ao curso de pós-graduação. Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, pp. 1-239.
- Ciminelli, V.S.T.(2005) Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. *Revista Brasil Mineral*, 256, novembro, pp. 80-92.

- Dreher, T.M., Nelson, A., Demopoulos, G.P., Filippou, D. (2001) The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy*, 60, pp. 105-116.
- Fountoulakis, S.G. (1983) Studies on the cementation of cobalt with zinc in presence of copper and antimony additives. *Pós-doutorado*, Columbia University.
- Fratesi, R., Roventi, G., Giuliani, G. (1997) Zinc-cobalt alloy electrodeposition from chloride baths. *Journal of applied electrochemistry*, 27, pp. 1088-1094.
- Jari, N. (2004) Statistical analysis of cobalt removal from zinc electrolyte using the arsenic-activated process. *Hydrometallurgy*, 73, pp. 123–132.
- Karavasteva, M. (1997) The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, 47, pp. 91-98.
- Krishna, A., Mortaga, M. (2005) Electrochemical studies of zinc-nickel codeposition in sulphate bath. *Applied Surface Science*, 252, pp. 1035-1048.
- Ku, Y. Wu, M., Shen, Y. (2002) A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation. *Separation Science and Technology*, 37 (3), pp. 571-590.
- Lew, R.W., Dreisinger, D.B., Dominguez, J.A.G. (1993) The removal of cobalt-antimony process; kinetics, mechanisms and morphological characterisation. *In: Proceedings of International Symposium "World Zinc '93"*. Hobart, Australia, pp. 227-240.
- Nelson, A. (1998) Novel activators in cobalt removal from zinc electrolyte by cementation. *Dissertação de mestrado*, Departamento de Engenharia de Minas e Metalurgia, McGill University, Montreal, pp. 1-77.
- Nelson, A., Demopoulos, G.P., Houlachi, G., Rosato, L. (1998) Cobalt removal from zinc electrolyte by cementation: fundamentals and new additives. *The Mineral, Metals & Materials Society*, EPD Congress, pp. 785-795.

- Orinakova, R., Turonova, A., Kladekova, D., Galova, M, Smith, R. (2006) Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, 36, pp. 957-972.
- Pourbaix, M.A. (1966) *Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, Oxford.
- Sakata, M., IMAI, T., Horiuchi, A, Morita, K., Kondo, Y., Kusano, M. (2005) Zinc smelters survey. In: *Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing*, Tokyo, Japan, 17-19 October, pp.139-202.
- Singh, V. (1996) Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption. *Hydrometallurgy*, 40, pp. 247-262.
- Takeshi, O., *et al.* (1998) Mechanism of the high removal rate of cobalt in conventional cementation by zinc dust with arsenic oxide in the presence of cupric ions. International Academic Publishers, Beijing.
- Tanabe, K., Ohgai, T., Akiyama, T., Fukushima, H. (1995) *Zinc and Lead'95*, Sendai, Japan, 303.
- Tozawa, K., Nishimura, T., Akahor, M., Malaga, M.A. (1992) Comparison between purification process for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*, 30, pp. 445-461.
- Umetsu, Y. (2005) Advances and challenges in zinc production. *Lead & Zinc'05*, I, Ed. T. Fujisawa, pp.01-801
- Van der Pas, V., Dreisinger, D.B. (1996) A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*, 43, pp. 187-205.
- Wadworth, M.E., Miller, J.D., Sohn, H.Y. (1979) *Rate Process of extractive metallurgy*. Hydrometallurgical Processes. Plenum Press, Nova York, N.Y., pp. 133-244.

- Xiong, J., Ritchie, I.M. (1989) In: *Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy*. Yulin e Jiong (eds), Pergamon Press, New York, pp. 632.
- Xu, R., Ma, K., Guo, Z. (2006) Activation mechanism of  $Sb_2O_3$  during removal of cobalt from zinc sulphate solution. *Hydrometallurgy*, 82, pp. 150-153.
- Yang, D., Xie, G., g, G. Wang, J., Li, R. (2006) Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, 81, pp. 62-66.
- Yamashita, S., Okubo, M., Goto, S., Hata, K. (1997) Purification of zinc leaching solution – mechanism of removal by zinc dust with arsenious oxide and copper ion. *Metall. Rev. MMIJ* 14 (1), pp. 37-52.

## 2.7 Bibliografia consultada

- Osseo-Asare, K. (2006) Chemical principles in aqueous processing of materials. *Curso de hidrometalurgia*, capítulo 19, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFMG, pp.1-69.
- Raghavan, R., Mohanan, P.K., Verma, S.K. (1999) Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt from the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*, 51, pp. 187-206.
- Yonesi, S.R., Alimadadi, H., Kerschavarz Alamdari, E., Marashi, S.P.H. (2006) Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, *in press*. Accepted 22 may 2006.
- Zeng, G., Xie, G., Yang, D., Wang, J., Li, X., Li, R. (2006) The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution. *Minerals Engineering*, 19, pp. 197-200.

### 3 REDUÇÃO DOS RESÍDUOS DE CEMENTAÇÃO GERADOS NO PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE ZINCO ATRAVÉS DA APLICAÇÃO DA METODOLOGIA SEIS SIGMA

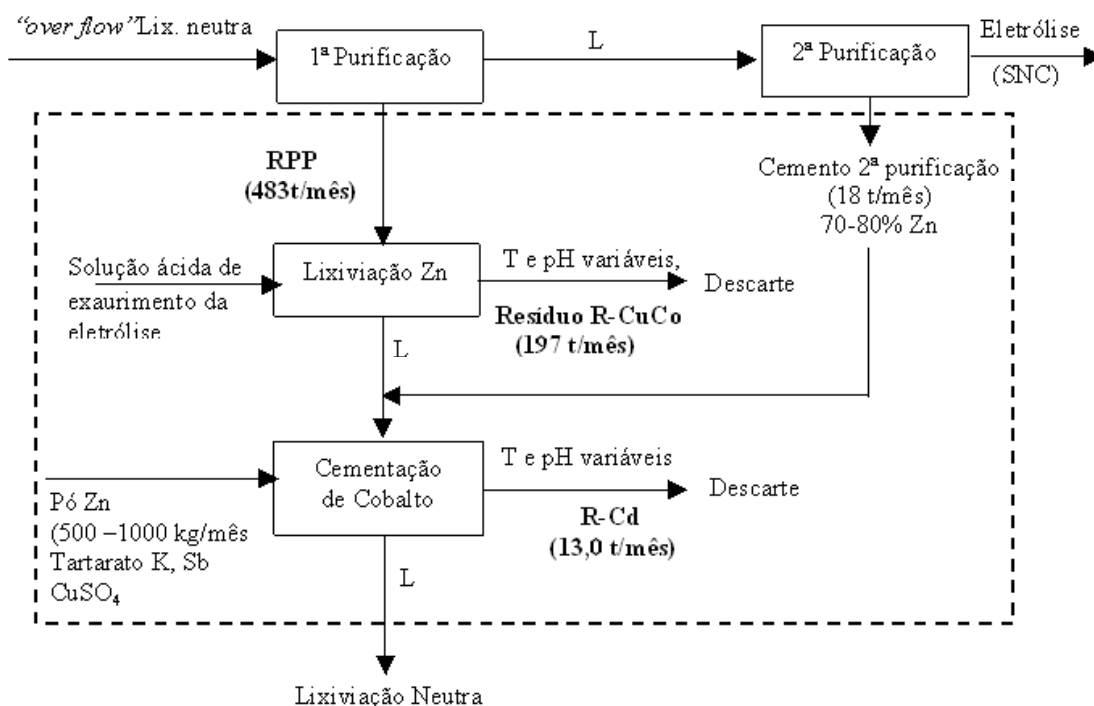
#### 3.1 Introdução

A etapa denominada como primeira purificação da usina de Três Marias do grupo Votorantim, negócio Zinco (VM-Zn-TM) gera resíduos de cementação (RPP) que são posteriormente tratados por lixiviação e cementação, para recuperação de zinco. Os resíduos remanescentes deste processamento (R-CuCo e R-Cd) representam juntos uma perda de zinco correspondente a aproximadamente 0,48% (84t Zn/mês) em relação ao zinco que alimenta a usina via concentrados. Casaroli *et al.* (2005) destacam a relevância da redução dos resíduos de cementação na metalurgia do zinco, pois em geral, estes apresentam teores superiores a 40% de zinco contido. Estes resíduos também constituem um importante passivo ambiental, contribuindo com aproximadamente 300t de sólidos estocados a cada mês na usina de Três Marias. Destes, mais de 90% correspondem ao R-CuCo, sendo o restante atribuído ao R-Cd. O pátio de armazenamento já conta com mais de 70.000t destes resíduos e se encontra no limite de sua capacidade. Os resíduos são classificados como perigosos, segundo a norma ABNT NBR 10.004:2004, por conterem teores significativos de metais pesados (i.e Cd, Pb), fato que dificulta sua comercialização. Além disso, por sofrerem oxidação com o tempo de armazenamento, o reaproveitamento dos resíduos no processo torna-se oneroso considerando que os contaminantes são facilmente solubilizados juntamente com o zinco. Como consequência, aumenta a necessidade de consumo de pó de zinco utilizado na cementação para se atingir os níveis de impurezas especificados no eletrólito. Estas constituem, portanto, motivações para a redução e eliminação, se possível, dos grandes volumes dos resíduos de cementação atualmente gerados.

O esquema do processo atual, anteriormente descrito no capítulo 1, é apresentado na Figura 3. 1. A área delimitada indica o volume de controle a ser estudado, uma vez que

devem ser assumidas premissas de projeto em relação à qualidade da solução tratada na purificação.

O processo consiste essencialmente de uma lixiviação seletiva do Zn contido no RPP, recuperando-o na forma de solução rica em sulfato de zinco. O licor rico é então purificado em Co até que a concentração seja inferior a 10mg/L. Esta purificação é feita utilizando-se o excesso de Zn metálico contido nos resíduos de cementação gerados na segunda etapa de purificação do eletrólito que segue para a eletrólise.



Legenda: RPP: resíduo da 1ª purificação; R-CuCo: resíduo de cementação Cobre/Cobalto; R-Cd: resíduo de cementação Cádmio; SNC: solução neutra concentrada purificada.

**Figura 3. 1:** Esquema do processo industrial de “Tratamento dos resíduos de cementação” da VM-Zn-TM.

Observações relativas às variáveis operacionais pH, tempo de residência e temperatura na etapa de tratamento dos resíduos de cementação, assim como a composição variável dos resíduos gerados nesta etapa demonstraram o potencial de recuperação de 35,6t Zn/mês como solução de sulfato de zinco, a partir da lixiviação seletiva do RPP. Isto equivale a reduzir a perda de zinco em resíduos para 0,25 % (em relação à alimentação de Zn na usina), além da massa de resíduos a ser estocada e de contribuir para a estabilidade do processo. A recuperação proposta representa um custo evitado com matéria prima importada de 427t Zn contido/ano (correspondente ao zinco recuperado via RPP), o que equivale a uma redução total de custo de US\$ 411 mil/ano. Uma composição típica dos resíduos do processo é apresentada na Tabela III. 1.

**Tabela III. 1:** Composição típica dos resíduos na etapa de tratamento de resíduos de cementação da VM-Zn-TM.

ELEMENTO	TEOR NO RESÍDUO (%)		
	RPP	R-CuCo	R-Cd
Zn	40-60	30-40	17-42
Cu	2-6	10-20	3-6
Cd	4-10	6-15	25-35
Co	0,1-0,3	0,1-0,4	0,9-1,5
Ni	0,1-0,3	0,1-0,6	0,3

Observa-se que os resíduos são ricos em zinco, em cobre e em cádmio. O R-CuCo, além de Zn, apresenta-se tipicamente mais concentrado em Cu e o R-Cd mais concentrado em Cd. O conteúdo em zinco particularmente demonstra a oportunidade de melhoria de processo, em função do elevador teor e de sua variabilidade.

Com o objetivo otimizar o processo de tratamento dos resíduos de cementação gerados durante a primeira etapa de purificação da usina VM-Zn-TM, adotou-se a metodologia Seis Sigma. Neste capítulo serão descritas a metodologia utilizada e o planejamento seguido, assim como os resultados alcançados em cada etapa do método.

## 3.2 Abordagem Seis Sigma

### 3.2.1 Conceituação

A abordagem Seis Sigma foi desenvolvida pela Motorola, na década de 80, com o objetivo de reduzir a taxa de falhas em seus produtos eletrônicos manufaturados. O programa foi elaborado com a proposta de "desempenho livre de defeitos", e tinha como principais objetivos o aprimoramento da confiabilidade do produto final e a redução da produção de sucatas. Empresas como a Navistar, AlliedSignal (dona da freios Bendix), ABB, GenCorp, além da própria General Electric, vêm obtendo ganhos expressivos, tanto de qualidade, quanto financeiros, relacionados com a adoção da "cultura Seis Sigma" (Revista Exame, 2005).

O termo "Seis Sigma" (cuja simbologia é representada por “ $6\sigma$ ”) possui diversos significados. Como métrica, é utilizado para medir o desempenho e a variabilidade dos processos e é considerado pelas empresas como uma metodologia estratégica para os negócios. Os estatísticos utilizam a letra grega Sigma ( $\sigma$ ) para expressar o desvio padrão relativo a uma população. Quanto maior o valor de Sigma, melhor é o desempenho do processo. Utilizar Sigma nesse contexto facilita a comparação da qualidade de diferentes produtos, serviços e processos. A competitividade da maioria das empresas está situada entre três a quatro Sigma.

O Seis Sigma constitui uma metodologia para se atingir o quase “zero defeitos” no desempenho dos processos, associando um enfoque estatístico ao uso de ferramentas. Estas, por sua vez, são utilizadas com o objetivo de caracterizar as fontes de variabilidade e de demonstrar como esse conhecimento pode ser utilizado para controlar e melhorar os resultados dos processos (Pande *et al.*, 2001). Pode ser definido como uma metodologia para buscar, encontrar e eliminar as causas dos erros ou falhas nos processos focalizando resultados que são relevantes (Ariente *et al.*, 2005). A metodologia assume que a variabilidade afeta o desempenho dos processos, o custo dos produtos e a satisfação dos clientes e explica a relação existente entre o número de defeitos e o custo do desperdício operacional (Revista Exame, 2005).

Como filosofia operacional, faz a conexão entre a qualidade e as metas organizacionais, tornando viável uma medição objetiva da produtividade, da eficácia e dos custos dos processos. As necessidades dos clientes e os objetivos comerciais, entretanto, são os maiores propulsores de uma iniciativa de projeto Seis Sigma. Os projetos Seis Sigma realizados no Brasil funcionam, em termos gerais, com uma previsão de retorno que varia de 75 a 300mil reais para cada projeto apresentado (Revista Exame, 2005). Segundo a publicação, guardadas as devidas proporções, esses resultados são compatíveis com os de empresas como a Allied Signal, General Eletric, Toshiba, Dupont, Ford e American Express.

### **3.2.2 Parâmetros utilizados no “Seis Sigma”**

Uma iniciativa Seis Sigma possui componentes técnicos e de gestão. Sob o enfoque da gestão, o objetivo é identificar os projetos em que os resultados relativos aos custos e às receitas possam ser atingidos e sustentados. Sob o enfoque técnico, o foco é a dinamização no desempenho dos processos (i. e., reduzindo a variabilidade) e a aplicação disciplinada de ferramentas estatísticas no aprimoramento dos processos (Ruthes *et al.*, 2006). A ferramenta é direcionada no sentido de se alcançar operações com não mais de 3,4 defeitos por um milhão de ocorrências e portanto é orientada para prevenção, tornando-se uma das principais motivações para a medição da melhoria contínua e para a fixação de níveis referenciais competitivos. Breyfogle (2003) afirma que se os dados fossem concentrados dentro dos limites de especificação e tivessem vários desvios padrões à taxa de PPM (partes por milhão), representaria o número produtos fora da especificação em partes por milhão. Na Tabela III. 2 é apresentada a correspondência entre o no. de sigmas (desvio padrão do processo) e o no. de “defeitos” (fora da especificação) produzidos.

**Tabela III. 2:**Tabela de conversão entre PPM e Seis Sigma.

$\pm$ Nível sigma do limite de especificação	* Distribuição centralizada (%)	** Defeitos por milhão Distribuição 1,5 sigma (PPM)
1 sigma	68,26	697.672,15
2 sigma	95,46	308.770,21
3 sigma	99,73	668.10,63
4 sigma	99,9937	6.209,70
5 sigma	99,999943	232,67
6 sigma	99,9999998	3,4

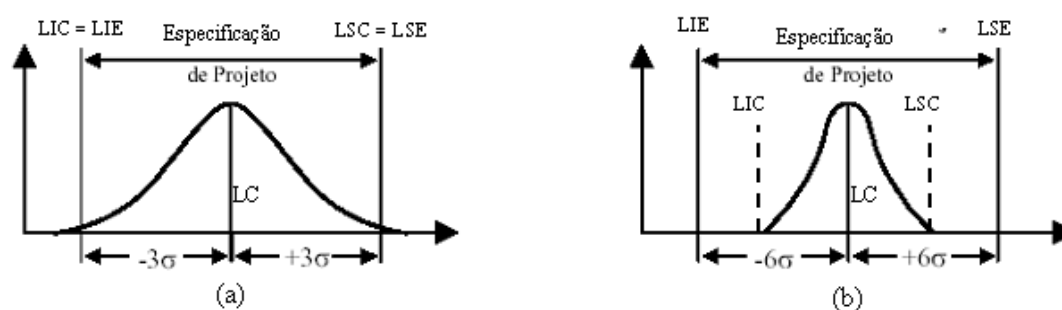
\* Dados centrados em relação à média histórica. \*\* O médio é deslocado de 1,5 sigma.

Fonte: Ruthes *et al.* (2006)

Um desempenho perto de um Sigma ( $1\sigma$  ou simplesmente 1s) mostra que o processo produz mais defeitos do que bons resultados. "Seis Sigma" significa uma redução da variabilidade no resultado do processo ou produto: 99,9999998% de resultados dentro da especificação, isto é, dois defeitos por bilhão de resultados gerados pelo processo. Mesmo se o valor médio do processo se afastar do valor ideal em 1,5 sigma, não se espera obter mais do que 3,4 defeitos por milhão de resultados.

A variabilidade pode ser definida como uma medida do grau de dispersão dos resultados dos processos em torno do valor médio. As formas mais comuns de se expressar a variabilidade são as medidas estatísticas da amplitude, da variância e do desvio-padrão. O uso de técnicas estatísticas pode ajudar no entendimento da variabilidade e, desta forma, auxiliar na melhoria da eficácia e da eficiência dos processos (Maranhão, 2001). De acordo com Palmer (1974), o controle e a redução da variabilidade dos processos são uma fonte de economia. A opção por processos com níveis muito elevados de precisão pode aumentar a relação custo/benefício e, portanto, torna-se desnecessária no atendimento das especificações. Isto pode tornar os processos onerosos, tanto do ponto de vista de controle, quanto sob do ponto de vista econômico. Para Pande *et al.* (2001), a variabilidade contribui no entendimento do desempenho real da organização e seus processos. Muitas organizações medem e descrevem seus esforços de melhoria de desempenho em termos de médias. Contudo, as médias ocultam a variabilidade do processo. No Seis Sigma o objetivo é estreitar ou reduzir a variabilidade até que os seis desvios-padrão possam ser comprimidos

nos limites de especificações, conforme mostrado a seguir. A utilização desta ferramenta tem como premissa a distribuição normal dos dados analisados, representando uma distribuição de probabilidade (Dellaretti e Drumond, 1994). Essa distribuição é freqüentemente adequada para descrever características de qualidade cuja variabilidade é a soma de um grande número de pequenos erros independentes, devido a diferentes causas, tais como os fatores de manufatura. A distribuição normal é caracterizada através de dois parâmetros: (i) o centro da distribuição (média), representado por  $\bar{x}$ ; e, (ii) a dispersão da distribuição (desvio padrão), representada pela letra grega  $\sigma$  ou simplesmente por “s”. Cada desvio padrão (s) representa uma área debaixo da curva da distribuição normal. Na Figura 3. 2, estão mostradas duas curvas de distribuição normal. A curva (a) representa o nível  $3\sigma$ , com variabilidade igual à tolerância de projeto (especificação de mercado); na curva (b) a variabilidade do processo é igual a 50% da tolerância de projeto e representa o nível  $6\sigma$  (Davis *et al.*, 2001).



Legenda: LIC: limite inferior de controle; LSC: limite superior de controle; LIE: limite inferior de especificação; LSE: limite superior de especificação, LC: linha central (média histórica dos dados).

Fonte: Adaptado de Ruthes *et al.* (2006)

**Figura 3. 2:** Curvas de distribuição normal para : (a) variabilidade do processo igual à tolerância de projeto (especificação); (b) variabilidade do processo é igual a 50% da tolerância de projeto (meta do seis sigma).

Atendida a premissa de distribuição normal dos dados, pode-se analisar a variabilidade e comparar o desempenho atual com o esperado. A linha central, LC, é definida como a média histórica dos dados. O limite inferior de controle (LIC) e o limite superior de controle (LSC) são a soma e a diferença, respectivamente, da média histórica e desvios-padrão. O desvio padrão é calculado pela equação:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{x}_i - \bar{x})^2} \quad (3.1)$$

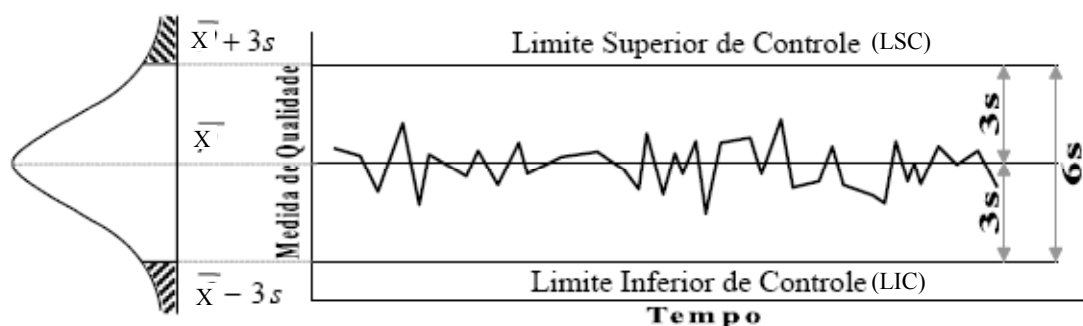
onde n: número de resultados avaliados

$\bar{x}$  : média histórica dos resultados do processo

$\bar{x}_i$ : resultado individual do processo

Os limites de especificação, também conhecidos como limites de tolerância de projeto (LIE - limite inferior de especificação- e LSE - limite superior de especificação) representam o que se exige no projeto para que o produto possa atender às necessidades do mercado (Pande *et al.*, 2001).

Quando a variabilidade de um processo até então sob controle estatístico se torna anormal, as amostras indicarão que o processo se modificou. As causas de modificação podem ser identificadas e por isso são chamadas de “causas especiais”. A presença das mesmas é indicada pela ocorrência de diferenças significativas entre o valor observado e a média do processo, isto é, de valores amostrais fora da faixa de controle (Ruthes *et al.*, 2006). O processo sob controle estatístico não possui nenhum ponto fora dos limites e sua variabilidade é atribuída a causas comuns de processo, conforme demonstrado na Figura 3. 3.



Fonte: Adaptado de Ruthes *et al.* (2006)

**Figura 3. 3:** Representação do controle estatístico de processo para um processo  $6\sigma$ .

O objetivo do controle estatístico da qualidade é alcançar um processo tanto sob controle como dentro das tolerâncias de especificação (Davis *et al.*, 2001; Slack *et al.*, 1996). Uma forma rápida de verificar se o objetivo está sendo alcançado é através do uso do coeficiente de capacidade de processo ( $C_p$ ), que indica a variabilidade do processo sob a ocorrência de causas comuns. Este coeficiente passa a ser designado como  $P_p$  se a variabilidade do processo se encontra sob a atuação de causas comuns e especiais (anomalias). A capacidade é a razão entre o intervalo de especificação ( $LIE - LSE$ ) e a faixa característica do processo (ou seja, a variabilidade de  $\pm 3$  desvios-padrão), e pode ser calculada utilizando a fórmula apresentada na Eq. (3.2). Idealmente a condição desejada é que se tenha  $C_p > 1$ , o que significa que a variabilidade do processo está dentro dos limites de especificação, sendo “capaz” de gerar produtos dentro da especificação de projeto. Em outras palavras, a variabilidade é tolerada dentro das faixas de especificação.

$$C_p = \frac{LSE - LIE}{6s} \quad (3.2)$$

Se  $C_p$  e  $P_p$  são iguais ou muito próximos, isso significa que no processo há poucas ocorrências de causas especiais, sendo a variabilidade em sua maior parte atribuída a causas comuns (variabilidade natural do processo). Davis *et al.* (2001) ressaltam que o coeficiente de capacidade do processo ( $C_p$  ou  $P_p$ ) não é suficiente para se avaliar o desempenho do

mesmo. O Índice de Capabilidade (Cpk- se processo sob atuação de causas comuns ou Ppk, se o processo se encontra sob atuação de causas comuns e especiais), calculado através da Eq. (3.3), permite determinar se a média do processo está próxima ao Limite Superior (LSE) ou Inferior de Especificação (LIE).

$$Cpk = \min \left[ \frac{LSE - \bar{x}}{3s}, \frac{\bar{x} - LIE}{3s} \right] \quad (3.3)$$

Quando o Cpk é igual ao Cp, então a média do processo está centrada entre os dois limites de especificação. Caso contrário, a média do processo se aproximará do limite de especificação correspondente ao menor valor resultante do cálculo dos dois coeficientes Cpk. O índice de capacidade permite a comparação da faixa característica do processo com as especificações. Neste caso, o processo tende a ser mais estável e previsível. O indicador Ppk pode também ser usado para calcular a escala sigma do processo (capabilidade, Pp), equivalendo a três vezes o Ppk acrescido de 1,5. Para se conseguir reduzir a variabilidade do processo até que todos os componentes (itens produzidos) estejam dentro das especificações, é necessário melhorar o desempenho de cada fonte de variabilidade.

