

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Daísa Carolina Alves Gonçalves

**MELHORIAS NA CEMENTAÇÃO SELETIVA DE Cd E Ni/Co A PARTIR DO
ELETRÓLITO INDUSTRIAL DE ZINCO**

Belo Horizonte
2020

Dafsa Carolina Alves Gonçalves

**MELHORIAS NA CEMENTAÇÃO SELETIVA DE Cd E Ni/Co A PARTIR DO
ELETRÓLITO INDUSTRIAL DE ZINCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientadora: Profa. Dra. Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli

Belo Horizonte
2020

G635m

Gonçalves, Daísa Carolina Alves.

Melhorias na cementação seletiva de Cd e Ni/Co a partir do eletrólito industrial de zinco [recurso eletrônico] / Daísa Carolina Alves Gonçalves. – 2020.

1 recurso online (161 f.: il., color.): pdf.

Orientadora: Virgínia Sampaio Teixeira Ciminelli.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices e anexos: f. 114-161.

Bibliografia: f. 107-113.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Hidrometalurgia - Teses. 4. Recuperação de metais - Teses. 5. Zinco - Metalurgia - Teses. I. Ciminelli, V.S.T. (Virgínia Sampaio Teixeira). II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 669(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas



Dissertação intitulada "**Melhorias na Cementação Seletiva de Cd e Ni/Co a Partir do Eletrólito Industrial de Zinco**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Dáisa Carolina Alves**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof^a Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli
Orientadora - PhD (UFMG)

Prof. Daniel Majuste
Dr. (UFMG)

Prof. Versiane Albis Leão
Dr. (UFOP)

Eng^o. Adelson Dias de Souza
Dr. (Nexa Resources S.A)

Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 30 de outubro de 2020

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por estar ao meu lado em todos os momentos e por me capacitar todos os dias. Sem Ele nada seria possível.

Agradeço aos meus amados pais, Ana e Alcides (*in memoriam*), pelo apoio nas minhas escolhas e por me fornecerem todo o suporte emocional, psicológico e financeiro para trilhar o meu caminho. Por todo amor e carinho recebidos em minha vida.

Agradeço às minhas irmãs Daniela e Dâmaris, por estarem sempre juntas a mim, e por me presentear com os meus queridos sobrinhos, João Miguel, Yasmin e Giovana, minha fonte incessável do mais puro e sincero amor.

Agradeço ao meu esposo Manoel por todo carinho, apoio, zelo e por cuidar tão bem de mim. Agradeço também à sua família por todo incentivo e confiança depositados e por estarem presentes nos diversos momentos da minha vida.

Agradeço à toda a minha família, sem exceção.

Agradeço à orientadora Virginia Ciminelli, por todo o seu conhecimento compartilhado, pela orientação e por toda a confiança no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos do Laboratório de Processamento Aquoso, por todos os momentos vividos, pelas experiências compartilhadas e pela amizade.

Agradeço à Cláudia Caldeira, ao Emílio Osório Neto (*in memoriam*), e aos amigos Filipe Tironi e Hellen Andrade, pelo aprofundamento nas discussões e esclarecimentos em relação às análises químicas, pela convivência e pela amizade.

Agradeço aos órgãos de fomento, Capes, CNPq e FAPEMIG pelo apoio financeiro que viabilizou esta pesquisa.

RESUMO

A remoção seletiva de cádmio, cobalto e níquel a partir de eletrólito preparado em escala laboratorial e do eletrólito de sulfato de zinco industrial ($150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$) foi investigada. A remoção seletiva de cádmio (de $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}$ a $< 1\text{mg.L}^{-1}$) foi alcançada em temperatura ambiente, com adição estagiada do pó de zinco, utilizando uma razão molar de zinco/metais de 300%. Esta razão molar é 50% inferior às encontradas industrialmente (e.g., 600-1800%). Um cimento enriquecido em cádmio (29% (m/m) vs. aprox. 7% (m/m) nas amostras industriais), com baixo teor de níquel (0,05% (m/m)), considerado o mais prejudicial à esponja de cádmio, foi produzido no primeiro estágio da purificação. O teor de zinco no cimento de cádmio foi 20% inferior quando comparado ao cimento industrial. Formações dendríticas com predominância de cádmio foram observadas na camada externa do produto de cementação, com teores aproximados de 60% Cd, 18% Zn, 14% O e 8% Cu, de acordo com análises de EDS pontual. Em um segundo estágio foi realizada a cementação de cobalto e níquel. Os ensaios foram conduzidos em temperatura de 85°C , com adição dos ativadores cobre e antimônio. O aumento na concentração de cobre (0, 40, 100, 200mg.L^{-1}) na presença de 10mg.L^{-1} antimônio favoreceu a remoção destas impurezas. No entanto, problemas relacionados à redissolução do cimento foram identificados e a especificação industrial não foi atendida. A pré-ativação do pó de zinco em solução contendo 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu permitiu atingir elevados percentuais de remoção de cobalto e níquel (98,5%), nos primeiros 30min de reação. Em eletrólito industrial, a presença de $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$ Zn não afetou a remoção de cobalto que foi equivalente a 97,7% com a utilização do pó de zinco grosseiro (Zn_c $d_{50} \approx 0,14\text{mm}$) e de 98% com o pó de zinco mais fino (Zn_f $d_{50} \approx 0,012\text{mm}$) em apenas 30min. No entanto, a presença dos íons zinco dificultou a cementação do níquel para as diferentes granulometrias do pó de zinco. O máximo percentual de remoção foi de 87%, em 60min, com o pó de zinco grosseiro (Zn_