O modelo de melhoria do Seis Sigma baseia-se na ferramenta de gestão da qualidade PDCA (etapas Planejamento, Execução, Observação, Correção) (Pande *et al.*, 2001; Campos, 1992). O método de planejamento utilizado é o método DMAIC, que compreende as seguintes fases: Definir (D), Medir (M), Analisar (A), Melhorar (ou implementar, I) e Controlar (C).

### 3.3 Metodologia

A aplicação da metodologia iniciou-se na primeira etapa do DMAIC (“Definição”) através de uma avaliação criteriosa dos aspectos relacionados com a perda de zinco nos resíduos de cementação. Nesta etapa foram observados os dados disponíveis relativos ao processo (existência e qualidade dos procedimentos operacionais) bem como a confiabilidade dos

mesmos. Os dados disponíveis foram avaliados inicialmente utilizando cartas de controle para fins de observação, sem fins estatísticos, apenas para acompanhamento do histórico e de tendências.

Ainda nesta etapa, o processo a ser estudado foi delimitado, ou seja, o tratamento do resíduo gerado na 1ª etapa da purificação (RPP). O ano de 2004 foi tomado como referência de desempenho do “processo atual” para as análises e melhorias posteriores, assim como para o estabelecimento da meta de projeto. Como premissa de projeto, foi estabelecida a manutenção da qualidade da solução que chega à purificação, relativa às concentrações de Cu e do Co, respectivamente, em 40 - 150mg/L e 4,8mg/L. A variabilidade destes parâmetros pode indicar falta de controle operacional ainda na etapa de lixiviação e implicar em um consequente aumento do consumo de pó de zinco pelo aumento da concentração das impurezas. O indicador do projeto Seis Sigma foi definido como “% de zinco perdido nos resíduos de cementação (em relação ao zinco alimentado na usina)” e a meta estabelecida como sendo “Reduzir para 0,25% a perda de zinco contido nos resíduos de cementação até 31/01/2005”. O contrato de projeto elaborado encontra-se no Anexo VI.1. A elaboração de um cronograma e a formação de uma equipe multidisciplinar para o desenvolvimento, acompanhamento e execução do projeto foram fundamentais para o sucesso da otimização.

A Tabela III. 3 mostra a geração mensal dos resíduos de cementação e a produção de cátodos de janeiro a agosto/2004, período avaliado como referência de desempenho de processo. Em relação à geração dos resíduos R-CuCo e R-Cd, foi observada a falta de confiabilidade (como o elevado valor do desvio padrão) relativa aos poucos dados dos resíduos R-Cd, adotou-se a análise somente do R-CuCo, que representava mais de 90% da geração dos resíduos de cementação, como apresentado na Tabela III. 3. Os dados avaliados também indicaram que a geração de resíduos  $((R-CuCo + R-Cd)t / t$  cátodos produzidos) aumentou em relação ao ano de 2003: em 2003, este valor foi de  $1,32 \pm 0,14\%$  e de jan-ago/2004 foi de  $1,44 \pm 0,19\%$ , representando um aumento da ordem de 9 %. O procedimento sistemático para amostragem, pesagem e análise química destes resíduos foi revisto e implantado ainda no levantamento do histórico.

**Tabela III. 3:** Levantamento da geração de resíduos de cementação (base seca)

Mês/2004	Prod. cátodo (t)	R-CuCo (t)	R-Cd (t)	CuCo+Cd (t)	% de R-CuCo *
Jan	13.200,290	217,738	10,353	228,091	95,46
Fev	13.163,985	163,646	9,947	173,593	94,27
Mar	14.800,342	221,319	12,376	233,695	94,70
Abr	14.597,253	183,519	36,757	220,276	83,31
Mai	15.204,349	192,185	2,016	194,201	98,96
Jun	15.001,003	233,604	7,07	240,674	97,06
Jul	15.318,216	173,621	10,346	183,967	94,38
Ago	15.405,858	182,693	17,08	199,773	91,45
<b>Total</b>	<b>116.691,296</b>	<b>1.568,325</b>	<b>105,945</b>	<b>1.674,270</b>	
<b>Média</b>	<b>14.586,412</b>	<b>196,041</b>	<b>13,243</b>	<b>209,284</b>	<b>93,67</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>± 906,43</b>	<b>± 25,14</b>	<b>± 10,42</b>	<b>± 24,75</b>	<b>± 4,73</b>
	<b>(±6,2%)</b>	<b>(±12,8%)</b>		<b>(±11,8%)</b>	

\* em relação ao total R-CuCo + R-Cd

Na segunda etapa do DMAIC, “Medição”, foram avaliados essencialmente a confiabilidade das análises químicas e do sistema de pesagem dos resíduos, assim como o nível de estratificação dos dados disponíveis (ex. frequência de análise, de pesagem de resíduos, medições por turno de produção, etc.) para análise do processo e atuação.

A avaliação do sistema de medição foi realizada para a validação da confiabilidade da análise química de Zn e de umidade no R-CuCo. Foram utilizadas 20 amostras, em duplicata, avaliadas por três analistas químicos. Buscando evitar tendências nos resultados, essas amostras receberam identificações diferentes das verdadeiras. A validação foi feita utilizando-se o parâmetro “percentual de tolerância” (PT) calculado pelo software estatístico Minitab, que avalia a repetibilidade e a reprodutibilidade. O sistema de medição é considerado confiável se o percentual de tolerância calculado é inferior a 10%, embora sendo admissíveis valores entre 10 e 30%.

O próximo passo foi a elaboração de um mapa de processo, onde foram analisados os fatores que poderiam interferir no indicador de projeto, perda de zinco no resíduo de cementação. As principais operações unitárias (lixiviação do RPP, filtração e purificação do cobalto após a lixiviação do RPP) e as características de fluxo do processo (variáveis de entrada e saída) foram mapeadas. O mapa de processo elaborado pela equipe e utilizado na etapa de “Análise” é apresentado em detalhe no Anexo VI.2. Constatado que o processo se

apresentava muito variável em relação à geração dos resíduos e aos parâmetros operacionais e que o mesmo não possuía uma operação padronizada, as causas fundamentais relativas à perda de zinco no resíduo foram priorizadas pela equipe utilizando-se uma matriz de priorização. As causas consideradas fundamentais foram a "lixiviação inadequada do zinco no resíduo da 1ª purificação" e a "purificação inadequada do cobalto". Em relação à lixiviação do RPP, as variáveis (fatores) avaliadas como sendo significativas foram o "pH utilizado na lixiviação", a "temperatura" e o "tempo de residência". A matriz de priorização é apresentada no Anexo VI.3.

O conhecimento quantitativo relativo ao grau de importância das variáveis que afetam a perda de zinco nos resíduos foi obtido a partir da utilização de um *planejamento de experimentos* aleatorizado completo (DOE – "*Design of Experiments*"), considerando as causas relativas identificadas. No DOE, as variáveis controladas são modificadas simultaneamente e mede-se o resultado nas variáveis de saída com o objetivo de obter um modelo empírico da relação  $Y=f(X)$  (Pande *et al.*, 2006). Denomina-se variável controlada a variável do processo, X, que pode ser alterada durante a experimentação para determinar o efeito nas saídas e denomina-se "Resposta" as variáveis de saída que devem ser otimizadas. A solução procurada buscou conciliar a melhor recuperação do zinco aliada à menor concentração de cobalto possível na solução de lixiviação, de forma a reduzir a quantidade necessária de pó de zinco a ser utilizada para sua cementação na etapa seguinte. O planejamento completo relativo à lixiviação do resíduo é apresentado no Anexo VI.4. Os níveis escolhidos para o estudo são apresentados na Tabela III. 4.

**Tabela III. 4:** Condições escolhidas para a lixiviação do RPP.

FATORES	NÍVEIS			
	1	2	3	4
pH	1,0-1,5	2,0-2,5	3,0-3,5	
Temperatura	75-80°C	80-85°C	85-90°C	
Residência	2h	4h	6h	8h

A amostra de RPP utilizada nos ensaios de lixiviação tinha a seguinte composição: 58,87% Zn, 5,38% Cd, 2,57% Cu, 0,15% Co, 0,15% Ni e 0,80% Pb. A comparação desta composição com aquela apresentada na Tabela II.5 (capítulo 2) já reflete as melhorias advindas do processo no período de 2004 - 2006.

Com base nos níveis que levaram às melhores respostas, foi proposto um ensaio em escala industrial para a validação e possíveis melhorias para a otimização. Partiu-se então, para as etapas de “Implantação” e “Controle”. Para tal, foram feitas adequações dos recursos necessários, entre os quais, a elaboração de procedimento operacional e plano de controle de processo (que incluía as condições determinadas na etapa anterior), a determinação do pH em todas as etapas de processamento, a disponibilidade e treinamento de uma equipe exclusiva durante todo o ensaio e a redefinição da pesagem diária dos resíduos em cada turno, a fim de detectar quaisquer variações ou anomalias no processo. O projeto proposto foi testado industrialmente entre 18/01 e 01/02/2005, tempo considerado suficiente para ajustar o procedimento e gerar um mínimo de 20 pontos consecutivos que atendessem à premissa de avaliação de capacidade do processo para a meta proposta de uma perda máxima de zinco de 0,25%.

De posse dos resultados obtidos com os ensaios industriais, os procedimentos definitivos (operacionais, planilhas de controle de processo, plano de controle) foram elaborados, foram propostas melhorias de implantação que garantissem a manutenção do resultado alcançado, validado o projeto com a gerência envolvida, assim como recalculado o indicador do projeto com seu respectivo retorno financeiro. O projeto foi auditado e consolidado pela Werkema Consultores Ltda., a título de capacitação do líder do projeto como especialista no nível de conhecimento <sup>1</sup>“*Green Belt*”( do inglês “faixa verde”) da metodologia Seis Sigma.

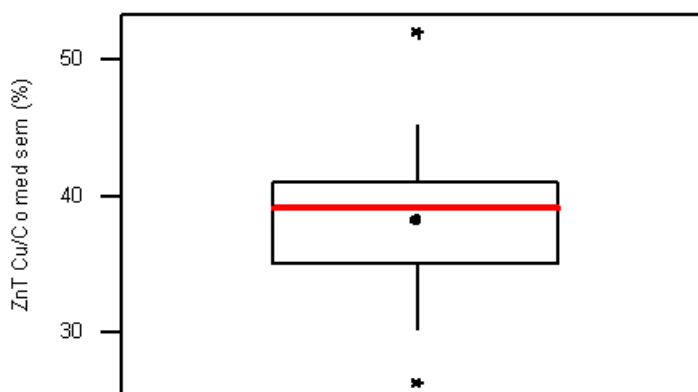
---

<sup>1</sup>Os “*green belts*” são líderes de projeto Seis Sigma capazes de formar, facilitar as equipes e administrar os projetos. Do conceito à conclusão, dedicam-se parcialmente ao programa, mantendo suas atribuições funcionais na empresa.

### 3.4 Resultados

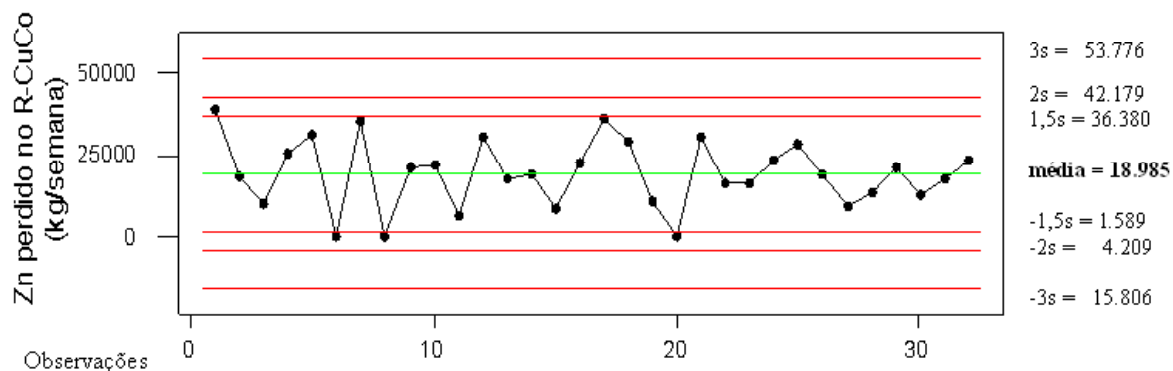
As observações relativas à prática industrial, assim como o levantamento dos dados históricos demonstraram um grande potencial de melhoria na etapa de tratamento dos resíduos de cementação da VM-Zn-TM. Os resultados e as análises envolvidas em cada etapa do projeto de otimização são apresentados a seguir.

O levantamento dos dados históricos mostrou que a geração dos resíduos de cementação R-CuCo e R-Cd/ t cátodo aumentou em aproximadamente 9%, comparando-se os períodos de 2003 e jan-ago/2004. Em 2004 (jan-ago), a variabilidade foi também elevada, sendo o desvio padrão para a geração de R-CuCo e R-Cd de  $\pm 11,8\%$  com uma amplitude máxima de 31,4t/mês e mínima de 35,7t/mês. Para a produção de cátodos, o desvio padrão foi de  $\pm 6,2\%$ , com uma amplitude máxima de 819,5t/mês. Em 2004, a variabilidade foi também elevada para o teor de Zn no resíduo, que é apresentado no “*boxplot*” da Figura 3. 4, mostrando a dispersão do teor de Zn analisado no R-CuCo. Na Figura 3. 5 é apresentada a perda de Zn contido no R-CuCo, em 2004, através de uma carta de controle.



**Figura 3. 4:** “*Boxplot*”, mostrando a dispersão do percentual de zinco analisado nos resíduos de CuCo. Correspondente à média de três análises semanais.

A Figura 3. 4 indica que a média semanal, analisada em 40,62% Zn no R-CuCo, e a mediana encontravam-se praticamente centradas e havia poucos pontos caracterizados como anomalias, embora a dispersão dos dados tenha sido elevada.

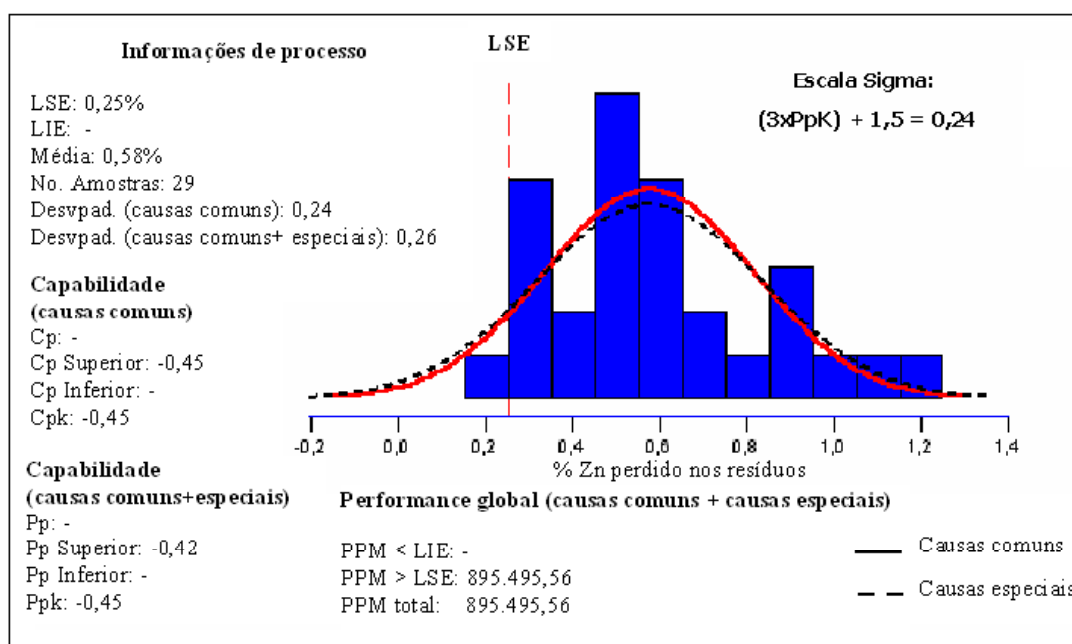


**Figura 3. 5:** Carta de controle para o zinco contido nos R-CuCo, em 2004, gerado no processo de tratamento de resíduos de cementação da usina VM-Zn-TM.

Em 2004, foram gerados  $18,9 \pm 10,3t$  Zn/semana de R-CuCo. Mesmo com variabilidade acentuada, a geração deste resíduo se encontrava sob controle estatístico. A premissa de distribuição normal para análise de controle estatístico foi atendida.

Em relação à premissa de qualidade da solução do “*over flow neutro*”, observou-se uma constância no valor da concentração de Co, com uma média de 4,316mg/L (limite superior de controle – LSC=5,374mg/L, e Inferior – LIC=3,258mg/L). A concentração de cobre manteve-se estável e na faixa especificada, com um valor médio de 97,1mg/L (LSC=132,0mg/L e LIC=62,3mg/L), assim como o consumo de pó de zinco na 1ª purificação, em média 11,016t/dia (LSC=12,716t/dia, LIC=9,317t/dia). Isso significa que para o período avaliado, as condições de variabilidade do processo de tratamento em função de parâmetros externos ao volume de controle estudado (eficiência da lixiviação neutra, concentração de impurezas na solução “*over flow neutro*”) não impactaram no processo de tratamento dos resíduos de cementação.

Os dados relativos à análise do indicador “perda de zinco contido nos resíduos em relação ao Zn alimentado na usina” atenderam à premissa de distribuição normal para avaliação da capacidade de atendimento à meta de projeto. A curva de distribuição normal e os parâmetros relativos à análise de capacidade são apresentados na Figura 3.6. O parâmetro <sup>2</sup>PpU (Pp superior) indicou que havia uma grande variabilidade no processo e que a média estava deslocada à direita, acima do valor nominal proposto pelo projeto (<0,25%). Os coeficientes negativos de capacidade Cpk e de Ppk, mostram que o processo não é



**Figura 3.6:** Estudo de capacidade de processo para o indicador “perda de zinco contido nos resíduos de cementação/zinco alimentado na usina” (analisado semanalmente para os resíduos produzidos de R-CuCo e R-Cd em jan-ago/2004).

<sup>2</sup> PpU: corresponde ao Ppk do limite superior comparado à meta de perda máxima de zinco contido no resíduo. Considera a variabilidade do processo atribuída à ocorrência de causas comuns e especiais.

Por assumirem valores muito próximos, Cpk e Ppk mostraram ainda que o processo encontrava-se sob a influência de causas comuns, com poucas causas especiais, reforçando o potencial de otimização. Em 1 milhão de observações amostrais, foi verificado que 895.495,56 de observações encontravam-se fora da especificação proposta. Nestas condições, o processo até então não era capaz de atender à meta proposta, análise confirmada pela ausência de procedimentos operacionais/gerenciais constatada durante o levantamento de informações sobre o processo. Na escala sigma ( $3 \times Ppk + 1,5$ ) este valor era de 0,24. A referência para processos industriais bem controlados é uma escala sigma entre 3 e 4 (Werkema 2004 pessoal; Revista Exame, 2005).

As melhorias detectadas e implantadas na análise de Zn incluíram a revisão dos procedimentos (calibração do ICP e menor diluição das amostras) e treinamento dos analistas químicos. O sistema de pesagem foi considerado confiável, por ser monitorado por órgão certificado semestralmente, apresentando um erro de 0,04% ( $\pm 20\text{kg/t}$  pesada).

**Ensaio de laboratório:** após a análise dos dados levantados e de sua confiabilidade, a investigação sobre as causas fundamentais impactantes na lixiviação do RPP forneceu como resultados os fatores significativos e suas interações, apresentados na Tabela III. 5.

**Tabela III. 5:** Fatores e interações significativas na perda de zinco nos resíduos obtidos pela análise do DOE.

CAUSA FUNDAMENTAL	INTERAÇÃO/FATOR	R <sup>2</sup> AJUSTADO
Lixiviação inadequada de Zn no RPP	pH*temp	91,44%
	pH*t_res	
Elevada [Co] na solução final	pH*t_res	91,48%
	temp	

Legenda: temp: temperatura; t\_res: tempo de residência; R<sup>2</sup>: coeficiente de correlação

A significância dos fatores e suas interações são determinados pelo “P\_valor”, parâmetro determinado pelo software Minitab. A variável ou interação com “P\_valor” < 0,10 é considerada significativa. De acordo com o “P\_valor”, foram significativos para a lixiviação do RPP as interações pH/temperatura e pH/tempo de residência. Para a concentração de Co na solução após a lixiviação, o fator principal temperatura e a interação pH/tempo de residência mostraram-se significativos. Os coeficientes de correlação mostram que o modelo ajustado para este processo é satisfatório e que os fatores, assim como os níveis adotados para estudo também foram adequadamente escolhidos. O relatório contendo os resultados detalhados obtidos no estudo encontram-se no Anexo VI.5.

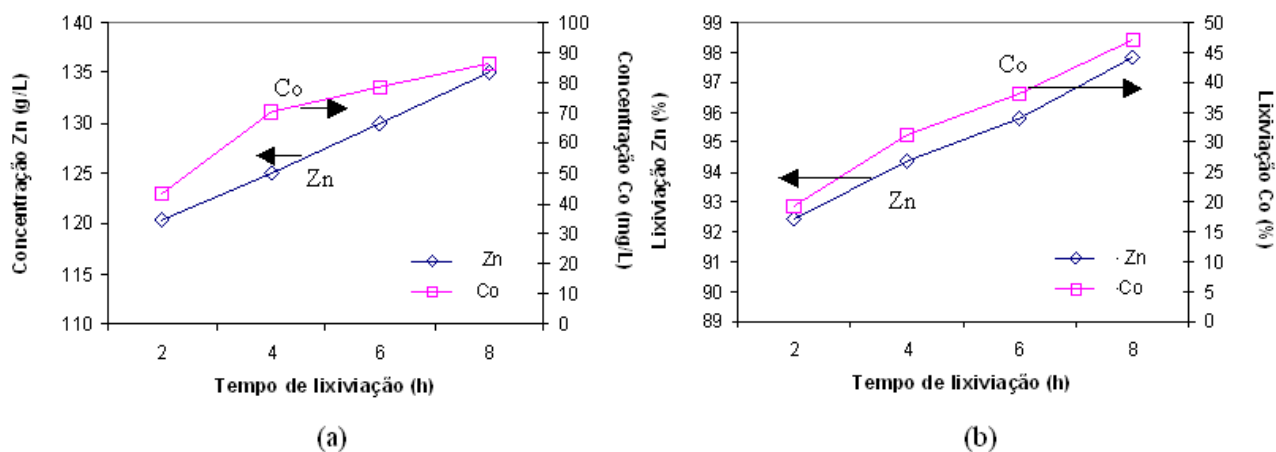
Na Tabela III. 6, são apresentados os níveis correspondentes ao melhor rendimento de lixiviação do Zn no RPP e à menor concentração de Co. A lixiviação do RPP a pH 1,0-1,5 (75-80°C e 2h de tempo de residência), entretanto, leva a uma concentração elevada de Co em solução, da ordem 168mg/L. Como a melhor alternativa deve também conciliar a redução do consumo de pó de zinco utilizado na purificação do Co, adota-se a condição de pH 3,0-3,5, uma condição mais branda de lixiviação, onde o nível de Co é da ordem de 43mg/L. Na Figura 3. 7, são apresentadas as curvas de lixiviação e de concentração de Co correspondentes em função do tempo de lixiviação em pH 3,0-3,5 e 75-80°C.

**Tabela III. 6:** Níveis de melhores respostas para a recuperação de Zn do resíduo R-CuCo e a concentração Co na solução, obtidos no DOE.

RESPOSTA	FATORES	NÍVEL DE MELHOR RESPOSTA
Lixiviação Zn no resíduo	pH*t_res	pH: 1,0-1,5 (1) t_res.: 2 h (1)
	pH*temp	pH: 1,0-1,5 (1) temp.: 75-80 °C (1)
[Co] final	temp	temp.: 75-80 °C (1)
	pH*t_res	pH: 3,0-3,5 (3) t_res: 2 h (1)

Legenda: temp: temperatura; t\_res: tempo de residência.

**P\_valor:** É a probabilidade de cometer o erro de tipo I (rejeitar a hipótese  $H_0$  quando ela é verdadeira), com os dados de uma amostra específica. Este valor é dado pelo pacote estatístico, assim é feita a comparação com o nível de significância escolhido e tomada a decisão. Se o P\_valor for menor que o nível de significância escolhido, rejeita-se  $H_0$ , caso contrário, aceita-se  $H_0$ .



**Figura 3. 7:** Curvas de lixiviação do resíduo RPP em função do tempo de lixiviação indicando: (a) concentração de Zn e de Co na solução; (b) percentual de lixiviação de Zn e Co (pH 3,0-3,5 , 75-80°C)

Pôde ser verificado que, nas condições avaliadas, a melhor resposta para a recuperação de Zn do RPP (97,82%) seria obtida em 8h de lixiviação, levando a uma concentração em solução de 135,1g/L Zn. O tempo de lixiviação, entretanto, seria elevado, assim como a concentração de Co (86,3mg/L), o que levaria a um aumento considerável no consumo de pó de Zn para sua purificação. A decisão final sobre a melhor condição a ser adotada considerou os aspectos flexibilidade operacional, disponibilidade de recursos (vapor, tempo de residência disponível e custos com a adição de pó de Zn), as variações entre os níveis avaliados em relação à recuperação do Zn do resíduo e os grandes incrementos obtidos na lixiviação do Co, uma vez que este elemento é relativamente difícil de ser removido da solução, conforme discussão do capítulo 2. A melhor condição de lixiviação do RPP foi, portanto, pH 3,0-3,5 (nível 3), temperatura na faixa de 75-80°C (nível 1) e um tempo de residência entre 2h (nível 1) e 4h (nível 2). Como respostas, são esperados um rendimento de lixiviação de Zn entre 92 e 94% e uma concentração de cobalto final na solução entre 30 e 70mg/L. A opção por uma menor recuperação de Zn do RPP implica diretamente na redução do consumo de pó de Zn a ser utilizado precipitação do Co em etapa subsequente:

quanto mais lixiviado o resíduo, maior será a lixiviação da impureza Co, a qual deve ser purificada com pó de Zn para retorno da solução ao processo. Pelos mesmos motivos, optou-se pelo nível de pH mais elevado, 3,0-3,5 (nível 3), levando a uma concentração final de Co menor em solução.

O potencial de redução de massa do RPP lixiviado na melhor condição de lixiviação estabelecida é de 81 a 84%. A Tabela III. 7 apresenta a composição esperada para a solução e para o “novo” R-CuCo nas condições ótimas dos ensaios, correspondente a um intervalo de 2 a 4h de lixiviação.

**Tabela III. 7:** Composição esperada para a solução e o resíduo nas condições ótimas adotadas com o DOE (pH 3,0-3,5 e 75-80°C).

ELEMENTO	RPP	PRODUTOS DE LIXIVIAÇÃO				
		R-CuCo “antigo”	DOE –Após 2h		DOE –Após 4h	
			“Novo” R- CuCo	Solução	“Novo” R- CuCo	Solução
Zn	58,87%	30-40%	24,5%	120,3g/L	21,8%	125,0g/L
Cd	5,38%	6-15%	24,9%	2,5g/L	23,0%	4,4g/L
Cu	2,57%	10-20%	14,6%	<0,10mg/L	18,8%	<0,10mg/L
Co	0,15%	0,1-0,4%	0,66%	43,1mg/L	0,68%	70,6mg/L
Ni	0,15%	0,1-0,6%	0,8%	2,9mg/L	1,0%	8,7mg/L
Pb	0,80%	0,5-2,0%	4,4%	4,2mg/L	5,3%	5,1mg/L

Observe-se que a recuperação proposta de Zn é da ordem de 50% e que os novos resíduos são significativamente concentrados em Cu e em Cd, tornando-os interessantes para uma possível recuperação, através de uma lixiviação/cementação seletiva. O consumo de pó de Zn para a cementação das impurezas, entretanto, deve ser avaliado sob o aspecto econômico.

Em relação à purificação do Co na solução final (até os níveis < 10mg/L), prevê-se a utilização do Zn contido no resíduo da 2ª purificação (Figura 3. 1). Este resíduo contém um excesso de Zn metálico (variável entre 50 – 80%) que atualmente é utilizado no mesmo processo, porém de forma não otimizada, o que acaba por contribuir com o aumento da

perda de zinco no resíduo final (R-Cd). Durante a purificação do Co nesta etapa, o excesso de Zn metálico não utilizado é descartado. O Zn metálico contido no resíduo da 2ª purificação conseguiria suprir a necessidade prevista na purificação, no nível de concentração de cobalto determinado como ideal para retorno à lixiviação neutra ( $< 10\text{mg/L}$ ). A precipitação a partir de concentrações de Co superiores a  $70\text{mg/L}$  seria inviabilizada, uma vez que sua concentração é muito superior àquela no “*overflow neutro*” da 1ª etapa da purificação, de  $4 - 5 \text{ mg/L}$ . A conclusão apresentada anteriormente no capítulo 2, de que a operação da segunda etapa de purificação do eletrólito seria desnecessária nos níveis atuais de impurezas praticados pela usina, levaria a alterações no processo de tratamento de cimentos: otimizando-se a purificação na primeira etapa do processo (em um tempo de residência menor, com uma melhor dosagem do pó de Zn), seria produzido um RPP com um menor teor de Zn e as condições de sua recuperação seriam portanto, alteradas, assim como o nível de Co em solução. Estas condições devem ser avaliadas. A operação manual do processo também constitui um fator a ser considerado, uma vez que pode levar a lixiviações excessivas do RPP (e portanto não seletivas em função, por exemplo, de elevados tempos de residência, dosagem excessiva de solução ácida), aumentando o nível de impurezas em solução, com conseqüente necessidade de aumento do consumo de Zn metálico.

Ressalta-se que a concentração ideal de Co admitida para retorno à lixiviação neutra também foi alterada de  $< 5,0\text{mg/L}$  para  $< 10\text{mg/L}$ . Verificou-se a oportunidade de revisão da concentração de Co admitida para retorno ao processo, pelo incremento de concentração pouco significativo que representa para a lixiviação neutra. A relevância do aumento da concentração de 5 para  $10\text{mg/L}$  possibilitou uma grande economia de pó de Zn, necessário para a precipitação posterior deste elemento.

Embora a cementação do Co não seja objeto de estudo nesta etapa do trabalho, foram realizados ensaios adicionais que permitiram a confirmação das variáveis significativas, bem como as respectivas faixas de trabalho como sendo aquelas já destacadas no capítulo 2. O pH adotado foi de 3,0-3,5. Além de ser uma faixa ideal de cementação para o Co e Cd, segue também o pH final na etapa de lixiviação do resíduo, dispensando a necessidade de

ajustes. O tempo de residência de 1 hora é considerado suficiente para a redução do teor de Co para valores aceitáveis no processo. A temperatura adotada foi de 75-80°C, também utilizada na 1ª etapa da purificação.

Ensaio realizados em laboratório para avaliação de dosagem de  $\text{CuSO}_4$  mostraram que concentrações inferiores a 200mg/L e superiores a 400mg/L afetam o desempenho da purificação de Co. Ensaio industriais, entretanto, demonstraram que não foi necessária a adição de  $\text{CuSO}_4$  uma vez que as concentrações de Co obtidas foram, em sua maioria, inferiores a 10-15mg/L. Isto sugere que o zinco metálico contido no resíduo RPP já se encontra condicionado com os ativadores Cu e Sb, facilitando sua precipitação.

Em relação ao tartarato de antimônio, os ensaios realizados em laboratório indicaram que concentrações inferiores a 10mg/L não são suficientes para que ocorra a cementação do Co e concentrações superiores a 15mg/L podem contaminar o processo posterior (lixiviação neutra), devido à elevada concentração de antimônio na solução de sulfato de zinco. Os ensaios industriais, entretanto demonstraram não ser necessária a adição do aditivo, nos níveis de  $\text{Co} < 15\text{mg/L}$ . Isto reforça a hipótese de atuação conjunta do cobre e dos ativadores que formariam um substrato sobre o pó de zinco, propício à purificação de Co. Esta superfície teria suas características alteradas e mantidas ainda na etapa da 1ª purificação. Estes resultados sugerem que seja realizada uma avaliação de um pré-condicionamento do pó de Zn com os reagentes, anteriormente à sua dosagem nos tanques de cementação, ainda na etapa da 1ª purificação.

A condição de purificação de Co na solução de retorno à lixiviação neutra foi portanto, adotada em pH 3,0-3,5, tempo de residência de 30 min, pó de Zn substituído pelo resíduo da 2ª purificação, acrescentando, se necessário, 2,5kg pó Zn/m<sup>3</sup> solução (em casos de descontrole operacional).

**Ensaio industriais:** A implantação das condições identificadas anteriormente em escala industrial indicou outras oportunidades de melhorias. Observou-se a necessidade de ajuste do pH após a purificação do Co, antes da filtração da polpa. Apesar da reação de lixiviação ser feita com pH entre 3,0-3,5, o pH apresentou-se mais elevado ( $\approx 4,0$ ), em função do

consumo de ácido (evolução de hidrogênio) durante a precipitação do Co. Observou-se que a filtrabilidade da polpa melhora em um pH mais ácido.

Em relação à qualidade da solução que chega para tratamento na etapa de purificação (restrição de projeto), foi constatado que as impurezas analisadas como referência no histórico mantiveram-se, em média, nos níveis de concentração similares ao levantamento inicial, não constituindo fatores de interferência nos resultados obtidos. As concentrações no “*over flow*” da lixiviação neutra foram, em média, de 43,57mg/L Cu (limites de controle do Processo LSC:55,53mg/L e LIC:31,60mg/L); de 4,53mg/L Co (LSC:6,33mg/L e LIC:2,72mg/L). O consumo médio de pó de Zn na purificação foi de 11,669t/dia (LSC:14,615t/dia e LIC :8,723 t/dia).

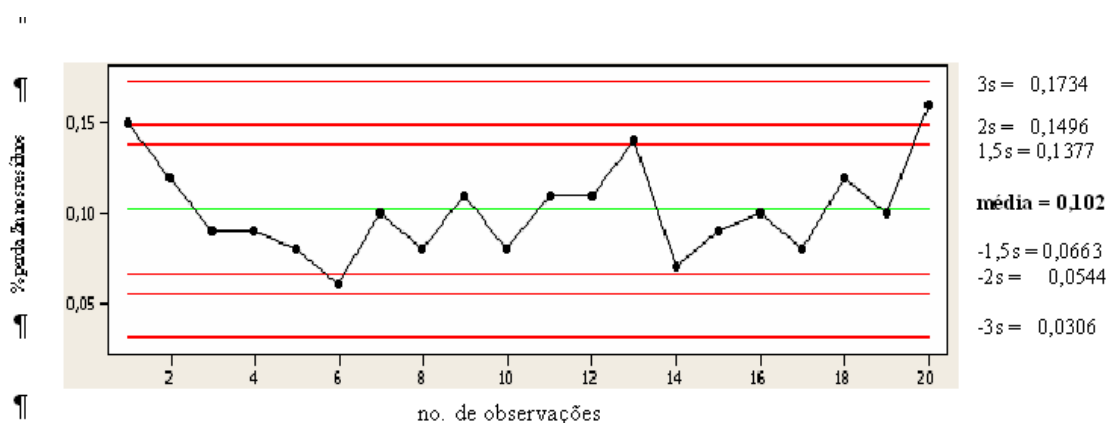
Com os ensaios industriais, verificou-se que as soluções implantadas apresentaram potencial suficiente para superar o alcance da meta e reduzir efeitos indesejáveis (ocorrência de causas especiais, elevada variabilidade, etc), tornando o processo altamente estável e previsível. Os principais indicadores referentes à geração dos resíduos, ao teor de Zn médio e o zinco contido são apresentados na Tabela III. 8. É importante destacar que os resultados alcançados em escala industrial superaram os resultados obtidos em laboratório: uma recuperação de 68,15t Zn/mês com um teor de Zn médio no R-CuCo de 20,80%, contra o potencial inicial de recuperação 35,6t Zn/mês e um teor médio de Zn de 24,73%. A redução de massa de 69% de R-CuCo e uma recuperação de Zn do R-CuCo e R-Cd de 80,4% cumprem um dos objetivos do estudo proposto, reduzindo o passivo ambiental proveniente do tratamento destes resíduos. O desempenho de processo refletido no indicador de perda de Zn nos resíduos obtido durante os ensaios industriais no período de 18/01/05 a 01/02/05 é apresentado na Figura 3. 8, através de uma carta de controle estatístico de processo.

A carta de controle comprova que houve superação da meta proposta: a perda de zinco que representava 0,48% Zn e seria esperada em  $< 0,25\%$  atingiu  $0,11 \pm 0,026\%$  (LSC: 0,1734% e LIC: 0,0306%) com a otimização do processo. A carta de controle mostra ainda que o processo manteve-se estável e sob controle estatístico, diminuindo sua variabilidade.

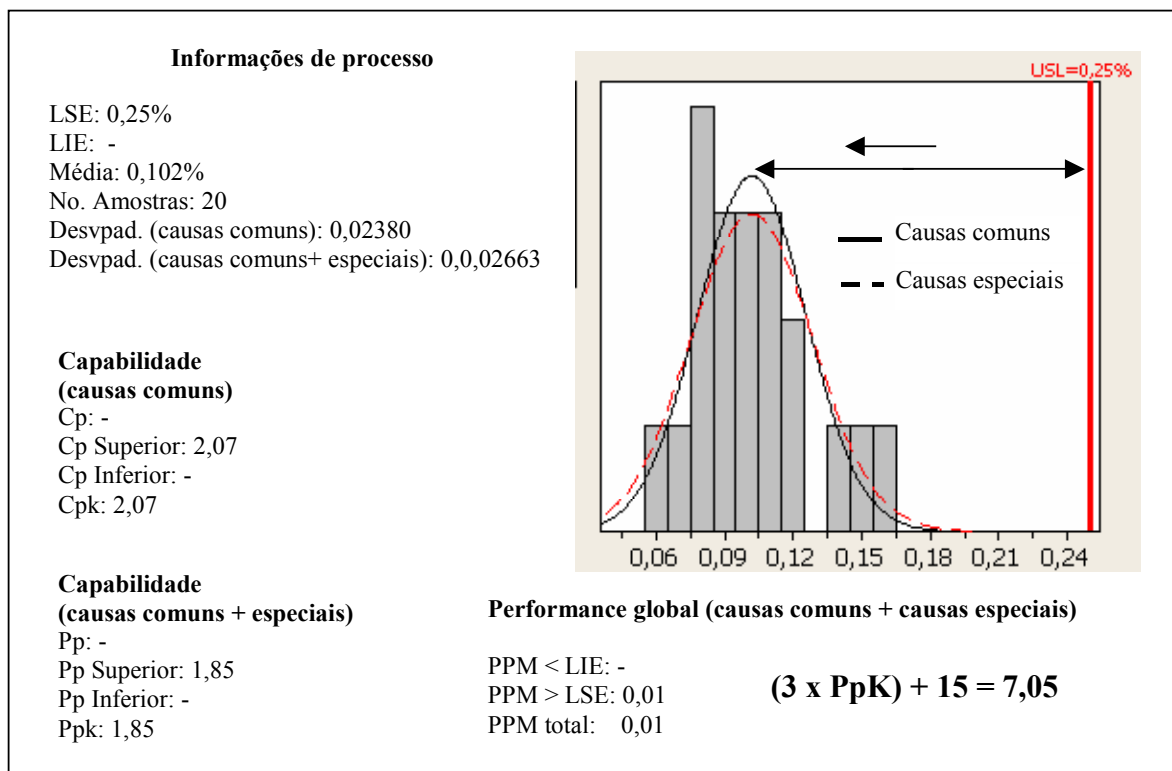
Tal fato pode ser comprovado pela Figura 3. 9, que apresenta a curva final de distribuição normal para o indicador de projeto, assim como os novos índices de capacidade.

**Tabela III. 8:** Comparativo da geração de resíduos, teor de Zn do processo e Zn contido nos resíduos, antes e após a otimização com a metodologia Seis Sigma.

Resíduo	Quantidade média (t/mês)		Zn médio (%)		Zn contido (t/mês)	
	Antes	Otimizado	Antes	Otimizado	Antes	Otimizado
R-CuCo	196	60,5	40,00	20,80	78,3	12,3
R-Cd	13	18,9	48,54	21,26	6,3	3,9
<b>Total</b>	<b>209</b>	<b>79,40</b>			<b>84,70</b>	<b>16,53</b>



**Figura 3. 8:** Indicador de projeto “perda de zinco contido nos resíduos de cementação (CuCo e Cd)/Zn alimentado na usina” após implantação do DOE otimizado no processo de lixiviação RPP (pH 3,0-3,5, 75-80 °C, 2 horas). Período de coleta: 18/01/2005 a 01/02/2005, turnos de 8 horas.



**Figura 3. 9:** Análise de capacidade de processo para o indicador de projeto “perda de zinco contido nos resíduos de cementação (R-CuCo e R-Cd)/Zn alimentado na usina” a partir dos resultados obtidos em usina com a implantação do processo otimizado.

Tendo por referência o estudo de capacidade anterior à otimização (Figura 3.6), os índices de capacidade, CpU (Cp Superior) e PpU (Pp Superior), mostram que o processo nas condições adotadas se encontra em sua maior parte sob variabilidade natural. Houve deslocamento do valor médio do indicador de perda de Zn da curva abaixo da especificação do processo, mostrando que o limite de controle é abrangido pelo limite de especificação do projeto. O processo que antes produzia aproximadamente 895.000 defeitos a cada 1 milhão de observações (resíduos com teor de Zn acima da especificação) passa a gerar apenas 0,01 defeitos. Na escala sigma, o processo sofreu sensível melhoria, demonstrando que o controle operacional foi ponto fundamental para o alcance dos resultados, passando de 0,24 para 7,05, ou seja, um processo com referência de operação em classe mundial. Nesse sentido, foi recomendada a automação para os parâmetros-chave de processo: pH e vazões.

Ao excedente do resíduo da 2ª purificação, detectou-se a oportunidade de retorno à etapa de lixiviação do RPP, reduzindo a perda de Zn no R-Cd. Na Tabela III. 9 são resumidos os indicadores obtidos com a otimização do processo.

**Tabela III. 9:** Indicadores obtidos com a otimização do processo.

INDICADOR	APÓS OTIMIZAÇÃO	META PROJETO
Recuperação de Zn	68,15t/mês	35,63t/mês
Recuperação do Zn perdido no R-CuCo	84,01%	
Recuperação do Zn perdido no R-CuCo+Cd	80,46%	
Redução de massa seca R-CuCo	69,14%	
Redução de massa seca R-CuCo + R-Cd	62,01*	
KPI: Perda de Zn no cimentos/Zn alimentado	0,11%	0,25%

\* Oportunidade de melhoria para o R-Cd.

A economia final obtida com a recuperação de 68,15t Zn/mês foi de US\$ 781 mil/ano, através da redução de consumo de concentrado importado.

O projeto foi concluído com a revisão e a elaboração de procedimentos (procedimento de operação, padrão de processo, procedimento OCAP – “*Ocap-out of control action plan*”, planilha de controle do Processo de Tratamento dos Resíduos da Purificação) que são apresentados no Anexo VI.6.

### 3.5 Conclusões

Através da implantação rigorosa de controles em torno das condições identificadas no planejamento de experimentos, foi possível reduzir sensivelmente a variabilidade do processo, deslocar o valor médio de perda de Zn abaixo da especificação e centralizar a distribuição dos dados relativos ao indicador de desempenho em torno do valor médio, de  $0,102 \pm 0,026\%$ . Esta melhoria foi conseqüentemente refletida na escala sigma, que passou de 0,24 para 7,05, levando o nível de desempenho a um padrão de classe mundial.

A recuperação de zinco a partir da lixiviação do resíduo da purificação foi superada, chegando a 68t/mês, o que equivale a aumentar o rendimento global da usina em 0,37% ou manter o rendimento atual, reduzindo o custo com matéria-prima importada (817,8t

Zn/ano). A redução no consumo de matéria prima importada leva a uma economia de US\$ 781 mil/ano.

A redução de massa na lixiviação do resíduo foi de 62% e a geração de resíduos de cementação passa de 300t/mês para aproximadamente 114t/mês, com um teor médio de 20,9% Zn, após a implantação das melhorias de processo. A importância deste desempenho contribui significativamente na redução do impacto e do passivo ambiental advindos do processamento destes resíduos. O estudo trouxe ainda um maior conhecimento do processo, ganhos operacionais e a oportunidade da padronização que pode ser estendida a outras etapas do circuito.

### 3.6 Referências bibliográficas

- Ariente, M., Casadei, M.A, Giuliani, AC., Spers, E.E., Pizzinatto, N.K. (2005) Processo de mudança organizacional: estudo de caso do seis sigma. *Rev.FAE*, 8, n.1, pp. 83-92.
- Breyflgle, F. W. (2003) *Six Sigma: smarter solutions using statistical methods*. 2ª ed. Austin: Wiley.
- Campos, V.F. (1992) *Controle da qualidade total: no estilo japonês*. Fundação Christiano Ottoni, Belo Horizonte.
- Casaroli, S.J.G., Cohen, B. Tong, A.R., Linkson, P., Petrie, J.G. (2005) Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering*, 18, pp. 1282-1288.
- Davis, M.M., Aquilano, N.J., Chaser, R.B. (2001) *Fundamentos da administração da produção*. 3ª ed., Porto Alegre, Bookman.
- Dellaretti Filho, O. D., Drumond, F. B. (1994) *Itens de controle e avaliação de processos*. Fundação Christiano Ottoni, Belo Horizonte.
- Maranhão, M. (2001) ISO série 9000. *Manual de implementação-versão 2000*. 6ª ed. Rio de Janeiro: Qualitymark.
- Palmer, C.F. (1974) *Controle total de qualidade*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo.
- Pande, P.S., Neuman, R.P., Cavanagh, R.R. (2001) *Estratégia seis sigma: como a GE, a Motorola e outras grandes empresas estão aguçando seu desempenho*. Qualitymark, Rio de Janeiro.
- Revista Exame (2005) Seis Sigma: em busca do padrão seis sigma. No. publicação 689, ano 32. Acessada no site *Companyweb* em 03/01/2007.
- Ruthes, S., Ceretta, P.S., Sonza, I.B. (2006) Seis Sigma: melhoria da qualidade através da redução da variabilidade. *Revista Gestão Industrial*, v. 2, no. 02: pp. 181-199.
- Slack, N., Chambers, S., Harland, C., Harrison, A, Johnsnton, R. (1996) *Administração da produção*. São Paulo: Atlas.
- Werkema, C. (2004) Comunicação pessoal.

#### 4 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante da literatura avaliada e das observações constatadas a partir desse estudo, os seguintes pontos podem ser sugeridos para continuidade do trabalho:

- i Uma avaliação mais abrangente da redução do consumo do pó de zinco/aumento de eficiência na purificação, através da forma de dosagem (dosagem estagiada com diferentes granulometrias e excessos) em diferentes tempos de residência. Embora haja breves comentários na literatura sobre o efeito da morfologia da partícula do pó de Zn na evolução de hidrogênio, não foram encontrados estudos detalhados publicados a respeito, por exemplo, como a avaliação de uma dosagem estagiada.
- ii Verificado na literatura que os ativadores exercem um importante papel de modificação da superfície do pó de Zn modificando o substrato catódico, sugere-se uma avaliação do condicionamento à parte do pó de Zn com o antimônio e cobre, antes da dosagem no processo. Espera-se um ganho de eficiência e de tempo de residência com a utilização de um pó de Zn já “ativado”.
- iii Sugere-se a realização de medições do potencial misto através de um potenciostato como forma de controle da cementação durante o processo de purificação. Uma melhor avaliação poderia ser feita a partir de medições nas soluções puras contendo um único elemento em diferentes concentrações e, a partir deste, de sua combinação com outras impurezas.
- iv Para a redução de tempo proposta no circuito da primeira purificação, deve-se avaliar a estabilidade dos cimentos formados, após se atingir os níveis desejáveis (90min de reação) caso a opção seja a de manter o circuito total correspondente à 1ª purificação e verificar se o mesmo garante a redução dos níveis de As, Ge, Sb (embora estas impurezas sejam removidas durante a etapa de precipitação do Fe).
- v Constatado na literatura que temperaturas mais elevadas (entre 80-95°C) e que um controle de pH entre pH 4,0-4,4 seriam os parâmetros mais indicados para a remoção de

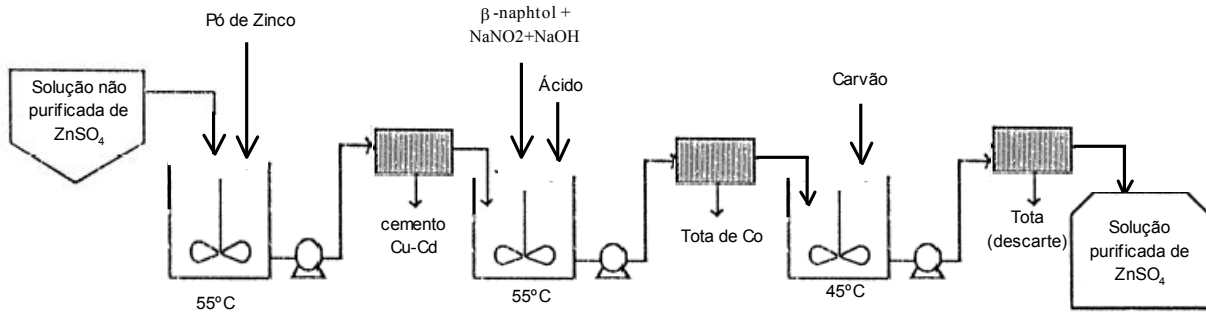
Co, sugere-se uma avaliação do processo atual, monitorando e mantendo constantes estas faixas de operação durante toda a etapa correspondente à 1ª purificação. Atualmente, o pH é especificado no “*overflow neutro*” em 4,0-4,5 e depois somente no terceiro tanque de processo da 1ª etapa da purificação em 4,3-5,0, esta última já favorável à precipitação de compostos básicos de zinco. A temperatura é também somente monitorada no primeiro tanque de processo da purificação em 70-75°C, o que seria talvez uma possibilidade de melhoria na cinética e na eficiência de remoção do Co, assim como das outras impurezas.

- vi Sugere-se uma análise crítica do nível das impurezas Co, Cd, Ni e Cu na solução neutra purificada em relação ao praticado por produtores de zinco, de forma a torná-los menos restritivos. A redução do limite de impurezas pode apresentar um potencial ganho na redução de consumo de pó de zinco na purificação, que representa aproximadamente 90% do consumo total de pó de Zn nas etapas de purificação e de cementação.
- vii Em relação à otimização do processo de tratamento dos resíduos de cementação, a lixiviação seletiva utilizada através de planejamentos de experimentos estatísticos demonstrou um potencial de recuperação seletiva de outros metais contidos nos mesmos resíduos (Cu, Cd). Um balanço econômico, entretanto, deve ser avaliado, uma vez que implicará em uso adicional de pó de Zn. Esta avaliação deve considerar a possibilidade de tratamento dos resíduos já estocados.

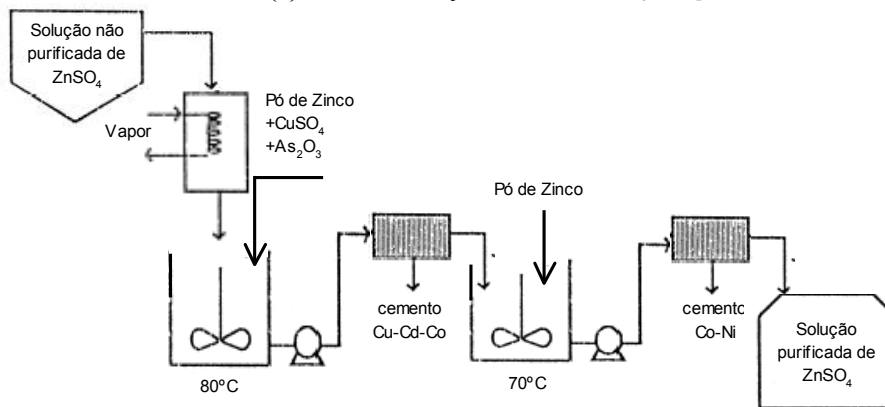
# **ANEXO I**

## **TECNICAS DE REMOÇÃO DE CO**

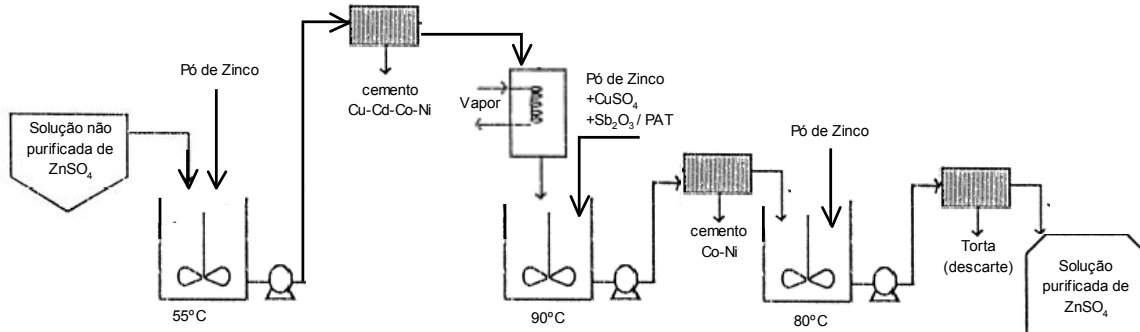
### (1) PURIFICAÇÃO COM BETA NAFTOL A FRIO



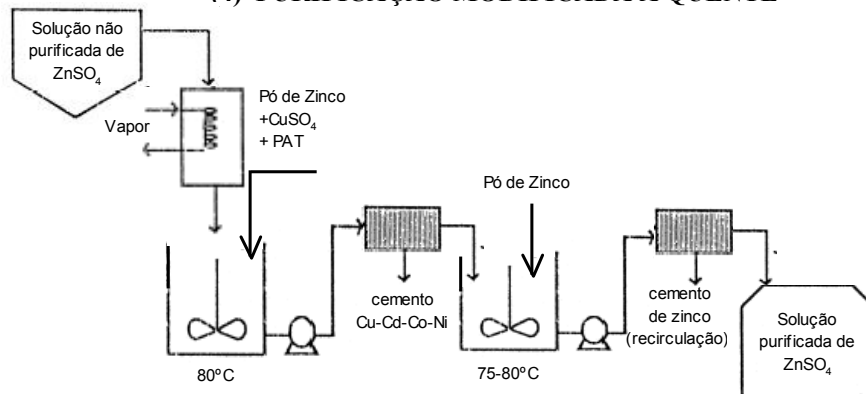
### (2) PURIFICAÇÃO COM As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> A QUENTE



### (3) PURIFICAÇÃO A FRIO E A QUENTE



### (4) PURIFICAÇÃO MODIFICADA A QUENTE



Fonte: Raghavan *et al.* (1999)

**Figura 1:** Tecnologias de remoção do Co

## **ANEXO II**

### **EFEITOS DAS IMPUREZAS NA ELETRÓLISE**

## EFEITOS DE ALGUMAS IMPUREZAS NA ELETRÓLISE

As impurezas no eletrólito devem ser rigorosamente controladas na eletrólise e podem ser agrupadas de acordo com os efeitos que produzem sobre o rendimento de corrente, sobre o consumo de energia e a qualidade do depósito de zinco (Umicore, 2001):

- a) Impurezas que são mais eletronegativas que Zn, como  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{++}$ ,  $Mg^{++}$ ,  $Al^{+++}$  e  $Mn^{++}$ : estas impurezas não interferem diretamente no processo eletrolítico. Segundo Santiago (1977), os sulfatos destes metais se decompõem acima de 2,35V.
- b) Impurezas cujos potenciais de eletrodo estão entre o potencial do  $Zn^{2+}$  e do  $H^+$ : no caso de Pb, Cd, Tl e Sn, a sobretensão de hidrogênio é mais elevada em relação ao Zn (Santiago, 1977). Estes metais são depositados e o zinco será contaminado por eles.
- c) Metais cujos sulfatos decompõem-se em uma voltagem abaixo da voltagem de decomposição do ácido sulfúrico e nos quais a sobretensão de hidrogênio é menor que 0,65V. Representam estas características impurezas como Cu, As, Sb, Ge e Te. Estes elementos igualmente se depositam com o zinco, causando pontos de baixa sobretensão e a evolução de hidrogênio (Santiago, 1977).
- d) Metais cuja sobretensão de hidrogênio está abaixo de 0,65V, mas cuja voltagem de decomposição está acima da voltagem de decomposição do ácido sulfúrico. Fe, Co e Ni estão entre estas impurezas. São nocivos à eletrólise de zinco, embora não sejam depositados com o zinco em uma extensão apreciável. São solúveis em ácido sulfúrico devido à sua baixa sobretensão de hidrogênio. Depositam-se alternativamente sobre o zinco e se redissolvem pela ação do ácido sulfúrico presente. Podem causar abaixamento local da sobretensão de hidrogênio.
- e) Flúor: remove o revestimento de óxido superficial do catodo de alumínio e causa uma interpenetração cristalina de zinco e alumínio, dando uma aderência forte ou “agarrada” do depósito de zinco;

- f) Cloro: este elemento altamente prejudicial é liberado no ar ou é dissolvido no eletrólito e torna-se impureza altamente corrosiva para o anodo de chumbo.
  
- g) Colóides (gelatina): quando misturados ao eletrólito, aderem-se sobre qualquer projeção ou cristais em crescimento de Zn, uma vez que a densidade de corrente é maior do que na superfície normal. Nesse caso, obstruem estes pontos e favorecem a formação de um depósito denso e liso. Podem moderar os efeitos das impurezas prejudiciais como Sb, Ge e Co (formando complexos). Quando em demasia, o sobrepotencial para a redução de  $Zn^{2+}$  aumenta, a aderência do depósito é bastante aumentada, causando dificuldades no descolamento dos mesmos.

## **ANEXO III**

### **MÉTODOS ANALÍTICOS**

## PROCEDIMENTO 1

### Determinação de Cádmio, Cobre, Níquel , Cobalto e Chumbo em Soluções de Sulfato de Zinco

<b>CONDIÇÕES</b>			
<b>MATERIAIS E EQUIPAMENTOS</b>			
<b>Equipamentos</b>	<b>Reagentes</b>		
Espectrofotômetro de absorção atômica; Pipeta graduada de 5 ml e 10 ml; Proveta graduada de 50 ml.	Ácido sulfúrico 1:1; Solução Padrão Manganês 20,0 mg/l; Solução Padrão Willemita ( Cu = 2,0 mg/l; Co= 2,0 mg/l; Ni = 2,0 mg/l; Cd = 2,0 mg/l); Solução padrão Pb 10 mg/l.		
<b>Princípio:</b> Diluição da amostra seguida de leitura por absorção atômica.			
<b>DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO</b>			
<b>1-Preparação da amostra</b>			
Para baixas concentrações (< 20 mg/l) diluir a amostra entre 4 a 10 vezes, fazendo um branco e um padrão com a mesma características da amostra ou pelo método de adição.			
<b>Obs.:</b> Método de adição de padrão consiste em adicionar uma alíquota do padrão juntamente com auma alíquota da amostra em um balão volumétrico de 100ml e em outro balão adiciona somente amostra (mesma alíquota), acidula e afere com água destilada e homogeneiza. Para amostras com alto teores diluir de modo que a absorvância da amostra fique próxima a absorvancia do padrão.			
Diluição(exemplo):			
Amostra	50 ml ⇒	Balão de 100 ml	= 2 vezes
Amostra	1 ml ⇒	Balão de 100ml	= 100 vezes
Amostra	10 ml ⇒	Balão-1 de 100ml	10 ml ⇒ Balão-2 de 100 ml = 100 vezes
Amostra	10 ml ⇒	Balão-1 de 100ml	5 ml ⇒ Balão-2 de 100 ml = 200 vezes
Amostra	5 ml ⇒	Balão-1 de 100ml	5 ml ⇒ Balão-2 de 100 ml = 400 vezes

Amostra 10 ml      Balão-1 de 10 ml      Balão-2 de 5 ml      Balão-3 de  
 = 2000 vezes  
 ⇒ 100ml      ⇒ 100 ml      ⇒ 100 ml

Nota: - Adicionar gotas de Ácido sulfúrico 1/1 no primeiro balão;  
 - Depois de adicionado a alíquota correspondente, os balões devem ser completados com água destilada e homogeneizados.

## 2- Leitura Espectrofotométrica:

Zerar o equipamento nos respectivos brancos(água ou branco preparado)

### Parâmetros de trabalho:

Elemento	Linha	Fenda	Chama/ tipo	Padrão	Faixa esperada de absorvância do padrão
Cobre	324,8	0,7	Ar/ Acet./ Oxid.	Willemita	0.090 a 0.120
Cádmio	228,8	0,2	Ar/ Acet./ Oxid.	Willemita	0,250 a 0,330
Cobalto	240,7	0,2	Ar/ Acet./ Oxid.	Willemita	0,050 a 0,080
Níquel	232,0	0,2	Ar/ Acet./ Oxid.	Willemita	0,050 a 0,080
Pb	217,0	0,7	Ar/ Acet./ Oxid.	Pb 10 mg/l	0,180 a 0,220

## 3-Expressões dos resultados:

mg/l de Cd, Cu , Ni, Co, Pb o =  $\frac{CP \times LA \times \text{diluição}}{LP}$

Onde:

CP = Concentração do padrão em mg/l

LP = Leitura do Padrão em Absorvância

LA = Leitura da amostra em Absorvância

Método de adição de padrão: mg/l de Cd, Cu , Ni, Co, Pb o =  $\frac{CP \times LA \times \text{diluição}}{(LAP - LA)}$

Onde:

CP = Concentração do padrão adicionado em mg/L

LAP = Leitura da amostra com adição do padrão em Absorvância

LA = Leitura da amostra em Absorvância

## PROCEDIMENTO 2

### Determinação de Zinco em soluções (concentrações elevadas)

CONDIÇÕES	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
Erlenmeyer de 500ml; Pipeta de 2 ml Pipeta de 10 ml graduada; Balão volumétrico de 100ml; Bureta de Vidro; Bureta automática; Agitador magnético. Pêra insufladora	Alaranjado de Xilenol 1g/l; Ácido Sulfúrico 1/1; Acetato de Sódio 125g/l; EDTA 0,1 Molar.
OUTROS	
<b>Princípio:</b> O método baseia-se na formação de um complexo Zn - EDTA em solução tamponada com acetato de sódio com uso de indicador alaranjado de xilenol.	
DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO	
1– Titulação da amostra 1.1– Soluções Neutras  Procedimento I.  <b>Para amostras com teor de zinco acima de 100 g/l:</b> <ul style="list-style-type: none"><li>• Pipetar 10 ml da amostra para balão de 100 ml;</li><li>• Completar o volume;</li><li>• Homogeneizar;</li><li>• Transferir 10 mL para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;</li></ul>	

- Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;
- Adicionar gotas de ácido sulfúrico 1/1 até a solução ficar amarela;
- Adicionar 30 ml de solução de acetato de sódio até coloração vermelho violáceo;
- Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelho; violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

## 1.2- Procedimento II

### **Para amostras com teor de zinco abaixo de 100 g/l :**

1. Transferir 2 mL para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;
2. Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;
3. Adicionar gotas de ácido sulfúrico 1/1 até a solução ficar amarela;
4. Adicionar 30 mL de solução de acetato de sódio até coloração vermelho violáceo;
5. Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelho violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

Para amostras que na titulação, a “viragem” para amarelo não apresentar nitidez (existe interferentes), proceda da seguinte maneira:

3 gotas de ácido sulfúrico 1/1 - (ácido sulfúrico)

30 ml de acetato de sódio 125 g/L.

3 gotas de alaranjado de xilenol e prosseguir a titulação normalmente.

## **2 - Expressão dos resultados:**

Para 1 ml de amostra:  $Zn (g/l) = 6.54 \times V_a$

Para 2 ml de amostra:  $Zn (g/l) = 3.27 \times V_a$

Onde:

$V_a$  = Volume de EDTA gasto na titulação da amostra.

**Tabela:** Indicação de valores para o desconto do interferente contido na solução.

LOCALIZAÇÃO	CONCENTRAÇÃO (g/L)
FILTRAÇÃO DE ZINCO	<b>3,5</b>
LIXIVIAÇÃO	4,0
PURIFICAÇÃO	4,0
TRATAMENTO DE MAGNÉSIO	<b>3,5</b>
<b>Solução Neutra</b>	Descontar conforme o teor de Mn da ET: Se Mn entre 3 a 5,0 g/L descontar 5.
<b>2ª Purificação</b>	Se Mn maior que 5, descontar 7. Se o Mn entre 3 a 5,0 g/L descontar 5)
<b>Solução exaurida</b>	Se o Mn entre 3 a 5 g/l descontar 5, se o Mn maior que 5, descontar 7.
<b>Over neutro</b>	Se o Mn entre 3 a 5 g/l descontar 5, se o Mn maior que 5, descontar 7.
<b>Proveta</b>	Se o Mn entre 3 a 5 g/l descontar 5, se o Mn maior que 5, descontar 7.
<b>Filtrado Primário</b>	Se o Mn entre 3 a 5 g/l descontar 5, se o Mn maior que 5, descontar 7.

### 3. 1.2- Procedimento III

**Para amostras com teor de zinco abaixo de 1,0 g/L ( FILTRADO pH 7,0).**

- 1 - Transferir 10 mL para um erlenmeyer contendo 200 ml a 300 ml de água;
- 2 - Adicionar gotas de alaranjado xilenol até a solução ficar vermelho violáceo;
- 3 - Adicionar 2 a 3 gotas de ácido sulfúrico 1/1,
- 4 -Adicionar 30 mL de solução de acetato de sódio até coloração vermelho violáceo;
- 5- Sob agitação adicionar com uma bureta solução de EDTA 0,1 M até mudança da cor vermelho violáceo para amarelo e anotar o volume gasto da solução de EDTA.

#### 3.1.3 - Expressão dos resultados:

Zinco (g/L) = volume de EDTA x 0,188

### PROCEDIMENTO 3

#### Determinação de Zinco (< 1,0 g/L) em soluções via ICP plasma

CONDIÇÕES NECESSÁRIAS	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
ICP plasma	Ácido Clorídrico 1:1; Solução padrão Zn 20 mg/l Zn 100 mg/l Zn 200 mg/l
OUTROS	
<b>Objetivo:</b> Determinar Zinco em amostra com concentrações inferior a 1,0 g/L	
<b>Princípio:</b> Diluição da amostra seguida de leitura por absorção atômica.	
DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO	
<b>1-Preparação da amostra:</b>  - Filtrar a amostra, - Diluir 20 x, (acidular com HCl 1/1); - Dosar o zinco no plasma utilizando programa ZnRes, conforme PO-VM-Zinco-TM LAB 074	
<b>3-Expressões dos resultados:</b>  Leitura direta em g/L	

## PROCEDIMENTO 4

### Preparação de Amostras Sólidas para Análises

CONDIÇÕES
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS
DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO
<p><b>1 – Procedimento para preparação de amostras sólidas:</b></p> <p><b>- Quarteamento:</b></p> <p><b>- Amostras recebidas com menos de 1 kg:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Fazer a homogeneização dentro da própria embalagem (saco de plástico).</li></ul> <p><b>- Amostras recebidas acima de 1 kg:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Transferir toda a amostra para uma bandeja e fazer a homogeneização;</li><li>• Espalhar toda amostra sobre a bandeja em camada uniforme;</li><li>• Dividir a amostra em quatro partes fazendo uma cruzeta com a colher de pedreiro;</li><li>• Desprezar duas partes opostas;</li><li>• Repetir todo o procedimento com o restante da amostra até obter a massa desejada (aproximadamente 200 g);</li></ul> <p><b>- Amostras com alto teor de umidade (lama, barro, proveniente da filtração de zinco, filtração residual e filtração do tratamento de magnésio):</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Fazer homogeneização na própria embalagem (saco de plástico) até obter uma pasta consistente e homogenia.</li><li>• Nota: Amostras onde não é possível a formação de uma pasta, fazer a desagregação dos torrões seguido de homogeneização na própria embalagem.</li></ul> <p><b>- Secagem:</b></p> <ul style="list-style-type: none"><li>• Massa da amostra a ser seca: 100,0 g (<math>\pm</math> 20 g);</li><li>• Temperatura da estufa: 130 a 170 °C;</li></ul>

**Nota:**

- Amostras para determinação de enxofre total devem ser secas em estufa a 105 °C ( $\pm 10$  °C);
- Esse procedimento não se aplica a amostras proveniente do Ustulador (saída do forno e alimentação da lixiviação).

**- Pulverização:****– Pulverização em Almofariz com pistilo(ver tabela de classificação):**

- Transferir toda a amostra resultante do processo de secagem para um almofariz com pistilo e triturar com um pistilo de porcelana até degradação total dos torrões.

**– Pulverização em moinho vibratório (ver tabela de classificação):**

- Transferir toda a amostra resultante do processo de secagem para a panela do moinho e pulverizar durante 1 minuto.

Obs.: Nesse processo obtêm-se amostras com granulometria >100 mesh Tyler.

**– Peneiramento:**

- A amostra resultante do processo de pulverização deve ser passada totalmente na peneira, exceto amostras resultantes da pulverização em moinho vibratório (ver tabela de classificação) e o retido é retornado para o processo de pulverização e peneiramento;

**– Acondicionamento:**

- As amostras resultantes do peneiramento devem ser acondicionadas em sacos de plásticos ou papel, formato pequeno. Após o processo de análise deve ser lacrado com fita crepe ou grampos.

**2 – Procedimento para preparo de amostras “tipo polpa”:****– Amostras com alto teor de zinco solúvel:**

- Homogeneizar dentro da própria embalagem utilizando o agitador mecânico;
- Medir 100 ml da amostra , transferir para um béquer de 400 ml ou 600 ml, adicionar 200 ml a 300 ml de água quente, homogeneizar com um bastão e filtrar no sistema de filtração a vácuo, lavando o resíduo com água quente até ausência de zinco solúvel (aproximadamente 1 litro de água);
- Levar o resíduo à estufa e proceder conforme os procedimentos de secagem, pulverização com almofariz com pistilo.

**– Polpas (turvas) sem zinco solúvel (proveniente do setor de flotação, tais como, TQ 05 e rejeito da flotação):**

- Transferir toda a amostra para um Becker de 600 ml ou 1000 ml adicionar água (com agitação) até formação de uma polpa homogênea;
- Medir 100 ml da polpa e filtrar no sistema de filtração à vácuo;
- Levar o resíduo à estufa e proceder conforme procedimentos de secagem, pulverização com almofariz com pistilo.

**– Polpas (turvas) sem zinco solúvel (tipo minérios, Pirolusita, Bióxido, etc...):**

- Transferir toda a amostra para um béquer de 2000 ml e colocar sob agitação mecânica;
- Medir 100 ml da polpa e filtrar no sistema de filtração a vácuo.

**Tabela:** Classificação das amostras quanto à Pulverização e Peneiramento

<b>Tipo</b>	<b>Amostra</b>	<b>Pulverização</b>	<b>Peneiramento</b>
Resíduos	Resíduos de Cu/Co e Cd	Almofariz com pistilo	Passar toda a amostra em peneira de 100 mesh
	Resíduos da filtração (Filtros esteira e belt)	Almofariz com pistilo	Passar toda a amostra em peneira de 60 mesh
	Resíduo do aterro		
	Resíduo pH7		
	Rejeito Flotação		
Polpas (Turvas)	Todas do Processo	Almofariz com pistilo	Passar toda a amostra em peneira de 60 mesh
Outros	Minérios, resíduos, etc...,	Conforme estrutura físico/químico	Conforme processo analítico

## PROCEDIMENTO 5

### Determinação do teor de umidade em concentrados de zinco e resíduos

CONDIÇÕES	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
Estufa; Balança. Tampas metálicas	
OUTROS	
<b>Princípio:</b>  Uma massa conhecida da amostra é seca de 140°C a 160°C (+/-5°C), por 60 a 90 minutos. A umidade é calculada através da diferença de peso entre amostra úmida e seca.	
DESCRIÇÃO DO PROCEDIMENTO	
<b>1- Procedimento para Ensaio</b>  <ol style="list-style-type: none"><li>1. Pesar a tampa metálica (anotar o valor)</li><li>2. Pesar 100,0 g da amostra sobre a tampa metálica;</li><li>3. Deixar em estufa de 105°C a 120° C durante 60 a 90 minutos;</li><li>4. Esfriar;</li><li>5. Pesar.</li></ol>	
<b>1.2 – Expressão dos Resultados</b>  $\% \text{ H}_2\text{O} = \frac{\text{P}_2 - \text{P}_1}{m} \times 100$	
<b>Onde:</b>  P2 = Peso da tampa metálica + amostra (antes de secar) P1 = Peso da tampa + amostra (após secagem). m = massa de amostra utilizada.	

## PROCEDIMENTO 6

### Determinação de relação sólido líquido

CONDIÇÕES NECESSÁRIAS	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
Proveta de 1000 ml; Sistema de filtração à vácuo; Balança analítica; Estufa para secagem. Papel filtro qualitativo.	Água destilada
OUTROS	
<b>Princípio:</b> Os resíduos contidos em uma determinada amostra (polpa) são dosados mediante a filtração de um volume conhecido da amostra, lavagem com água quente durante a filtração, secagem e posterior pesagem em balança analítica.	
DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES	
<b>1. Procedimento para Ensaio</b>  - Colocar a amostra recebida em agitação (agitador mecânico), medir 100 ml da amostra com o auxílio de uma proveta de 100 ml; - Filtrar a amostra utilizando um sistema de filtração à vácuo; - Lavar com água destilada quente utilizando no mínimo um volume de 500 ml (somente para amostras com alto teor de Zinco e ácido solúvel); - Secar em estufa 120°C ± 20°C durante 1 hora. - Retirar da estufa, esfriar e pesar em balança analítica com precisão de 0,1 g descontando o papel filtro.	
<b>1.1 - Expressão dos Resultados</b>  $R\ S/L(g/l) = m \times \frac{1000}{V}$ Onde: m = massa do resíduo após a secagem. V = volume da amostra recebida. Nota: Somente a amostra de carbonato de estrôncio da eletrólise não precisa ser lavada com água destilada durante a filtração.	

## PROCEDIMENTO 7

### Metais em concentrados de Zinco e resíduos

CONDIÇÕES NECESSÁRIAS	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
Balança Analítica; Absorção Atômica.  Plasma; Pipeta graduada de 10ml Erlenmeyer de 250ml; Balão volumétrico de 100ml. Proveta de 50ml.	1. Ácido clorídrico concentrado; 2. Ácido nítrico concentrado; 3. Solução padrão de Ag 2,5mg/l; 4. Solução padrão Willemite; 5. Solução padrão de Pb= 10 mg/l; 6. Solução padrão de ferro 5mg/l; 7. Solução padrão de Ca – 2mg/l; 8. Solução padrão de Mg – 1,5 mg/l 9. Solução padrão de Al 40 mg/l; 10. Solução padrão de Sb 5 mg/l; 11. Solução padrão de Hg 5 mg/l; 12. Solução padrão de As 5mg/l.  13. Solução padrão de Se 5mg/l; 14. Solução padrão de Te 5mg/l; 15. Solução padrão de Ti 5mg/l. 16. Solução padrão de As e Sb 0,5 mg/l.
OUTROS	
<b>Princípio:</b> A amostra é solubilizada com ácido clorídrico e ácido nítrico e em seguida as determinações são feitas via absorção atômica e plasma	
DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES	
<b>1- Procedimento para Ensaio</b>  1.1 – Ataque da Amostra  1. Preparar a amostra conforme Procedimento de Preparação de Amostras Sólidas. 2. Pesar 1,0000 g da amostra para um béquer de 250 ou 400 ml; 3. Umedecer a amostra, adicionar 30 ml de ácido clorídrico e deixar em aquecimento na chapa por 10 a 15 minutos;	

4. Adicionar 10 ml de ácido nítrico e deixar em aquecimento até liberação de todo vapor nitroso( amarelo);
5. Deixar esfriar;
6. Transferir para balão de 100 ml, aferir com água destilada e homogeneizar.

**Nota:** se na mesma amostra também for analisada Zinco, prevalece o procedimento de abertura utilizado nas determinações de Zinco.

### 1.1.1 – Diluição da Amostra e leitura na absorção atômica

1. Fazer diluição da amostra de acordo com a concentração do elemento que se deseja analisar.

Pela seqüência do método ela já está 100 x ou 200x

Amostra	Elementos	Diluição
Torta da Flotação	Ca	10000x
	Mg	10000x 5000x
	Pb	2000x 5000x
Concentrado Sulfetado	Ca	10000x
	Pb	2000x 5000x
	Fe	10000x
Concentrado Sulfetado – Morro Agudo	Ca	40000x
	Mg	5000x
	Pb	5000x
Ustulado / Ustulado lixiviação	Cd	1000 x
	Pb	5000x
	Cu	1000x
	Fe	10000x
	Co	100x
Minério silicatado e torta do TM	Mg	10000 x
Lama pH 7	Ca	100000 x
	Mg	5000x
Espessador 40	Pb	20000x
Under Neutro e resíduos da filtração de zinco	Pb	5000x
Outros	Conforme características	Conforme concentração

2. Fazer leitura dos elementos abaixo em absorção atômica usando os seguintes parâmetros:

Elemento	Linha	Fenda	Tipo de Chama	Padrão
Ag	328,0	0,7	Ar/Acetileno	Ag = 2,5 mg/l
Cd	228,0	0,7	Ar/Acetileno	Willemita – Cd = 2mg/l
Pb	283,3	0,7	Ar/Acetileno	Pb = 10mg/l
Cu	324,8	0,7	Ar/Acetileno	Willemita – Cu = 2mg/l
Mn	403,2	0,2	Ar/Acetileno	Willemita – Mn = 20 mg/l
Fe	248,3	0,2	Ar/Acetileno	Ferro 5mg/l
Ni	232,0	0,2	Ar/Acetileno	Willemita – Ni = 2mg/l
Co	240,7	0,2	Ar/Acetileno	Willemita – Co = 2 mg/l
Ca	422,7	0,7	Acetil./Óxido Nitroso	Ca = 2 mg/l
Mg	285,2	0,7	Acetil./Óxido Nitroso	Mg = 1,5 mg/l
Al	308,9	0,7	Acetil./Óxido Nitroso	Al = 40 mg/l

### 1.1.3– Expressão dos Resultados

$$\% E = \frac{C_p \times L_a \times \text{diluição}}{L_p \times 10.000}$$

Onde:

La = Leitura de absorbância da amostra

Lp = Leitura de absorbância do padrão

Cp = Concentração do padrão

E = Elemento em questão

### 1.2 – Determinação de Mercúrio(Hg), Arsênio(As), Antimônio(Sb), Telúrio(Te), Selênio(Se) e Titânio(Ti) via plasma com adição de padrão

#### 1.2.1 – Para concentrações maior que 0,0100%

1. Pesar em duplicata 1,0000 g (variação na última casa decimal) da amostra para um Becker de 300 ml ou 400 ml;
2. Umedecer a amostra com água destilada e adicionar 60 ml de HCl 1:1;
3. Adicionar 60 ml de HCl 1:1, levar à chapa por 10 minutos e deixar em banho de areia por 40 minutos;
4. Transferir as amostra para 2 balões volumétrico de 100 ml, sendo que em um dos balões deverá conter 5 ml da solução padrão de 100 mg/l resultando uma concentração final de 5 mg/l do elemento em questão, esfriar, avolumar e homogeneizar;
5. Filtrar uma alíquota necessária a análise;

6. Fazer leitura no plasma, modo varredura (monocromador) conforme procedimento de calibração utilizando os seguintes parâmetros de trabalho:

**Nota:**

- Durante a leitura do Hg fazer leitura na seguinte seqüência: branco (água mais 40 ml de HCl), amostra, amostra com adição do padrão e nunca o contrário, pois os vapores de mercúrio tende a concentrar-se na câmara de nebulização, dando leitura falsa quando muda de uma solução alta para uma solução baixa.

<b>Elemento</b>	<b>Linha</b>
Hg	184,900
As	197,197
Sb	217,581
Te	214,281
Se	196,020
Ti	334,941

**1.2.1.1 – Expressão dos Resultados**

$$\% E = \frac{Cp \times diluição}{(IAad - IA) \times 10.000}$$

Onde:

E = Elemento em questão

IA = Leitura de intensidade da amostra

IAad = Leitura de intensidade da amostra com adição do padrão;

Cp = Concentração do padrão

**1.2.2 – Para concentrações menor que 0,0100 % (método gerador de hidreto):**

2. Pesar em duplicata 1,0000 g (variação na ultima casa decimal) da amostra para um Becker de 300 ml ou 400 ml;
3. Umedecer a amostra com água destilada e adicionar 60 ml de HCl 1:1;
4. Adicionar 60 ml de HCl 1:1, levar à chapa por 10 minutos e deixar em banho de areia por 40 minutos;
5. Transferir para balão volumétrico de 100 ml (para As e Sb os balões deverã conter 30 a 40ml de HCl concentrado , 2,5 ml de KI 200 g/l e para Se, Te e mercúrio os balões deverão conter de 40 a 50 ml de HCl concentrado) e conforme o elemento em questão adicionar em um dos balões:
  - As e Sb = 10 ml da solução padrão As e Sb 0,5 mg/l (concentração final 0,05 mg/l)

- Se e Te = 10 ml da solução padrão de Se e Te 5 mg/l (concentração final 0,5 mg/l);
  - Hg = 2 ml da solução padrão de Hg 5,0 mg/l (concentração final 0,1 mg/l).
6. Fazer leitura no plasma com gerador de hidreto aclopado, modo varredura (monocromador) utilizando os mesmos parâmetros do item 1.2.1.

**Nota:**

- Fazer um branco usando água e os mesmos reagentes usados para a amostra;
- Para Te, Se e Hg o sistema de gerador de hidreto deve estar livre de traços de KI, sendo necessário fazer uma limpeza no mesmo;
- Durante a leitura do Hg fazer leitura na seguinte seqüência: branco(água mais 40 ml de HCl), amostra, amostra com adição do padrão e nunca o contrário, pois os vapores de mercúrio tendem a se concentrar na câmara de reação, dando leitura falsa quando muda de uma solução de alta concentração para uma solução baixa concentração.

**1.2.2.1 – Expressão dos Resultados**

$$\% E = \frac{\text{Cp x diluição}}{(\text{IAad} - \text{IA}) \times 10.000}$$

Onde:

E = Elemento em questão

IA = Leitura de intensidade da amostra

IAad = Leitura de intensidade da amostra com adição do padrão;

Cp = Concentração do padrão

## PROCEDIMENTO 8

### Zinco( $ZnT$ , $ZnH_2O$ e $ZnH^+$ ) em resíduos do Processo

CONDIÇÕES NECESSÁRIAS	
MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	
Equipamentos	Reagentes
Balança Analítica; Estufa; ICP Plasma; Béquer de 300 ou 400 ml; Sistema de filtração a vácuo; Balão de 250 ml; Balão de 100 ml; Balão de 1000 ml; Papel filtro qualitativo ou quantitativo Pipeta de 5 ml e 10 ml graduada; Chapa elétrica; Proveta de 250 ml; Bureta automática.	Ácido clorídrico concentrado; Ácido nítrico concentrado; Soluções padrão: ZnRes 20,0 mg/l ZnRes 100,0 mg/l ZnRes 200,0 mg/l Solução fatorada de EDTA 0,05 M; Ácido clorídrico 1/1; Solução mista; Alaranjado de xilenol 1%.
<b>OUTROS</b>	
<b>Objetivo:</b>	
Esse procedimento visa determinar:	
<ol style="list-style-type: none"><li>1. Zinco em resíduos de Cu/Co e Cd, torta pH 7, resíduo pH7 (vendas) e Under Neutro via plasma;</li><li>2. <math>ZnT</math> (Zinco total) e <math>ZnH^+</math> (Zinco solúvel em ácido) em resíduos da Filtração e Zinco em rejeito da flotação via plasma;</li><li>3. <math>ZnH_2O</math> (Zinco solúvel em água) em resíduos da filtração via complexometria com EDTA;</li><li>4. <math>ZnH^+</math> (Zinco solúvel em ácido) em polpas da lixiviação ácida e lixiviação de silicatos;</li></ol>	
<b>Princípio:</b>	
Solubilização de uma certa massa em ácido clorídrico e ácido nítrico , seguida de diluição e posterior dosagem do Zinco via plasma. O Zinco solúvel em água é determinado lavando-se uma determinada massa com água quente seguido de titulação do filtrado com uma solução de EDTA 0,05 M.	

## DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES

### 1 – Procedimento para ensaio:

#### 1.1 - Determinação do Zinco solúvel em água nas tortas dos filtros da Filtração de Zinco

1. Preparar a amostra conforme Procedimento de Preparação de Amostras;
2. Pesar 10 g da amostra da amostra e transferir para um béquer de 400 ml;
3. Adicionar água quente até um volume de 200 a 250 ml e agitar com um bastão até formar uma polpa;
4. Deixar na chapa em fervura por 5 a 10 minutos;
5. Filtrar em sistema de vácuo e lavar o resíduo com água quente até que o volume do filtrado atinja 700 a 800ml.
6. Transferir para balão volumétrico de 1000 ml;
7. Esfriar, avolumar e homogeneizar (diluição da solução 100 vezes).

#### 1.1.1 – Dosagem do Zinco por complexometria (Titulação):

1. -Medir em uma proveta 250 ml da solução 100 vezes contida no balão de 1000ml e transferir para um elernmayer de 500 ml ou 1000 ml;
2. -Sob agitação adicionar 0,5 ml a 1,0 ml de acido clorídrico 1/1 e 30 ml de solução mista;
3. -Adiconar 3 a 5 gotas de alaranjado de xilenol 1%;
4. -Titular com solução fatorada de EDTA 0,05 M até viragem para amarelo laranja;
5. -Anotar o volume da solução de EDTA 0,05 M gasto na titulação.

#### 1.1.2 - Expressão dos resultados:

$$\%ZnH_2O = 0,13076 \times F \times V$$

Onde:

ZnH<sub>2</sub>O = Zinco solúvel em água;

F = Fator de correção do EDTA 0,05 M;

V = Volume de EDTA 0,05 M gasto na titulação;

0,13076 = Fator estequiométrico.

## **1.2 – Procedimento para determinação do Zinco Total e de Zinco solúvel em ácido nas tortas dos filtros da filtração de Zinco:**

1. Preparar a amostra conforme Procedimento de preparação de amostras;
2. Pesar 0,5000g (variação somente na última casa) e transferir para bquer de 300 ou 400 ml;
3. Umedecer a amostra com água destilada, adicionar 30ml de ácido clorídrico concentrado e deixar em aquecimento na chapa (aproximadamente 10 minutos);
4. Adicionar 10ml de ácido nítrico concentrado e deixar em aquecimento até o volume 25 ml;
5. Colocar em banho de areia até secura total;
6. Esfriar e adicionar 5 ml de Ácido Clorídrico concentrado e aproximadamente 50 ml de água destilada;
7. Levar à chapa até fervura para solubilização dos sais;
8. Transferir para um balão volumétrico de 100 ml;
9. Esfriar, avolumar, homogeneizar e filtrar em papel filtro qualitativo ou quantitativo a alíquota necessária para a análise.

### **1.2.1 – Leitura no plasma**

1. Conforme procedimento de calibração do plasma, verificar limpeza e altura do bico e câmara de nebulização;
2. Ligar o plasma e deixar em aquecimento por no mínimo 10 minutos e fazer o reperfilamento óptico conforme procedimento de calibração do plasma;
3. Selecionar o programa **ZnRes** e proceder, conforme procedimento de calibração do plasma, calibração dos 3 pontos e recalibração dos 2 pontos (padrão baixo e alto);
4. Ler o padrão do meio (100 mg/l) em porcentagem digitando a diluição da amostra (200x), cujo intervalo de aceitação é de 1,980 % a 2,020 % e se estiver fora do intervalo repetir a recalibração dos dois pontos;
5. Fazer leituras das amostras digitando o valor da diluição no campo “Diluição”;
6. No final das leituras das amostras repetir a leitura do padrão do meio (100 mg/l) e se estiver fora do intervalo, deve ser repetida a recalibração dos dois pontos e leituras das amostras;
7. Se a quantidade de amostra for superior a 8 amostras, a leitura do padrão do meio deve ser feita da seguinte forma “início, meio e fim”.

**NOTA:** Para concentrações de Zinco acima de 5 % a amostra deverá ser diluída mais duas vezes (diluição final de 400 vezes).

### **1.2.2 – Expressão dos resultados:**

Leitura direta em porcentagem

O Zinco solúvel em ácido é dado pela diferença entre Zinco total e zinco solúvel em água:

$$\% \text{ZnH}^+ = \text{ZnT} - \text{ZnH}_2\text{O}$$

Onde:

$\text{ZnH}^+$  = Zinco solúvel em ácido.

### **1.3 – Zinco em rejeito da flotação e $\text{ZnH}^+$ (Zinco solúvel em ácido) na polpa da lixiviação ácida e lixiviação de silicatos:**

1. Preparar a amostra conforme Procedimento de preparação de amostras sólidas;
2. Proceder conforme item 1.2 e 1.2.1;

#### **1.3.1 – Expressão dos resultados**

Resultados direto em porcentagem.

### **1.4– Zinco em resíduos de Co/Cu e Cd, torta pH 7, resíduo pH 7(vendas) e polpa da lixiviação neutra(Under Neutro)**

1. Preparar a amostra conforme Procedimento de preparação de amostras sólidas;
2. Pesar 0,5000 g (+/- 0,0005 g) e transferir para um béquer de 300 ou 400 ml;
3. Adicionar 30 ml de ácido clorídrico concentrado e deixar na chapa com aquecimento durante 10 minutos;
4. Adicionar 10 ml de ácido nítrico concentrado, deixar na chapa até completa liberação de vapores nitrosos que pode ser visualizada com o desaparecimento de vapores de coloração amarelada;
5. Retirar da chapa e transferir para balão volumétrico de 1000 ml ;
6. Deixar esfriar à temperatura ambiente, avolumar e homogeneizar (diluição 2000 x);

**Nota :**

Para o Under Neutro deve ser feita uma checagem completa da ausência de  $ZnH_2O$ : pesar 1g da amostra, adicionar 150 ml a 200 ml de água destilada, ferver durante 10 a 15 minutos, filtrar para um balão de 250 ml (lavar o resíduo contido no papel filtro com água quente), esfriar, avolumar (diluição de 250 x).  
Descontar o teor do  $ZnH_2O$  no resultado.

**1.4.1 – Leitura no plasma:**

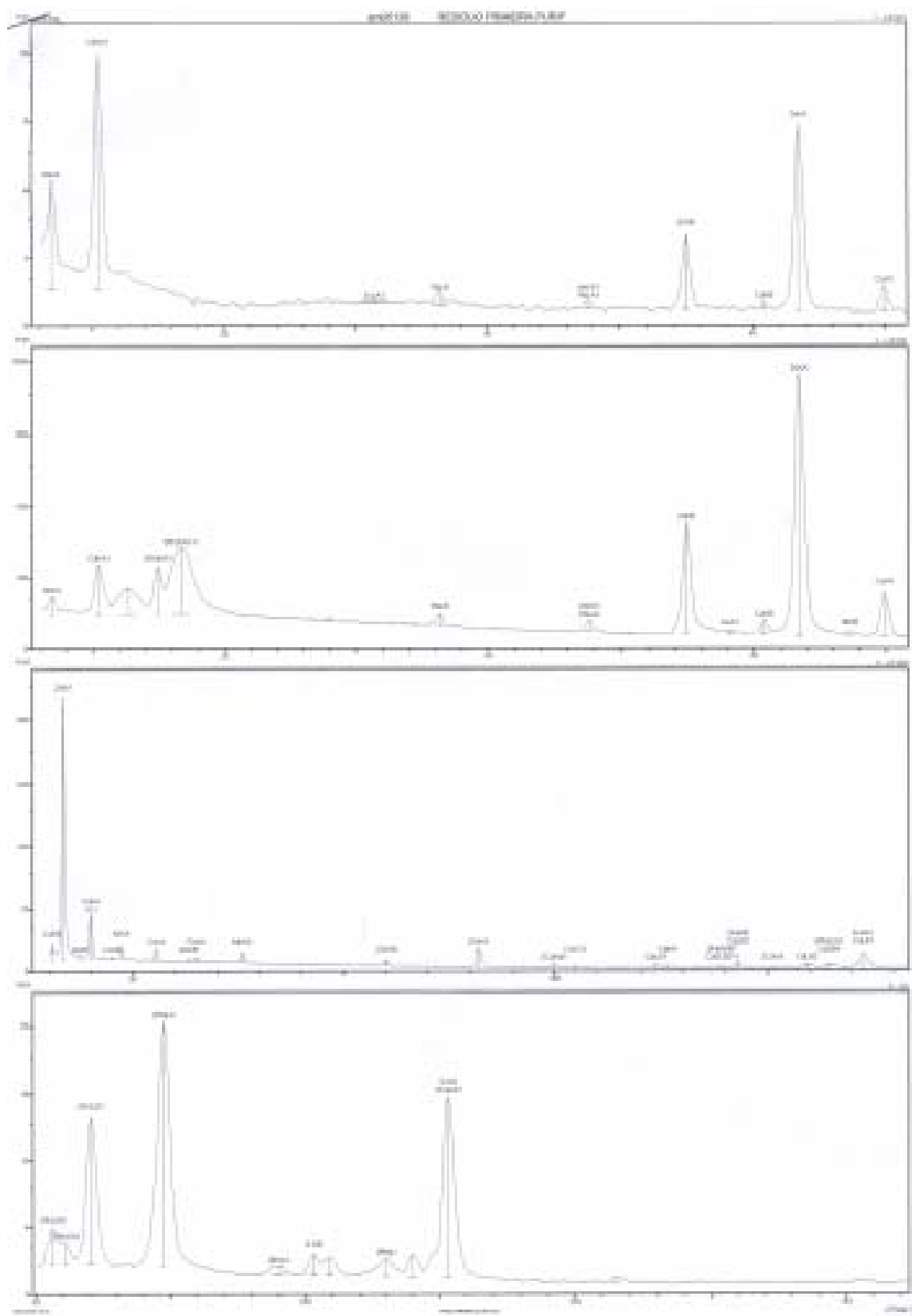
7. Conforme Procedimento de calibração do plasma, verificar limpeza e altura do bico e câmara de nebulização;
8. Ligar o plasma e deixar em aquecimento no mínimo 10 minutos e fazer o reperfilamento óptico conforme Procedimento de calibração do plasma;
9. Selecionar o programa **ZnRes** e proceder, conforme Procedimento de calibração do plasma, calibração dos 3 ponto e recalibração dos 2 pontos (padrão baixo e alto );
10. Ler o padrão o do meio (100 mg/l) em porcentagem digitando a diluição da amostra (2000x), cujo intervalo de aceitação é de 19,80 % a 20,20 % e se estiver fora do intervalo repetir a recalibração dos dois pontos;
11. Fazer leituras das amostras digitando a diluição no campo “Diluição”;
12. No final das leituras das amostras repetir a leitura do padrão do meio (100 mg/l) e se estiver fora do intervalo deve ser repetida a recalibração dos dois pontos e leituras das amostras;
13. Se a quantidade de amostra for superior a 8 amostras, a leitura do padrão do meio deve ser feito da seguinte forma “início, meio e fim”.

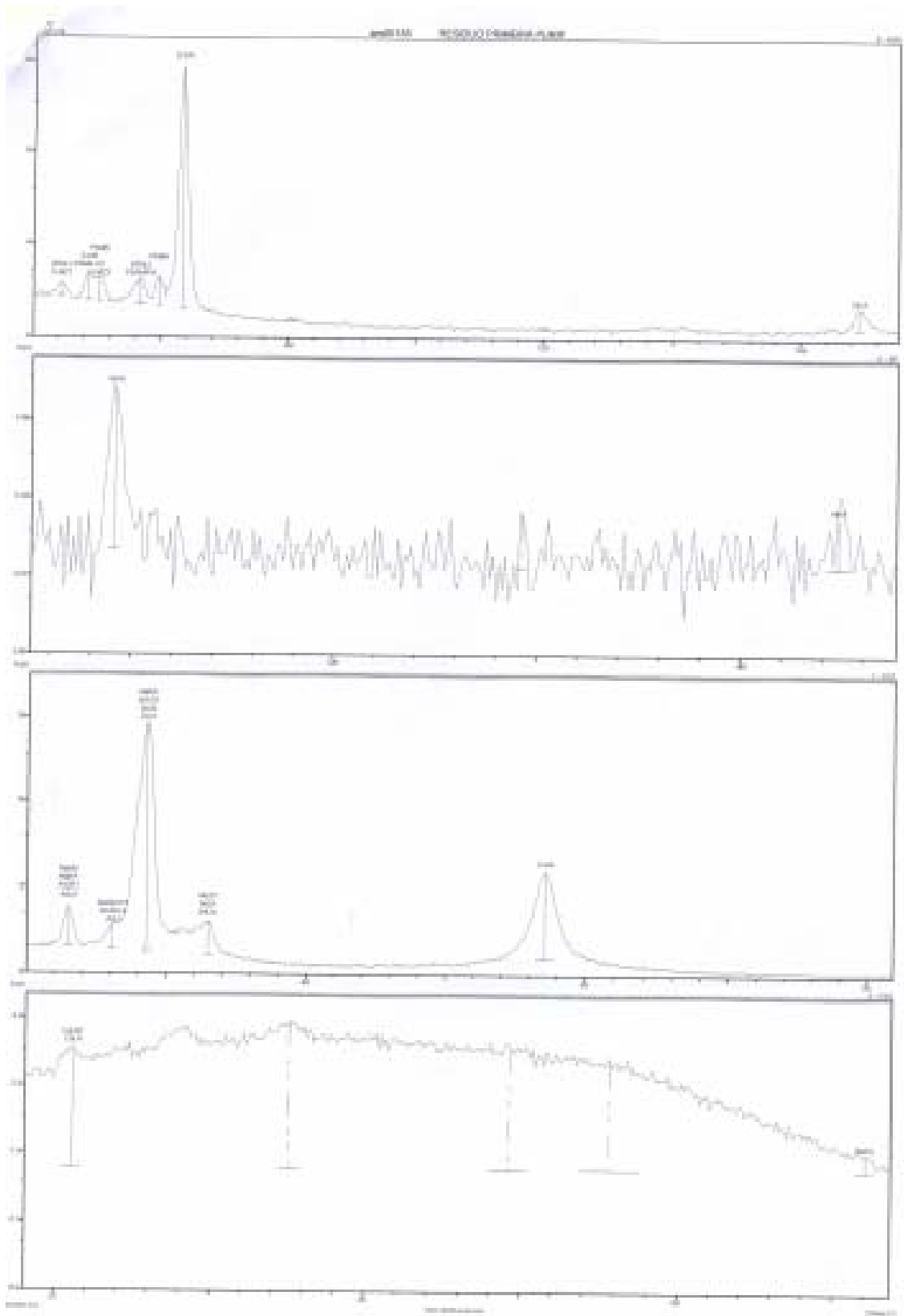
**1.4.2 – Expressão dos resultados**

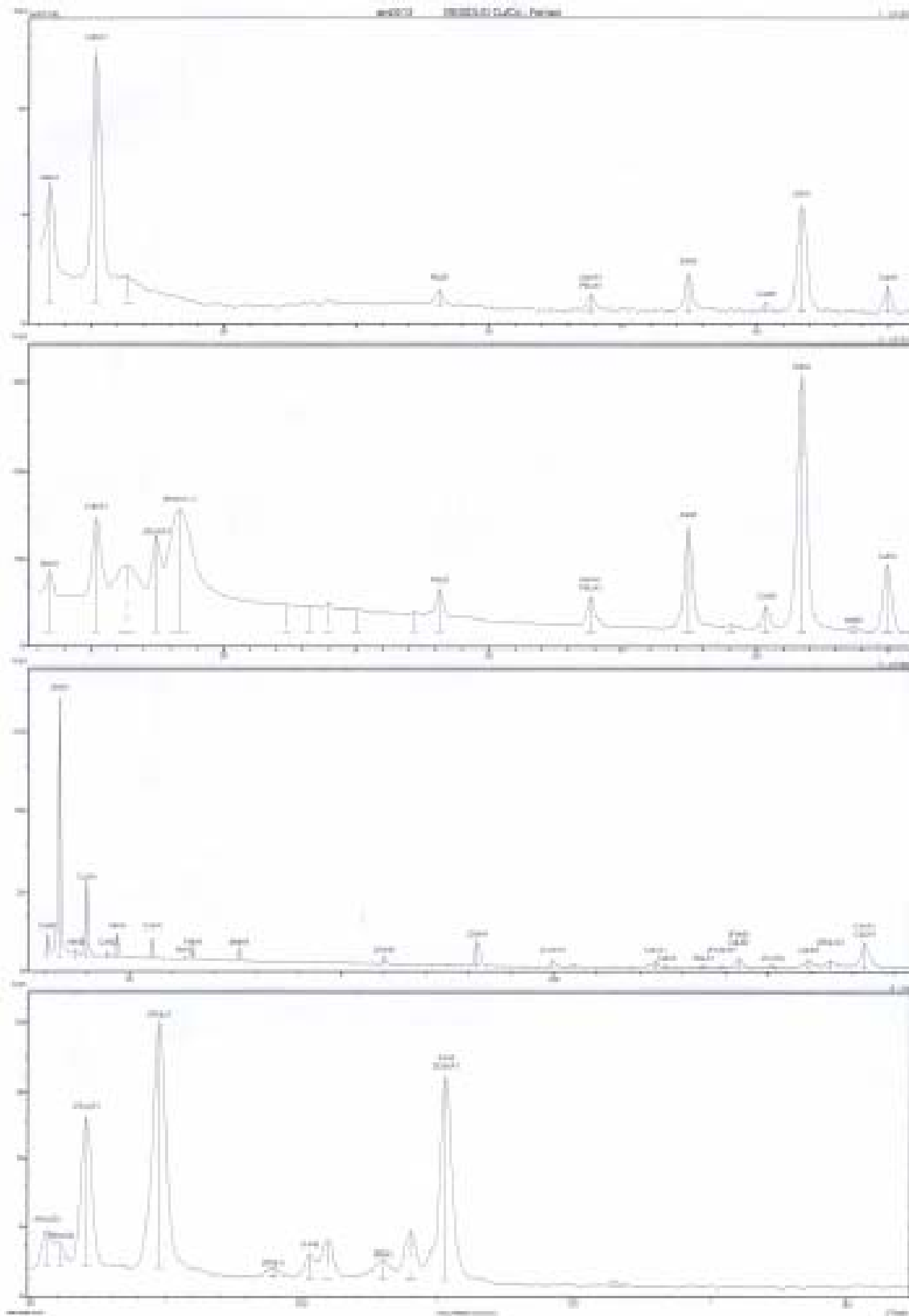
Resultados direto em porcentagem

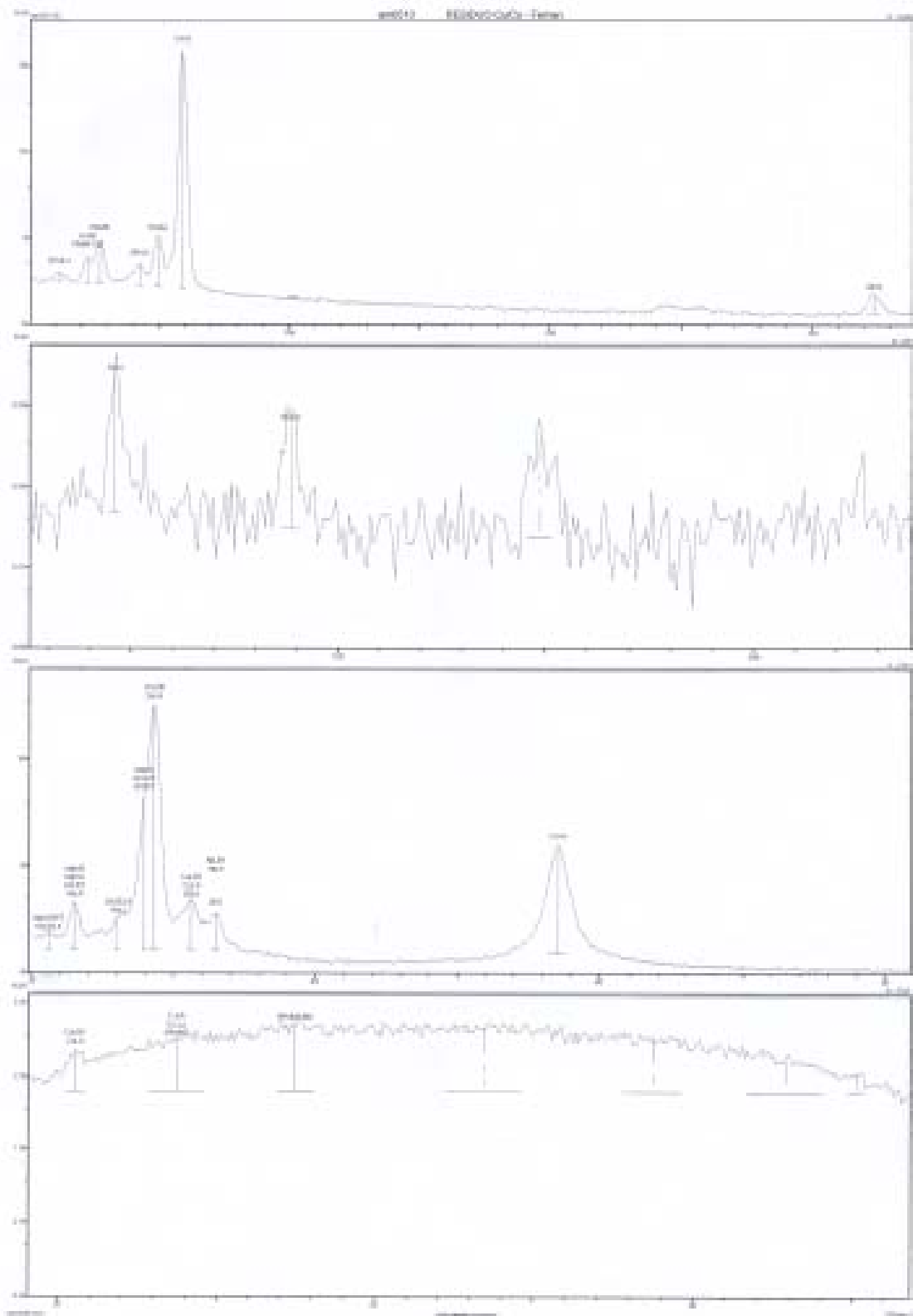
## **ANEXO IV**

### **CARACTERIZAÇÃO POR FLUORESCENCIA DE RAIOS X**





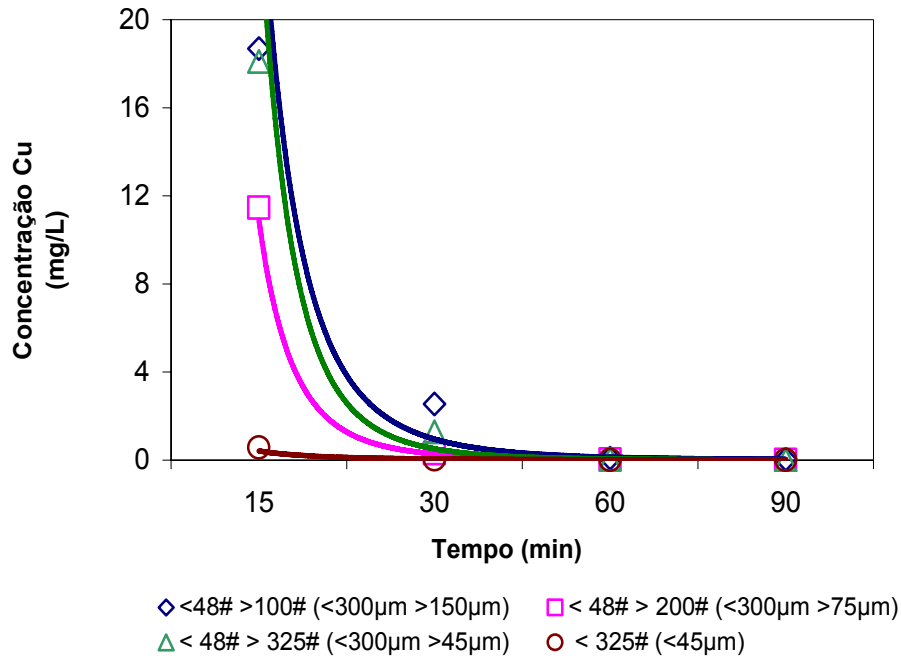




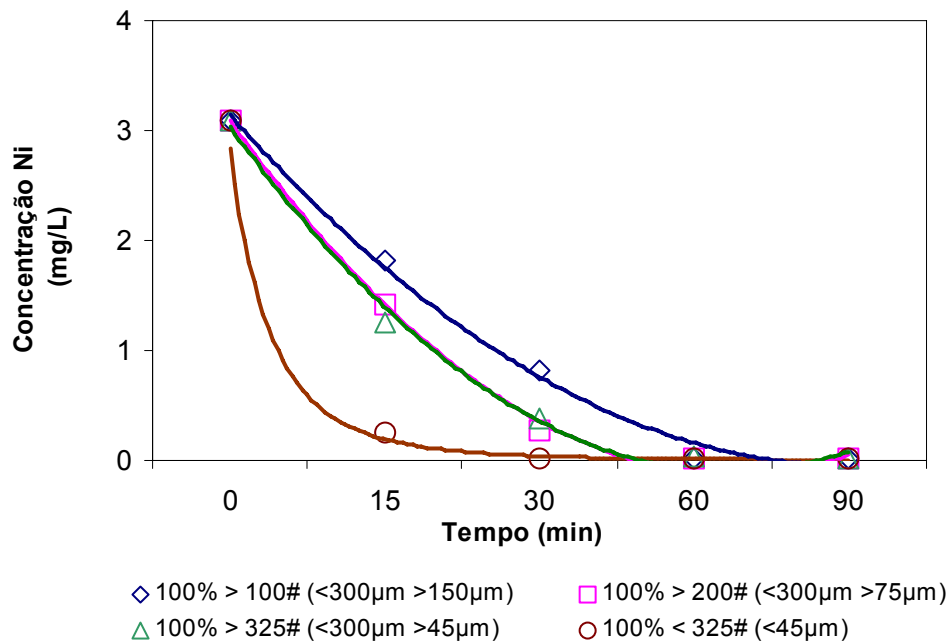
## **ANEXO V**

### **CURVAS E TABELAS DE CEMENTAÇÃO**

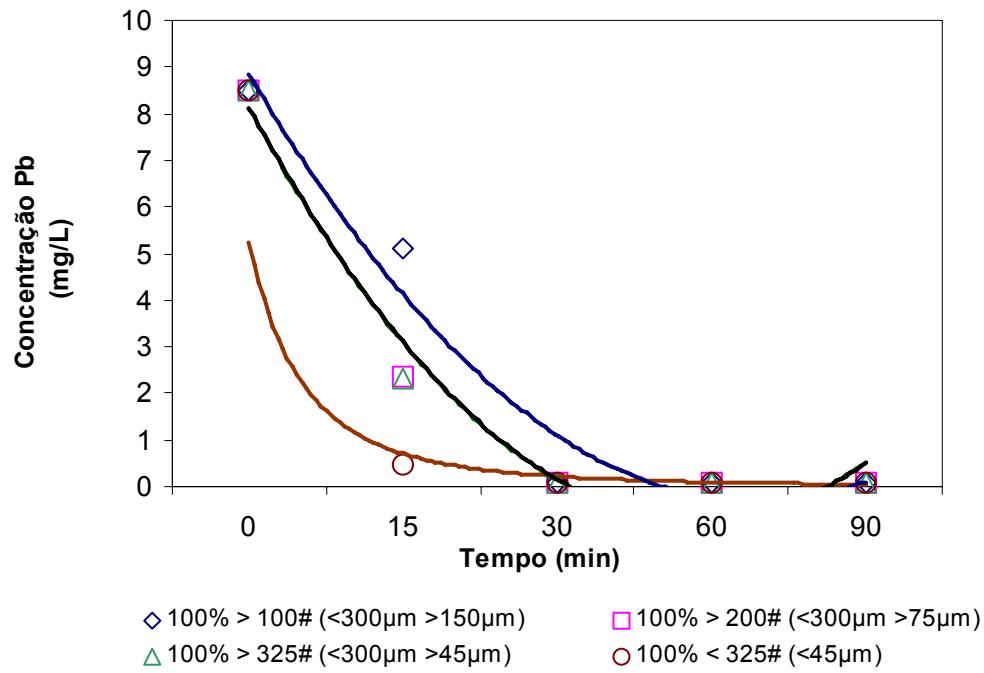
## CURVAS DE CONCENTRAÇÃO EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA DE PÓ DE Zn



**Figura 1:** Perfil de concentração para a remoção do cobre em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub> em função do tempo (3,4 mg/L Co, 136,6 mg/L Cd, 165,7 mg/L Cu, 3,10 mg/L Ni, 8,5 mg/L Pb, 75-80°C, pH 3,5-4,0, pó de Zn com granulometria: “top size” – -300 $\mu$ m).



**Figura 2:** Perfil de concentração para a remoção do níquel em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub> em função do tempo (3,4 mg/L Co, 136,6 mg/L Cd, 165,7 mg/L Cu, 3,10 mg/L Ni, 8,5 mg/L Pb, 75-80°C, pH 3,5-4,0, pó de Zn com granulometria: “top size” – -300 $\mu$ m).



**Figura 3:** Perfil de concentração para a remoção do níquel em eletrólito de  $ZnSO_4$  em função do tempo (3,4 mg/L Co, 136,6 mg/L Cd, 165,7 mg/L Cu, 3,10 mg/L Ni, 8,5 mg/L Pb, 75-80°C, pH 3,5-4,0, pó de Zn com granulometria: “top size” – 300µm).

## REMOÇÃO DE IMPUREZAS EM FUNÇÃO DA GRANULOMETRIA

**Tabela I:** Avaliação da cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>, utilizando pó de Zn -300µm + 75µm.

Me	[Me] <sub>i</sub> (mg/L)	[Me] <sub>f</sub> (mg/L)	% Remoção (90min)	Especificação Purif.	
Cd	136,6	0,29	99,79	< 1,0 mg/L	2 <sup>a</sup> etapa
Cu	165,7	0,01	99,99	< 0,05 mg/L	* SNC
Co	3,4	0,05	98,53	<0,15 mg/L	1 <sup>a</sup> etapa
Ni	3,1	0,01	99,68	< 0,01 mg/L	* SNC
Pb	8,5	< 0,1	98,82	-	-

\* SNC: Solução Neutra Concentrada: solução purificada para a eletrólise

**Tabela II:** Remoção percentual de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>, utilizando pó de Zn -300µm + 75µm.

Tempo (min)	Cd (%)	Cu (%)	Co (%)	Ni (%)	Pb (%)
0	0	0	0	0	0
15	67,42	93,08	37,06	54,19	72,35
30	98,51	99,81	57,35	91,29	98,82
60	99,68	99,99	82,65	99,68	98,82
90	99,79	99,99	98,53	99,68	98,82

**Tabela III:** Avaliação da cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>, utilizando pó de Zn -300µm + 45µm.

Me	[Me] <sub>i</sub> (mg/L)	[Me] <sub>f</sub> (mg/L)	% Remoção (90min)	Especificação	
Cd	136,6	<0,05	99,96	< 1,0 mg/L	2 <sup>a</sup> etapa
Cu	165,7	0,01	99,99	< 0,05 mg/L	* SNC
Co	3,4	0,04	98,82	< 0,15 mg/L	1 <sup>a</sup> etapa
Ni	3,1	0,01	99,35	< 0,01 mg/L	* SNC
Pb	8,5	<0,1	98,82	-	-

\* SNC: Solução Neutra Concentrada: solução purificada para a eletrólise

**Tabela IV:** Remoção percentual de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>,  
utilizando pó de Zn -300µm + 45µm.

Tempo (min)	Cd (%)	Cu (%)	Co (%)	Ni (%)	Pb (%)
0	0	0	0	0	0
15	74,08	89,08	40,00	59,68	72,71
30	98,43	99,23	48,24	87,74	98,82
60	99,96	99,98	87,65	99,03	98,82
90	99,96	99,99	98,82	99,35	98,82

**Tabela V:** Avaliação da cementação de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>,  
utilizando pó de Zn -45µm.

Me	[Me] <sub>i</sub> (mg/L)	[Me] <sub>f</sub> (mg/L)	% Remoção (90min)	Especificação
Cd	136,6	<0,05	99,96	< 1,0 mg/L 2 <sup>a</sup> etapa
Cu	165,7	0,01	99,99	< 0,05 mg/L * SNC
Co	3,4	0,02	99,41	< 0,15 mg/L 1 <sup>a</sup> etapa
Ni	3,1	0,01	99,68	< 0,01 mg/L * SNC
Pb	8,5	<0,1	98,82	-

\* SNC: Solução Neutra Concentrada: solução purificada para a eletrólise

**Tabela VI:** Remoção percentual de impurezas em eletrólito de ZnSO<sub>4</sub>,  
utilizando pó de Zn -45µm.

Tempo (min)	Cd (%)	Cu (%)	Co (%)	Ni (%)	Pb (%)
0	0	0	0	0	0
15	99,20	99,66	50,59	91,61	94,59
30	99,96	99,98	79,12	99,35	98,82
60	99,96	99,99	93,24	99,68	98,82
90	99,96	99,99	99,41	99,68	98,82

## **ANEXO VI**

### **PROJETO SEIS SIGMA**

**V.1: CONTRATO DE PROJETO SEIS SIGMA**

**V.2: MAPA DE PROCESSO**

**V.3: MATRIZ DE PRIORIZAÇÃO**

**V.4: PLANEJAMENTO DOE - LIXIVIAÇÃO RESÍDUO**

**V.5: RESULTADO DOE - LIXIVIAÇÃO RESÍDUO**

**V.6: PADRONIZAÇÃO: PROCEDIMENTOS**



## CONTRATO DE PROJETO

Unidade: CMM-TM

Data: 30/08/04

**TÍTULO:** Redução da perda de zinco contido nos resíduos de cementação.

**CÓDIGO:** VM-Zn-TM-005

**ÁREA:** Processos

**GREEN BELT:** Fernanda D. Feijó

**CHAMPION:** Walter Magalhães

### DESCRIÇÃO DO PROBLEMA

O processo de tratamento de cimentos na CMM gera, em média, 209 t/mês de resíduo (base seca, conforme consideração atual de 30% de umidade) que atualmente estão sendo estocados. O mesmo contém valores significativos de zinco, representando, em média, 0,48% de zinco perdido em relação ao zinco alimentado na planta (média jun-ago/2004) e, por outro lado, com valores elevados de cádmio e de chumbo que dificultam sua comercialização. Condições de estocagem deste resíduo já indicaram necessidade de investimentos para ampliação da capacidade de armazenamento e representa passivo ambiental. O processo atual apresenta tendência de queda no zinco contido nos resíduos, embora a quantidade total de resíduos apresente-se variável e superior a 2003, desproporcional em relação ao aumento de produção de folhas catódicas.

Ajustes nas condições operacionais demonstram o potencial de recuperação de zinco de 35,6 t/mês de zinco para a lixiviação neutra, na forma de solução de sulfato de zinco, equivalendo a reduzir a perda de zinco em resíduos para 0,25%, além de reduzir a massa de resíduos a ser estocada e contribuir para a estabilidade do processo. A recuperação proposta representa uma redução no custo orçado de R\$ 5,14/t Zn ou R\$ 096.102,43/ano, considerando redução da quantidade de zinco contido orçado via concentrado importado, que passaria de 23.500,30t Zn para 23.080,68t de Zn.

### DEFINIÇÃO DA META

Reduzir para 0,25% a perda de zinco contido nos resíduos de cementação até 31/01/2005.

### AValiação DO HISTÓRICO DO PROBLEMA

**ANEXOS:** Levantamento da geração de resíduos; Avaliação econômica do potencial de ganho

### RESTRITÕES E SUPOSIÇÕES

O projeto será limitado ao processo "Tratamento de Cimentos".

A concentração de cobalto na entrada da purificação não deve ultrapassar valor máximo de 4,8 ppm.

Havendo necessidade de investimentos para adequação da planta industrial, validar com o Champion, para solicitação e aprovação de recursos.

Deve haver dedicação da equipe no cumprimento do cronograma e responsabilidades.

Apoio da supervisão para avaliação e implantação de melhorias no setor.

### EQUIPE DE TRABALHO

	Nome	Cargo
<b>Green Belt:</b>	Fernanda D. Feijó	Engenheiro Pleno (Processos)
<b>Champion:</b>	Walter Magalhães	Gerente de Processos
<b>Membros da equipe:</b>	Carlos Roberto	Supervisor Químicos
	Angelo Fagundes	Técnico Planta Piloto Processos
	José Antônio Magalhães	Técnico Planta Piloto Processos
	José Dias	Técnico Manutenção
	Operadores Turno UGB Químicos	
	Maria José Dias	Supervisor Laboratório Químico
	Wilson Fernandes	Instrumentista Manutenção
<b>Especialistas para suporte técnico:</b>	Simone Andrea	Coordenadora Controladoria
	Leandro Mereu	Black belt coach

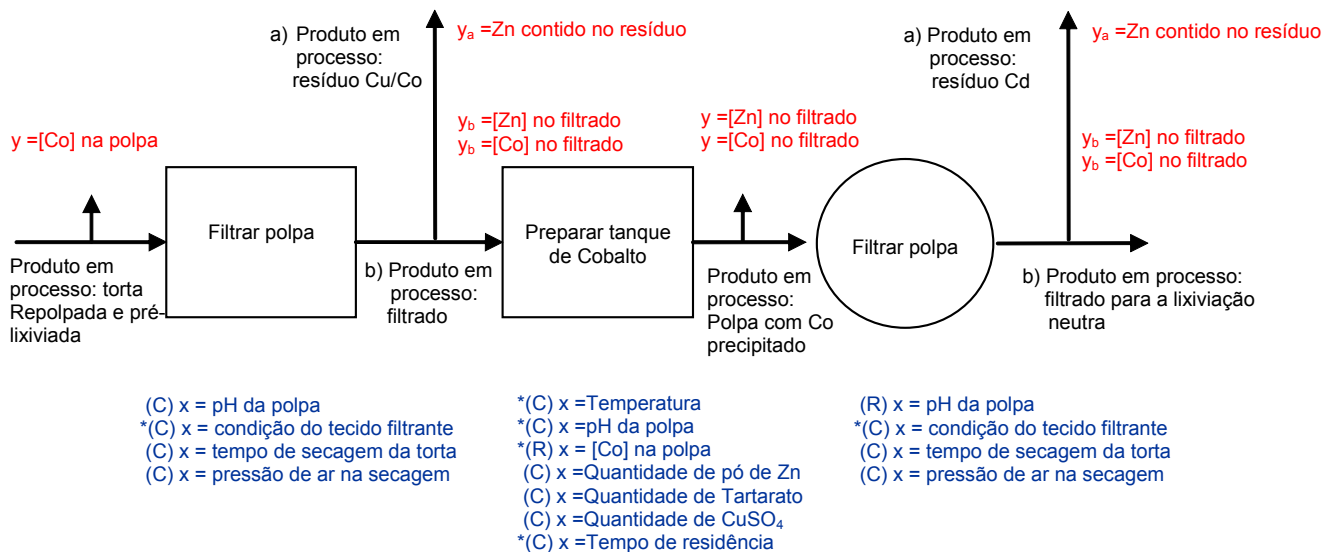
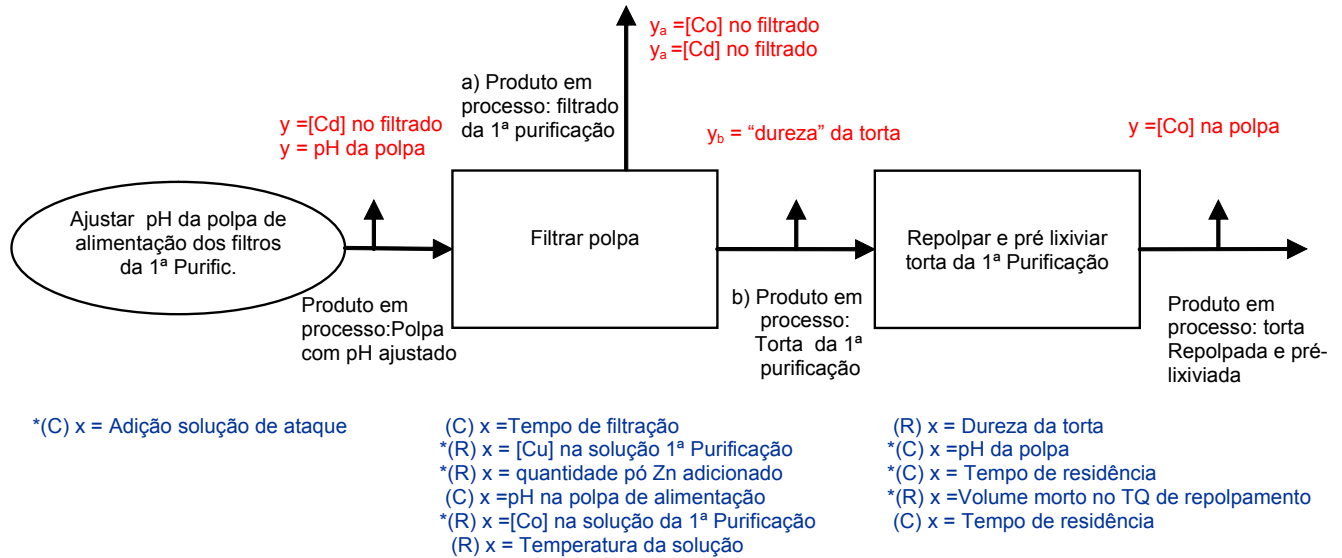
### RESPONSABILIDADES DOS MEMBROS E LOGÍSTICA DA EQUIPE

**ANEXOS:** Anexo: Responsabilidades

### CRONOGRAMA PRELIMINAR

	Término previsto	Término real		Término previsto	Término real
<b>Define:</b>	15/09/04	16/09/04	<b>Improve:</b>	21/01/05	15/02/05
<b>Measure:</b>	05/11/04	05/02/05	<b>Control:</b>	31/01/05	18/02/05
<b>Analyze:</b>	30/11/04	23/12/04			


## MAPA DE PROCESSO “TRATAMENTO DOS RESÍDUOS DE CEMENTAÇÃO”



Legenda: Y: parâmetros de produto, X: parâmetros de processo, (C): parâmetro controlável, (R) parâmetro de ruído, (\*) parâmetro crítico.

**Figura 1:** Mapa de processo e de parâmetros de processo para o Tratamento de Resíduos de Cementação da usina VM-Zn-TM, elaborado durante a etapa de “Análise” da metodologia Seis Sigma.

## MATRIZ DE PRIORIZAÇÃO

		<b>MATRIZ DE PRIORIZAÇÃO</b>		Unidade: CMM-TM	
		Projeto Excelência e Valor / Seis Sigma		Data:	
<b>TÍTULO:</b> Redução da perda de zinco nos resíduos de cementação		<b>CÓDIGO:</b> VM-Zn-TM-005			
<b>ÁREA:</b> Processos		<b>GREEN BELT:</b> FERNANDA D. FEIJÓ		<b>CHAMPION:</b> WALTER MAGALHÃES	
<b>MATRIZ DE PRIORIZAÇÃO DO PROCESSO:</b>		<b>PROBLEMA PRIORITÁRIO</b>			
		(I) Rendimento de lixiviação de zinco (processo global)	(II) Concentração de cobalto no tanque após a lixiviação		
<b>PESO</b>		6	4	(I) + (II)	
				<b>TOTAL</b>	
<b>CAUSA POTENCIAL</b>	1) pH inadequado na lixiviação (TQ 79 + TQ 130)	5 5 5	5 5 5	90+60	<b>150</b>
	2) Temperatura inadequada na etapa da lixiviação	3 3 3	3 3 3	54+54	<b>108</b>
	3) Tempo de residência inadequado na lixiviação	5 5 5	5 5 5	90+60	<b>150</b>
	4) Condição inadequada do tecido filtrante	3 3 1	3 3 3	42+36	78
	5) Tempo de secagem inadequado da torta	3 1 1	0 0 0	30+0	30
	6) [Co] elevada na polpa do TQ 167	5 3 5	1 1 1	78+12	<b>90</b>
	7) Quantidade elevada de pó de zinco no TQ 167	5 5 5	5 5 5	90+60	<b>150</b>
<p><b>Comentários:</b> Os itens (1), (2) e (3) serão priorizados em DOE para avaliação da lixiviação do zinco.</p> <p>Itens (6) e (7) serão priorizados em DOE para definição da melhor condição de purificação do cobalto em solução, a partir da melhor condição de rendimento de lixiviação do zinco, definida no primeiro DOE.</p>					
<b>LEGENDA:</b> 5 - Correlação Forte    3 - Correlação moderada    1 - Correlação fraca    0 - Correlação ausente					

# DOE – PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS



## REGISTRO DO EXPERIMENTO LIXIVIAÇÃO DE ZINCO NO RESÍDUO Projeto Excelência e Valor / Seis Sigma

UNIDADE: CMM-TM  
CÓDIGO: VM-Zn-TM-005  
DATA:

### 1 - OBJETIVO

Entendimento do processo de lixiviação do zinco no resíduo e do cobalto, através dos fatores avaliados como de impacto no rendimento de lixiviação e determinação da melhor condição de lixiviação.

### 2 - INFORMAÇÕES ANTERIORES

Processo atual: não há controle de pH no processo. Experiência de lixiviação em bancada indicam pH na faixa de 4,0 e temperaturas elevadas como sendo boas condições de recuperação do zinco. Circuito suporta tempo de residência elevado, da ordem de 6 a 8 horas.

### 3 - VARIÁVEIS EXPERIMENTAIS

#### Variáveis-resposta

- 1) Rendimento de Lixiviação do zinco
- 2) Concentração de Co final no filtrado do resíduo lixiado

#### Método de medição

- 1) Análise química (ICP) do resíduo inicial
- 2) Análise química da solução (ICP) e do resíduo finais
- 3) Pesagem de material

#### Fatores

- 1- pH na lixiviação (TQ 79+130)
- 2- Temperatura durante a etapa de lixiviação
- 3- tempo de residência na lixiviação

#### Níveis

pH: (I) 1,0 (II) 2,0 (III) 3,0  
temperatura: (I) 75°C (II) 80°C (III) 85°C  
tempo residência: (I) 2h (II) 4h (III) 6h (IV) 8h

#### Variáveis de ruído

- 1- Qualidade do resíduo da 1ª Purificação ("dureza" e contaminantes)

#### Método de controle

Cada experimento será realizado a partir de um mesmo lote de resíduo amostrado adequadamente no processo, com características conhecidas por análise química.

### 4 - FORMA DE CONDUÇÃO DO EXPERIMENTO

Um único analista experiente, já tendo amplo conhecimento do processo, executará todo o DOE, planejado por aleatorização dos experimentos (General full factorial design), utilizando sempre os mesmos materiais e procedimentos. No. total de experimentos: 36

### 5 - MÉTODO DE ALEATORIZAÇÃO

Matriz de Experimentos (General full factorial design), no software Minitab, aleatorizada (randonize).

### 6 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO / FOLHA DE VERIFICAÇÃO PARA COLETA DE DADOS

Matriz de Planejamento

### 7 - MÉTODOS DE ANÁLISE ESTATÍSTICA

Análise da significância dos fatores principais e seus efeitos e análise dos melhores níveis

### 8 - CUSTO ESTIMADO, CRONOGRAMA E RESTRIÇÕES

**Custo estimado (R\$):** Mão-de-obra para execução dos testes (analista da UGB Processos)

**Cronograma:** Tempo estimado para execução do DOE: 2 semanas

**Restrições:** Indisponibilidade de mão-de-obra e de materiais podem comprometer o resultado

## 6 - MATRIZ DE PLANEJAMENTO / FOLHA DE VERIFICAÇÃO PARA COLETA DE DADOS

Fatores:	Níveis			
	1	2	3	4
pH	1,0-1,5	2,0-2,5	3,0-3,5	
Temperatura	75-80°C	80-85°C	85-90°C	
Residencia	2h	4h	6h	8h

**Planejamento Minitab: com dados ordenados após execução dos testes, para facilidade de tabulação dos dados**

Relatório detalhado com resultado de experimento em anexo. Foram analisados outros elementos químicos para conhecimento do processo.

StdOrder	RunOrder	Blocks	FATORES (3)			RESPOSTAS COLETADAS			
			pH	Temperatura	Temp Residencia	Redução Massa (%)	Rendimento Lixiviação Zn (%)	[Co] solução mg/L	[Zn] solução g/L
1	1	1	1	1	1	92,68	99,23	168,60	125,20
2	2	1	1	1	2	93,47	99,42	192,10	132,60
3	3	1	1	1	3	94,39	99,62	198,20	133,30
4	4	1	1	1	4	94,78	99,73	203,90	140,80
5	5	1	1	2	1	93,74	99,29	185,00	135,60
6	6	1	1	2	2	94,00	99,54	194,00	137,40
7	7	1	1	2	3	94,13	99,68	199,60	138,60
8	8	1	1	2	4	94,52	99,75	202,90	140,20
9	9	1	1	3	1	93,93	99,30	194,00	131,40
10	10	1	1	3	2	94,96	99,65	198,00	137,90
11	11	1	1	3	3	94,78	99,75	205,90	142,20
12	12	1	1	3	4	95,04	99,76	205,60	140,60
13	13	1	2	1	1	89,21	97,38	107,90	139,30
14	14	1	2	1	2	89,56	98,19	155,00	140,00
15	15	1	2	1	3	90,25	98,63	170,80	143,20
16	16	1	2	1	4	90,95	98,95	173,10	140,20
17	17	1	2	2	1	88,86	97,65	121,30	136,80
18	18	1	2	2	2	89,20	98,25	164,00	140,30
19	19	1	2	2	3	89,90	98,69	175,30	142,40
20	20	1	2	2	4	90,95	98,99	177,50	142,50
21	21	1	2	3	1	89,30	96,17	109,10	131,10
22	22	1	2	3	2	92,43	98,63	163,60	140,20
23	23	1	2	3	3	92,82	98,99	184,80	141,20
24	24	1	2	3	4	92,95	98,99	187,80	142,10
25	25	1	3	1	1	81,72	92,42	43,10	120,30
26	26	1	3	1	2	84,86	94,38	70,60	125,00
27	27	1	3	1	3	88,25	95,78	78,40	130,00
28	28	1	3	1	4	92,16	97,82	86,30	135,10
29	29	1	3	2	1	82,98	94,37	27,40	114,50
30	30	1	3	2	2	86,68	95,36	58,80	115,40
31	31	1	3	2	3	89,68	98,21	82,30	128,00
32	32	1	3	2	4	92,68	98,39	94,10	130,10
33	33	1	3	3	1	84,96	94,48	60,50	130,10
34	34	1	3	3	2	87,91	96,13	74,40	134,40
35	35	1	3	3	3	90,34	98,20	125,60	140,00
36	36	1	3	3	4	93,73	98,95	151,20	140,90

**MATRIZ ALEATORIZADA UTILIZADA PARA GERAR OS EXPERIMENTOS:**

## MATRIZ ALEATORIZADA PARA OS EXPERIMENTOS

StdOrder	RunOrder	Blocks	pH	Temperatura	Temp Residencia
20	1	1	2	2	4
30	2	1	3	2	2
22	3	1	2	3	2
17	4	1	2	2	1
18	5	1	2	2	2
2	6	1	1	1	2
7	7	1	1	2	3
14	8	1	2	1	2
32	9	1	3	2	4
24	10	1	2	3	4
15	11	1	2	1	3
34	12	1	3	3	2
35	13	1	3	3	3
3	14	1	1	1	3
5	15	1	1	2	1
8	16	1	1	2	4
31	17	1	3	2	3
13	18	1	2	1	1
28	19	1	3	1	4
4	20	1	1	1	4
19	21	1	2	2	3
12	22	1	1	3	4
9	23	1	1	3	1
23	24	1	2	3	3
16	25	1	2	1	4
21	26	1	2	3	1
11	27	1	1	3	3
29	28	1	3	2	1
6	29	1	1	2	2
1	30	1	1	1	1
26	31	1	3	1	2
25	32	1	3	1	1
33	33	1	3	3	1
10	34	1	1	3	2
36	35	1	3	3	4
27	36	1	3	1	3

## **PROJETO SEIS SIGMA**

### **REDUÇÃO DAS PERDAS DE ZINCO NOS RESÍDUOS DE CEMENTAÇÃO**

#### **Resultados dos ensaios de lixiviação do resíduo da 1º purificação –DOE**

##### **Procedimentos**

Foram realizados 36 testes aleatórios de lixiviação em bancada até o tempo final de 8 horas de lixiviação, recolhendo as amostras dos resíduos e soluções para realizar as análises químicas dos metais possibilitando assim os cálculos de rendimento de extração de cada elemento presente no resíduo. Experimentos foram realizados aleatoriamente, para minimizar tendências nos resultados.

##### **Resultado de análises do resíduo da 1º purificação (resíduo de entrada):**

**Zn** = 58,87 %

**Cd** = 5,38 %

**Cu** = 2,57 %

**Co** = 0,1494 %

**Ni** = 0,1531 %

**Pb** = 0,7960 %

Massa de resíduo utilizado = 600,0g úmido ou 459,6 g base seca.

Umidade do resíduo = 23,4 %

Volume de solução obtida após lixiviação = 3.000mL

## Resultados obtidos

<b>TESTE</b>		pH = 3,0 – 3,5	
		Temperatura = 75 – 80°C	
<b>Redução de massa</b>			
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>	
81,72%		84,86 %	
<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
88,25 %		92,16 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>			
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 92,42 %		<b>Zn</b> 94,38 %	
<b>Cd</b> 15,36 %		<b>Cd</b> 35,38%	
<b>Cu</b> 0,00		<b>Cu</b> 0,00	
<b>Co</b> 19,33 %		<b>Co</b> 31,12 %	
<b>Ni</b> 1,26 %		<b>Ni</b> 3,69 %	
<b>Pb</b> 0,35 %		<b>Pb</b> 0,42 %	
<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 95,78 %		<b>Zn</b> 97,82 %	
<b>Cd</b> 57,46 %		<b>Cd</b> 77,21 %	
<b>Cu</b> 0,00		<b>Cu</b> 0,00	
<b>Co</b> 37,95 %		<b>Co</b> 47,14 %	
<b>Ni</b> 5,15 %		<b>Ni</b> 8,22 %	
<b>Pb</b> 0,64 %		<b>Pb</b> 0,93 %	
<b>Resultados de análises do resíduo</b>			
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 24,43 %		<b>Zn</b> 21,83 %	
<b>Cd</b> 24,93 %		<b>Cd</b> 22,96 %	
<b>Cu</b> 14,57 %		<b>Cu</b> 18,78 %	
<b>Co</b> 0,66%		<b>Co</b> 0,68 %	
<b>Ni</b> 0,83 %		<b>Ni</b> 0,99 %	
<b>Pb</b> 4,39 %		<b>Pb</b> 5,27 %	
<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 21,14 %		<b>Zn</b> 16,32 %	
<b>Cd</b> 19,48 %		<b>Cd</b> 15,65 %	
<b>Cu</b> 23,54 %		<b>Cu</b> 32,26 %	
<b>Co</b> 0,79 %		<b>Co</b> 1,01 %	
<b>Ni</b> 1,16 %		<b>Ni</b> 1,51 %	
<b>Pb</b> 6,54 %		<b>Pb</b> 8,19 %	
<b>Resultados de análises da solução</b>			
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 120,3 g/l		<b>Zn</b> 125,0 g/l	
<b>Cd</b> 2,48 g/l		<b>Cd</b> 4,38 g/l	
<b>Cu</b> <0,10 mg/l		<b>Cu</b> <0,10 mg/l	
<b>Co</b> 43,1 mg/l		<b>Co</b> 70,6 mg/l	
<b>Ni</b> 2,9 mg/l		<b>Ni</b> 8,67 mg/l	
<b>Pb</b> 4,2 mg/l		<b>Pb</b> 5,1 mg/l	
<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b> 130,0 g/l		<b>Zn</b> 135,1 g/l	
<b>Cd</b> 6,09 g/l		<b>Cd</b> 7,2 g/l	
<b>Cu</b> <0,10 mg/l		<b>Cu</b> <0,10 mg/l	
<b>Co</b> 78,4 mg/l		<b>Co</b> 86,3 mg/l	
<b>Ni</b> 14,5 mg/l		<b>Ni</b> 19,3 mg/l	
<b>Pb</b> 9,3 mg/l		<b>Pb</b> 13,6 mg/l	

<b>TESTE</b>		<b>pH = 3,0 – 3,5</b>					
		<b>Temperatura = 80 – 85°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
82,98 %		86,68 %		89,68 %		92,68 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	94,37 %	<b>Zn</b>	95,36 %	<b>Zn</b>	98,21 %	<b>Zn</b>	98,39 %
<b>Cd</b>	12,81 %	<b>Cd</b>	42,83 %	<b>Cd</b>	65,26 %	<b>Cd</b>	88,48 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	23,68 %	<b>Co</b>	29,71 %	<b>Co</b>	36,02 %	<b>Co</b>	40,45 %
<b>Ni</b>	0,94 %	<b>Ni</b>	2,78 %	<b>Ni</b>	6,14 %	<b>Ni</b>	13,34 %
<b>Pb</b>	0,37 %	<b>Pb</b>	0,39 %	<b>Pb</b>	1,75 %	<b>Pb</b>	2,40 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	22,25 %	<b>Zn</b>	20,51 %	<b>Zn</b>	17,31 %	<b>Zn</b>	12,95 %
<b>Cd</b>	27,02 %	<b>Cd</b>	23,10 %	<b>Cd</b>	18,12 %	<b>Cd</b>	8,48 %
<b>Cu</b>	16,52 %	<b>Cu</b>	19,93 %	<b>Cu</b>	28,85 %	<b>Cu</b>	38,82 %
<b>Co</b>	0,77 %	<b>Co</b>	0,79 %	<b>Co</b>	1,04 %	<b>Co</b>	1,22 %
<b>Ni</b>	0,83 %	<b>Ni</b>	1,00 %	<b>Ni</b>	1,39 %	<b>Ni</b>	1,76 %
<b>Pb</b>	4,90 %	<b>Pb</b>	5,85 %	<b>Pb</b>	8,10 %	<b>Pb</b>	10,52 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	114,5 g/l	<b>Zn</b>	115,4 g/l	<b>Zn</b>	128,0 g/l	<b>Zn</b>	130,1 g/l
<b>Cd</b>	2,50 g/l	<b>Cd</b>	4,42 g/l	<b>Cd</b>	6,47 g/l	<b>Cd</b>	8,07 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	27,4 mg/l	<b>Co</b>	58,8 mg/l	<b>Co</b>	82,3 mg/l	<b>Co</b>	94,1 mg/l
<b>Ni</b>	2,2 mg/l	<b>Ni</b>	6,50 mg/l	<b>Ni</b>	14,4 mg/l	<b>Ni</b>	31,3 mg/l
<b>Pb</b>	4,3 mg/l	<b>Pb</b>	4,5 mg/l	<b>Pb</b>	21,4 mg/l	<b>Pb</b>	29,3 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 1,0 – 1,5</b>					
		<b>Temperatura = 75 – 80°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
92,68 %		93,47 %		94,39 %		94,78 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	99,23 %	<b>Zn</b>	99,42 %	<b>Zn</b>	99,62 %	<b>Zn</b>	99,73 %
<b>Cd</b>	96,44 %	<b>Cd</b>	97,17 %	<b>Cd</b>	98,12 %	<b>Cd</b>	98,46 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	85,75 %	<b>Co</b>	89,17 %	<b>Co</b>	93,22 %	<b>Co</b>	96,09 %
<b>Ni</b>	70,86 %	<b>Ni</b>	82,21 %	<b>Ni</b>	86,29 %	<b>Ni</b>	86,46 %
<b>Pb</b>	1,65 %	<b>Pb</b>	1,70 %	<b>Pb</b>	1,79 %	<b>Pb</b>	1,81 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	6,22 %	<b>Zn</b>	5,18 %	<b>Zn</b>	3,95 %	<b>Zn</b>	3,10 %
<b>Cd</b>	2,62 %	<b>Cd</b>	2,33 %	<b>Cd</b>	1,80 %	<b>Cd</b>	1,59 %
<b>Cu</b>	50,09 %	<b>Cu</b>	53,42 %	<b>Cu</b>	56,59 %	<b>Cu</b>	56,86 %
<b>Co</b>	0,29 %	<b>Co</b>	0,25 %	<b>Co</b>	0,18 %	<b>Co</b>	0,11 %
<b>Ni</b>	0,42 %	<b>Ni</b>	0,37 %	<b>Ni</b>	0,28 %	<b>Ni</b>	0,23 %
<b>Pb</b>	11,89 %	<b>Pb</b>	12,40 %	<b>Pb</b>	13,10 %	<b>Pb</b>	13,23 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	125,2 g/l	<b>Zn</b>	132,6 g/l	<b>Zn</b>	133,3 g/l	<b>Zn</b>	140,8 g/l
<b>Cd</b>	8,40 g/l	<b>Cd</b>	8,63 g/l	<b>Cd</b>	8,90 g/l	<b>Cd</b>	8,91 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	168,6 mg/l	<b>Co</b>	192,1 mg/l	<b>Co</b>	198,2 mg/l	<b>Co</b>	203,9 mg/l
<b>Ni</b>	166,2 mg/l	<b>Ni</b>	192,8 mg/l	<b>Ni</b>	202,4 mg/l	<b>Ni</b>	202,8 mg/l
<b>Pb</b>	20,1 mg/l	<b>Pb</b>	20,7 mg/l	<b>Pb</b>	22,1 mg/l	<b>Pb</b>	22,4 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 2,0 – 2,5</b>					
		<b>Temperatura = 80 – 85°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
88,86 %		89,20 %		89,90 %		90,95 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	97,65 %	<b>Zn</b>	98,25 %	<b>Zn</b>	98,69 %	<b>Zn</b>	98,99 %
<b>Cd</b>	79,69 %	<b>Cd</b>	87,68 %	<b>Cd</b>	91,06 %	<b>Cd</b>	93,68 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	37,28 %	<b>Co</b>	62,96 %	<b>Co</b>	75,05 %	<b>Co</b>	81,36 %
<b>Ni</b>	38,67 %	<b>Ni</b>	62,55 %	<b>Ni</b>	69,37 %	<b>Ni</b>	71,63 %
<b>Pb</b>	1,39 %	<b>Pb</b>	1,40 %	<b>Pb</b>	1,38 %	<b>Pb</b>	1,40 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	12,39 %	<b>Zn</b>	9,54 %	<b>Zn</b>	7,63 %	<b>Zn</b>	6,59 %
<b>Cd</b>	9,81 %	<b>Cd</b>	6,14 %	<b>Cd</b>	4,76 %	<b>Cd</b>	3,76 %
<b>Cu</b>	36,34 %	<b>Cu</b>	45,71 %	<b>Cu</b>	49,14 %	<b>Cu</b>	48,91 %
<b>Co</b>	0,84 %	<b>Co</b>	0,51 %	<b>Co</b>	0,37 %	<b>Co</b>	0,31 %
<b>Ni</b>	1,14 %	<b>Ni</b>	0,78 %	<b>Ni</b>	0,59 %	<b>Ni</b>	0,48 %
<b>Pb</b>	9,36 %	<b>Pb</b>	10,98 %	<b>Pb</b>	11,82 %	<b>Pb</b>	12,26 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	136,8 g/l	<b>Zn</b>	140,3 g/l	<b>Zn</b>	142,4 g/l	<b>Zn</b>	142,5 g/l
<b>Cd</b>	8,40 g/l	<b>Cd</b>	8,81 g/l	<b>Cd</b>	8,86 g/l	<b>Cd</b>	8,82 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	121,3 mg/l	<b>Co</b>	164,0 mg/l	<b>Co</b>	175,3 mg/l	<b>Co</b>	177,5 mg/l
<b>Ni</b>	90,7 mg/l	<b>Ni</b>	146,7 mg/l	<b>Ni</b>	162,7 mg/l	<b>Ni</b>	168,0 mg/l
<b>Pb</b>	16,9 mg/l	<b>Pb</b>	16,7 mg/l	<b>Pb</b>	16,8 mg/l	<b>Pb</b>	16,8 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 2,0 – 2,5</b>					
		<b>Temperatura = 75 – 80°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
89,21 %		89,56 %		90,25 %		90,95 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	97,38 %	<b>Zn</b>	98,19 %	<b>Zn</b>	98,63 %	<b>Zn</b>	98,95 %
<b>Cd</b>	74,96 %	<b>Cd</b>	87,69 %	<b>Cd</b>	90,15 %	<b>Cd</b>	92,50 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	23,47 %	<b>Co</b>	50,12 %	<b>Co</b>	68,96 %	<b>Co</b>	76,42 %
<b>Ni</b>	31,85 %	<b>Ni</b>	56,79 %	<b>Ni</b>	64,81 %	<b>Ni</b>	67,06 %
<b>Pb</b>	1,31 %	<b>Pb</b>	1,28 %	<b>Pb</b>	1,28 %	<b>Pb</b>	1,28 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	14,20 %	<b>Zn</b>	10,19 %	<b>Zn</b>	8,27 %	<b>Zn</b>	6,83 %
<b>Cd</b>	12,48 %	<b>Cd</b>	6,34 %	<b>Cd</b>	5,44 %	<b>Cd</b>	4,46 %
<b>Cu</b>	35,22 %	<b>Cu</b>	47,19 %	<b>Cu</b>	47,88 %	<b>Cu</b>	47,65 %
<b>Co</b>	1,06 %	<b>Co</b>	0,71 %	<b>Co</b>	0,48 %	<b>Co</b>	0,39 %
<b>Ni</b>	1,18 %	<b>Ni</b>	0,84 %	<b>Ni</b>	0,59 %	<b>Ni</b>	0,55 %
<b>Pb</b>	9,11 %	<b>Pb</b>	11,49 %	<b>Pb</b>	11,82 %	<b>Pb</b>	11,83 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	139,3 g/l	<b>Zn</b>	140,0 g/l	<b>Zn</b>	143,2 g/l	<b>Zn</b>	140,2 g/l
<b>Cd</b>	8,01 g/l	<b>Cd</b>	8,54 g/l	<b>Cd</b>	8,79 g/l	<b>Cd</b>	8,71 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	107,9 mg/l	<b>Co</b>	155,0 mg/l	<b>Co</b>	170,8 mg/l	<b>Co</b>	173,1 mg/l
<b>Ni</b>	74,7 mg/l	<b>Ni</b>	133,2 mg/l	<b>Ni</b>	152,0 mg/l	<b>Ni</b>	157,3 mg/l
<b>Pb</b>	16,0 mg/l	<b>Pb</b>	15,2 mg/l	<b>Pb</b>	15,2 mg/l	<b>Pb</b>	15,2 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 3,0 – 3,5</b>					
		<b>Temperatura = 85 – 90°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
84,96 %		87,91 %		90,34 %		93,73 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	94,48 %	<b>Zn</b>	96,13 %	<b>Zn</b>	98,20 %	<b>Zn</b>	98,95 %
<b>Cd</b>	31,07 %	<b>Cd</b>	56,92 %	<b>Cd</b>	90,81 %	<b>Cd</b>	94,74 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	26,43 %	<b>Co</b>	32,51 %	<b>Co</b>	40,87 %	<b>Co</b>	72,98 %
<b>Ni</b>	2,84 %	<b>Ni</b>	5,84 %	<b>Ni</b>	32,96 %	<b>Ni</b>	46,73 %
<b>Pb</b>	0,39 %	<b>Pb</b>	1,16 %	<b>Pb</b>	1,55 %	<b>Pb</b>	1,49 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	21,47 %	<b>Zn</b>	17,82 %	<b>Zn</b>	10,95 %	<b>Zn</b>	9,89 %
<b>Cd</b>	24,42 %	<b>Cd</b>	18,12 %	<b>Cd</b>	5,12 %	<b>Cd</b>	4,52 %
<b>Cu</b>	19,56 %	<b>Cu</b>	23,54 %	<b>Cu</b>	42,12 %	<b>Cu</b>	44,20 %
<b>Co</b>	0,98 %	<b>Co</b>	0,98 %	<b>Co</b>	0,91 %	<b>Co</b>	0,64 %
<b>Ni</b>	1,07 %	<b>Ni</b>	1,40 %	<b>Ni</b>	1,38 %	<b>Ni</b>	1,13 %
<b>Pb</b>	5,36 %	<b>Pb</b>	7,49 %	<b>Pb</b>	10,97 %	<b>Pb</b>	11,23 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	130,1 g/l	<b>Zn</b>	134,4 g/l	<b>Zn</b>	140,0 g/l	<b>Zn</b>	140,9 g/l
<b>Cd</b>	8,26 g/l	<b>Cd</b>	8,60 g/l	<b>Cd</b>	8,69 g/l	<b>Cd</b>	9,12 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	60,5 mg/l	<b>Co</b>	74,4 mg/l	<b>Co</b>	125,6 mg/l	<b>Co</b>	151,2 mg/l
<b>Ni</b>	5,9 mg/l	<b>Ni</b>	13,7 mg/l	<b>Ni</b>	77,3 mg/l	<b>Ni</b>	109,3 mg/l
<b>Pb</b>	4,7 mg/l	<b>Pb</b>	18,9 mg/l	<b>Pb</b>	18,9 mg/l	<b>Pb</b>	17,9 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 1,0 – 1,5</b>					
		<b>Temperatura = 85 – 90°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
93,93 %		94,96 %		94,78 %		95,04 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	99,30 %	<b>Zn</b>	99,65 %	<b>Zn</b>	99,75 %	<b>Zn</b>	99,76 %
<b>Cd</b>	96,40 %	<b>Cd</b>	98,20 %	<b>Cd</b>	98,63 %	<b>Cd</b>	98,78 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	85,90 %	<b>Co</b>	95,55 %	<b>Co</b>	96,31 %	<b>Co</b>	97,46 %
<b>Ni</b>	80,42 %	<b>Ni</b>	86,15 %	<b>Ni</b>	87,66 %	<b>Ni</b>	87,85 %
<b>Pb</b>	1,13 %	<b>Pb</b>	1,10 %	<b>Pb</b>	1,25 %	<b>Pb</b>	1,26 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	6,78 %	<b>Zn</b>	3,60 %	<b>Zn</b>	2,79 %	<b>Zn</b>	2,80 %
<b>Cd</b>	3,19 %	<b>Cd</b>	1,69 %	<b>Cd</b>	1,41 %	<b>Cd</b>	1,32 %
<b>Cu</b>	51,28 %	<b>Cu</b>	55,67 %	<b>Cu</b>	55,68 %	<b>Cu</b>	55,89 %
<b>Co</b>	0,35 %	<b>Co</b>	0,12 %	<b>Co</b>	0,11 %	<b>Co</b>	0,08 %
<b>Ni</b>	0,49 %	<b>Ni</b>	0,24 %	<b>Ni</b>	0,22 %	<b>Ni</b>	0,16 %
<b>Pb</b>	12,64 %	<b>Pb</b>	13,84 %	<b>Pb</b>	13,92 %	<b>Pb</b>	13,92 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	131,4 g/l	<b>Zn</b>	137,9 g/l	<b>Zn</b>	142,2 g/l	<b>Zn</b>	140,6 g/l
<b>Cd</b>	9,10 g/l	<b>Cd</b>	9,75 g/l	<b>Cd</b>	9,56 g/l	<b>Cd</b>	9,48 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	194,0 mg/l	<b>Co</b>	198,0 mg/l	<b>Co</b>	205,9 mg/l	<b>Co</b>	205,6 mg/l
<b>Ni</b>	188,7 mg/l	<b>Ni</b>	201,9 mg/l	<b>Ni</b>	205,6 mg/l	<b>Ni</b>	203,8 mg/l
<b>Pb</b>	13,8 mg/l	<b>Pb</b>	13,4 mg/l	<b>Pb</b>	15,3 mg/l	<b>Pb</b>	15,4 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 1,0 – 1,5</b>					
		<b>Temperatura = 80 – 85°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
93,74 %		94,00 %		94,13 %		94,52 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	99,29 %	<b>Zn</b>	99,54 %	<b>Zn</b>	99,68 %	<b>Zn</b>	99,75 %
<b>Cd</b>	96,39 %	<b>Cd</b>	98,11 %	<b>Cd</b>	98,26 %	<b>Cd</b>	98,67 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	83,02 %	<b>Co</b>	92,24 %	<b>Co</b>	93,94 %	<b>Co</b>	95,05 %
<b>Ni</b>	74,91 %	<b>Ni</b>	82,08 %	<b>Ni</b>	86,09 %	<b>Ni</b>	86,85 %
<b>Pb</b>	1,15 %	<b>Pb</b>	1,12 %	<b>Pb</b>	1,15 %	<b>Pb</b>	1,16 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	6,67 %	<b>Zn</b>	4,50 %	<b>Zn</b>	3,21 %	<b>Zn</b>	2,69 %
<b>Cd</b>	3,10 %	<b>Cd</b>	1,69 %	<b>Cd</b>	1,59 %	<b>Cd</b>	1,31 %
<b>Cu</b>	50,67 %	<b>Cu</b>	55,33 %	<b>Cu</b>	56,67 %	<b>Cu</b>	56,89 %
<b>Co</b>	0,40 %	<b>Co</b>	0,19 %	<b>Co</b>	0,15 %	<b>Co</b>	0,13 %
<b>Ni</b>	0,51 %	<b>Ni</b>	0,29 %	<b>Ni</b>	0,22 %	<b>Ni</b>	0,18 %
<b>Pb</b>	12,48 %	<b>Pb</b>	13,68 %	<b>Pb</b>	13,92 %	<b>Pb</b>	14,00 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	135,6 g/l	<b>Zn</b>	137,4 g/l	<b>Zn</b>	138,6 g/l	<b>Zn</b>	140,2 g/l
<b>Cd</b>	8,81 g/l	<b>Cd</b>	9,01 g/l	<b>Cd</b>	9,20 g/l	<b>Cd</b>	9,25 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	185,0 mg/l	<b>Co</b>	194,0 mg/l	<b>Co</b>	199,6 mg/l	<b>Co</b>	202,9 mg/l
<b>Ni</b>	175,7 mg/l	<b>Ni</b>	192,5 mg/l	<b>Ni</b>	201,9 mg/l	<b>Ni</b>	203,7 mg/l
<b>Pb</b>	14,0 mg/l	<b>Pb</b>	13,6 mg/l	<b>Pb</b>	14,0 mg/l	<b>Pb</b>	14,0 mg/l

<b>TESTE</b>		<b>pH = 2,0 – 2,5</b>					
		<b>Temperatura = 85 – 90°C</b>					
<b>Redução de massa</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
89,30 %		92,43 %		92,82 %		92,95 %	
<b>Rendimento de lixiviação</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	96,17 %	<b>Zn</b>	98,63 %	<b>Zn</b>	98,99 %	<b>Zn</b>	98,99 %
<b>Cd</b>	65,26 %	<b>Cd</b>	90,96 %	<b>Cd</b>	93,83 %	<b>Cd</b>	94,06 %
<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00	<b>Cu</b>	0,00
<b>Co</b>	41,93 %	<b>Co</b>	68,73 %	<b>Co</b>	74,98 %	<b>Co</b>	79,08 %
<b>Ni</b>	34,62 %	<b>Ni</b>	61,52 %	<b>Ni</b>	71,84 %	<b>Ni</b>	72,65 %
<b>Pb</b>	1,20 %	<b>Pb</b>	1,25 %	<b>Pb</b>	1,25 %	<b>Pb</b>	1,25 %
<b>Resultados de análises do resíduo</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	21,06 %	<b>Zn</b>	10,59 %	<b>Zn</b>	9,11 %	<b>Zn</b>	8,45 %
<b>Cd</b>	17,46 %	<b>Cd</b>	6,42 %	<b>Cd</b>	4,62 %	<b>Cd</b>	4,58 %
<b>Cu</b>	27,08 %	<b>Cu</b>	43,19 %	<b>Cu</b>	47,89 %	<b>Cu</b>	48,78 %
<b>Co</b>	0,81 %	<b>Co</b>	0,62 %	<b>Co</b>	0,52 %	<b>Co</b>	0,44 %
<b>Ni</b>	1,14 %	<b>Ni</b>	0,89 %	<b>Ni</b>	0,74 %	<b>Ni</b>	0,66 %
<b>Pb</b>	7,04 %	<b>Pb</b>	10,88 %	<b>Pb</b>	12,16 %	<b>Pb</b>	12,16 %
<b>Resultados de análises da solução</b>							
<b>Após 2 horas residência</b>		<b>Após 4 horas residência</b>		<b>Após 6 horas residência</b>		<b>Após 8 horas residência</b>	
<b>Zn</b>	131,1 g/l	<b>Zn</b>	140,2 g/l	<b>Zn</b>	141,2 g/l	<b>Zn</b>	142,1 g/l
<b>Cd</b>	6,72 g/l	<b>Cd</b>	8,54 g/l	<b>Cd</b>	9,16 g/l	<b>Cd</b>	9,27 g/l
<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l	<b>Cu</b>	<0,10 mg/l
<b>Co</b>	109,1 mg/l	<b>Co</b>	163,6 mg/l	<b>Co</b>	184,8 mg/l	<b>Co</b>	187,8 mg/l
<b>Ni</b>	61,2 mg/l	<b>Ni</b>	144,3 mg/l	<b>Ni</b>	168,5 mg/l	<b>Ni</b>	170,4 mg/l
<b>Pb</b>	14,6 mg/l	<b>Pb</b>	15,2 mg/l	<b>Pb</b>	15,3 mg/l	<b>Pb</b>	15,3 mg/l

**ANÁLISE DO DOE PELO SOFTWARE MINITAB**  
**LIXIVIAÇÃO DO ZINCO NO RESÍDUO DA 1ª PURIFICAÇÃO**

- Resultado Software Minitab:
- Resposta: rendimento de lixiviação do zinco

**Factorial Fit: Rendimento Lixiv versus pH; Temperatura; Temp Residencia**

Estimated Effects and Coefficients for Rendimento Lixiviação Zn (%) (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		98,020	0,09218	1063,31	0,000
pH	-3,353	-1,676	0,11290	-14,85	0,000
Temperatura	0,621	0,310	0,11290	2,75	0,010
Temp Residencia	2,371	1,185	0,12368	9,58	0,000
pH*Temperatura	0,863	0,431	0,13828	3,12	0,004
pH*Temp Residencia	2,164	1,082	0,15147	7,14	0,000
Temperatura*Temp Residencia	0,066	0,033	0,15147	0,22	0,828
pH*Temperatura*Temp Residencia	-0,142	-0,071	0,18552	-0,38	0,704

S = 0,553102    R-Sq = 93,15%    R-Sq(adj) = 91,44%

Analysis of Variance for Rendimento Lixiviação Zn (%) (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	97,848	97,8484	32,6161	106,62	0,000
2-Way Interactions	3	18,607	18,6072	6,2024	20,27	0,000
3-Way Interactions	1	0,045	0,0451	0,0451	0,15	0,704
Residual Error	28	8,566	8,5658	0,3059		
Total	35	125,067				

Unusual Observations for Rendimento Lixiviação Zn (%)

Obs	StdOrder	Rendimento		SE Fit	Residual	St Resid
		Lixiviação	Zn (%)			
25	25	92,4200	93,2965	0,3856	-0,8765	-2,21R
31	31	98,2100	97,0996	0,1597	1,1104	2,10R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for Rendimento Lixiviação Zn (%) using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	104,694
pH	-4,58000
Temperatura	-0,845000
Temp Residencia	-0,887111
pH*Temperatura	0,550000
pH*Temp Residencia	0,816500
Temperatura*Temp Residencia	0,117167
pH*Temperatura*Temp Residencia	-0,047500

\* NOTE \* Some factors have more than 2 levels, no alias table was printed.

- Resposta: concentração de cobalto na solução final

### Factorial Fit: [Co] solução mg/L versus pH; Temperatura; Temp Residencia

Estimated Effects and Coefficients for [Co] solução mg/L (coded units)

Term	Effect	Coef	SE Coef	T	P
Constant		144,19	2,690	53,60	0,000
pH	-116,26	-58,13	3,294	-17,64	0,000
Temperatura	17,71	8,85	3,294	2,69	0,012
Temp Residencia	51,56	25,78	3,609	7,14	0,000
pH*Temperatura	11,57	5,79	4,035	1,43	0,163
pH*Temp Residencia	23,51	11,76	4,420	2,66	0,013
Temperatura*Temp Residencia	8,12	4,06	4,420	0,92	0,366
pH*Temperatura*Temp Residencia	19,14	9,57	5,413	1,77	0,088

S = 16,1393    R-Sq = 93,18%    R-Sq(adj) = 91,48%

Analysis of Variance for [Co] solução mg/L (coded units)

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Main Effects	3	96271	96271,4	32090,5	123,20	0,000
2-Way Interactions	3	2599	2599,2	866,4	3,33	0,034
3-Way Interactions	1	814	814,1	814,1	3,13	0,088
Residual Error	28	7293	7293,3	260,5		
Total	35	106978				


Unusual Observations for [Co] solução mg/L

		[Co] solução				
Obs	StdOrder	mg/L	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
32	32	94,100	123,596	7,117	-29,496	-2,04R

R denotes an observation with a large standardized residual.

Estimated Coefficients for [Co] solução mg/L using data in uncoded units

Term	Coef
Constant	211,850
pH	-57,4000
Temperatura	22,4083
Temp Residencia	21,6144
pH*Temperatura	-10,1625
pH*Temp Residencia	-4,92167
Temperatura*Temp Residencia	-10,0517
pH*Temperatura*Temp Residencia	6,38000

	<b>Unidade Três Marias</b>	<b>Código</b>	<b>PO-VM-Zinco- TM-PUR-15</b>
	<b>Procedimento Operacional</b>	<b>Revisão</b>	<b>2.0</b>
	<b>Lixiviação do resíduo de 1ª purificação e purificação do cobalto no tratamento de cimentos</b>	<b>Área</b>	<b>PC</b>
		<b>Páginas</b>	<b>1/4</b>

## CONDIÇÕES NECESSÁRIAS

### MATERIAIS

- Caneco coletor de amostras;
- Balança
- Phmetro
- Medidor de temperatura
- Medidor de explosividade e percentual de O<sub>2</sub>


## DESCRIÇÃO DAS ATIVIDADES

### **1. REPOLPAMENTO DO RESÍDUO DA 1ª PURIFICAÇÃO NO TANQUE 79:**

- 2.1) Repolpar **6** descartes com solução de ataque, ajustando o pH para **4,0 a 4,5**.
- 2.2) Monitorar e registrar a explosividade e o percentual de O<sub>2</sub> na área externa ao tanque, tendo como referência os valores apontados no item 3.2.
- 2.3) Bombear para o tanque 130.

### **2. LIXIVIAÇÃO DE ZINCO NO TANQUE 130:**

- 3.1) Checar o funcionamento do sistema de exaustão, que deverá estar ligado.
- 3.2) Após o recebimento de 2 bombeamentos, repolpar os **12** descartes com adição contínua e gradativa de solução de ataque, ajustando o pH entre 3,0 e 3,5. Caso a quantidade de resíduo aumente, fazer a lixiviação com **8** descartes. Ao iniciar a adição da solução de ataque, monitorar e registrar a explosividade e o percentual de oxigênio na área externa ao tanque, próximo ao ponto de coleta de amostras e na plataforma superior.  
Valores esperados e seguros:
  - Explosividade  $\leq 3\%$ , para evitar o risco de explosão por fontes de ignição por centelha.
  - Percentual de O<sub>2</sub>: deve estar entre 19% e 23%, para assegurar que a condição local é adequada e não asfíxiante.
- 3.3) Ajustar a temperatura entre 75°C e 80°C, abrindo ou fechando a válvula de vapor.

	<b>Unidade Três Marias</b>	<b>Código</b>	<b>PO-VM-Zinco-TM-PUR-15</b>
	<b>Procedimento Operacional</b>	<b>Revisão</b>	<b>2.0</b>
	<b>Lixiviação do resíduo de 1ª purificação e purificação do cobalto no tratamento de cements</b>	<b>Área</b>	<b>PC</b>
		<b>Páginas</b>	<b>1/4</b>

3.4) Após ajustar a temperatura, abrir a válvula de solução de ataque, adicionar solução até pH 3,0-3,5. Após atingir a faixa de pH especificada, fazer a análise inicial de cobalto, deixar em residência no máximo por 60 minutos mantendo esta faixa de pH. Monitorar a concentração de cobalto a cada 30 minutos. Se a concentração de cobalto atingir 50 mg/l antes do tempo de 60 minutos, iniciar o bombeamento para o filtro. Após o término da lixiviação fazer análise de zinco.


**NOTA:** Os parâmetros ajustados, pH e temperatura, devem ser monitorados e mantidos na faixa especificada durante toda a etapa de lixiviação.

Ao coletar amostras nos tanques 79 e 130 para análises de pH e cobalto, esperar o tempo de reação de pelo menos 10 minutos após a adição de solução de ataque.


3.5) Filtrar a polpa no filtro 11 (1 vez ao turno);

### **3. PURIFICAÇÃO DE COBALTO NO TANQUE 167:**

- 4.1) Checar o funcionamento do sistema de exaustão, que deverá estar ligado.
- 4.2) Monitorar e registrar a explosividade e o percentual de O<sub>2</sub> na área externa ao tanque, tendo como referência os valores apontados no item 3.2.
- 4.3) Após a filtração, registrar o volume de solução inicial do tanque 167;
- 4.4) Ligar o sistema de agitação;
- 4.5) Adicionar solução de ataque e ajustar o pH em 3,0-3,5. Ajustar a temperatura entre 75°C e 80°C, que deverá ser monitorada e mantida nesta faixa durante toda a etapa de purificação do cobalto;
- 4.6) Adicionar a solução do tanque 80;
- 4.7) Deixar o tanque 167 em residência por 60 min;
- 4.8) Analisar a concentração de cobalto. Valor esperado: [Co] ≤ 10 ppm. Se [Co] > 10 ppm, corrigir o pH para 3,0-3,5 (adicionando solução de ataque), 400 g de CuSO<sub>4</sub> por m<sup>3</sup> de solução, 15 g de tartarato de antimônio/m<sup>3</sup> de solução e adicionar 2,5 kg de pó de zinco/m<sup>3</sup> de solução, deixar em residência por 30 minutos e analisar novamente a concentração de cobalto;
- 4.9) Se [Co] ≤ 10 ppm, filtrar a solução, se [Co] ≥ 10 ppm repetir o item 4.8.
- 4.10) Antes de iniciar a filtração no filtro 12, desligar o agitador, analisar o teor de zinco e registrar o volume de solução do tanque 167. Após o término da filtração anotar o volume final do tanque 167.

	<b>Unidade Três Marias</b>	<b>Código</b>	<b>PO-VM-Zinco-TM-PUR-15</b>
	<b>Procedimento Operacional</b>	<b>Revisão</b>	<b>2.0</b>
	<b>Lixiviação do resíduo de 1ª purificação e purificação do cobalto no tratamento de cimentos</b>	<b>Área</b>	<b>PC</b>
		<b>Páginas</b>	<b>1/4</b>

<b>RESULTADOS ESPERADOS</b>		
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Solução com concentração final de cobalto igual ou menor a 10 mg/l e concentração de zinco superior a 120 g/L no tanque 167.</li> <li>• Redução da quantidade de resíduos gerados na cementação.</li> <li>• Todos os resultados referentes aos controles de processo (pH, temperatura, concentração de zinco, concentração de cobalto e volume dos tanques) registrados em planilha eletrônica específica: “Planilha de Controle de Processo – Tratamento de Cimentos”.</li> </ul>		
<b>AÇÃO IMEDIATA PARA CORREÇÃO</b>		
<b>ANOMALIAS</b>	<b>POSSÍVEIS CAUSAS</b>	<b>SOLUÇÕES</b>
- Ocorrência de incidente de segurança, saúde ocupacional, meio ambiente e qualidade.	- Não cumprimento de padrões/ procedimentos.	- Rever se o padrão operacional foi seguido corretamente - Comunicar a supervisão.
- Concentrações de cobalto maiores que 50 mg/l no tanque 130	-Concentrações elevadas de contaminantes no resíduo da purificação	- Checar a concentração de cobalto na entrada da purificação do tanque B063 (máximo de 4,8 mg/l de Co). Se estiver maior, registrar na planilha de controle de processo.
	-Redução do pH e/ou aumento do tempo de residência, provocando maior solubilização do Co	-Bombear polpa do tanque 79 e ajustar o pH na faixa de 3,5 a 4,0.

	<b>Unidade Três Marias</b>	<b>Código</b>	<b>PO-VM-Zinco-TM-PUR-15</b>
	<b>Procedimento Operacional</b>	<b>Revisão</b>	<b>2.0</b>
	<b>Lixiviação do resíduo de 1ª purificação e purificação do cobalto no tratamento de cimentos</b>	<b>Área</b>	<b>PC</b>
		<b>Páginas</b>	<b>1/4</b>

	- Temperatura fora da faixa de especificação nos tanques	- Checar abertura da válvula e atuar, ajustando a temperatura para os valores especificados.
- Sistema de exaustão com problemas no tanque 130 ou no tanque 167.	- Quebra - Falta de energia	- Não adicionar solução de ataque - Fazer medidas de explosividade e de percentual de O <sub>2</sub> na área externa do tanque - Comunicar supervisão - Solicitar manutenção corretiva de emergência: se a manutenção não ocorrer em tempo hábil de até 4h, efetuar filtração, dando sequência à operação.
- Explosividade e percentual de O <sub>2</sub> fora dos valores especificados, aumentando o risco de geração de hidrogênio.	- Aumento da acidez, causando evolução de gases (hidrogênio) durante a lixiviação	- Se explosividade $\geq 3\%$ , não permitir trabalho a quente e centelhas próximo ao local. Comunicar à supervisão e à segurança. - Se O <sub>2</sub> estiver abaixo de 19% ou acima de 23%, evacuar a área e comunicar à supervisão e à segurança.

#### Histórico de Revisão

Revisão	Item	Histórico	Data
1.0	-	Versão Inicial	19/01/2005
2.0	3.2	Acrescentado lixiviação com 8 descartes	11/02/2005
2.0	3.4	Modificado todo o conteúdo do item 3.4	11/02/2004
2.0	4.5	Acrescentado a adição de solução de ataque para acerto de pH	11/02/2005
2.0	4.8	Acrescentado tempo de residência e análise de cobalto	11/02/2005
2.0	4.9	Acrescentado Repetir item 4.8 se [Co] $\geq 10$ ppm	11/02/2005


## PADRÃO DE PROCESSOS: TRATAMENTO DE CEMENTOS

PROCESSO	CARACTERÍSTICA DE QUALIDADE		VARIÁVEL			MÉTODO DE VERIFICAÇÃO				AÇÃO IMEDIATA
Etapa	Característica	Valor específica do	Padrão	Descrição	Limites especificados	Responsável	Frequência	Equipamento de medição	Registro	O que fazer
Lixiviação do resíduo da primeira purificação	Concentração de cobalto na solução do tanque 130.	Menor ou igual a 50 mg/l	PO-VM-Zinco-TM-PUR-015	Temperatura no tanque 130	75 – 80°C	Operador da purificação	30 em 30 minutos	Termômetro de mercúrio.	Boletim de controle do tratamento de cimentos	Temperatura menor que 75°C abrir a válvula manual de vapor e temperatura maior que 80°C fechar a válvula manual de vapor.
			PO-VM-Zinco-TM-PUR-015	Determinação do pH no tanque 130	3,0 a 3,5	Operador da purificação	30 em 30 minutos	Phmetro Digital ou fita acilit.	Boletim de controle do tratamento de cimentos.	pH menor que 3,0, fechar a válvula na linha de solução exaurida no tanque 130. Se pH for maior que 3,5, abrir a válvula na linha de solução exaurida no tanque 130

## PADRÃO DE PROCESSOS: TRATAMENTO DE CEMENTOS

PROCESSO		CARACTERÍSTICA DE QUALIDADE		VARIÁVEL			MÉTODO DE VERIFICAÇÃO				AÇÃO IMEDIATA P/ CORREÇÃO
Etapa	Característica	Valor especificado	Padrão	Descrição	Limites especificados	Responsável	Frequência	Equipamento de medição	Registro	O que fazer	
Cementação de cobalto no tanque 167.	Concentração de cobalto no tanque 167.	Menor ou igual a 10 mg/l	PO-VM-Zinco-TM-PUR-015.	pH no tanque 167	3,0 – 3,5	Operador da purificação	Antes de iniciar a preparação do tanque	Phmetro Digital ou fita acilit.	Boletim de controle do tratamento de cements.	pH menor que 3,0, fechar a válvula na linha de solução exaurida no tanque 167. Se pH for maior que 3,5, abrir a válvula na linha de solução exaurida no tanque 167	
			PO-VM-Zinco-TM-PUR-015	Temperatura no tanque 167.	75 - 80°C	Operador da purificação	15 em 15 minutos	Termômetro de mercúrio	Boletim de controle do tratamento de cements.	Temperatura menor que 75°C abrir a válvula manual de vapor e temperatura maior que 80°C fechar a válvula manual de vapor.	



	<b>VM-ZINCO-TM</b>	<b>Código</b>	DD-VM-Zinco-TM-PUR-001
	<b>Documento de Dados</b>	<b>Revisão</b>	0
	<b>OCAP Tratamento de Cimentos</b>	<b>Área</b>	PUR
		<b>Páginas</b>	1/1

**Ação imediata para correção ( O C A P )**  
**VARIÁVEL: Zinco contido no resíduo Cu/Co.**

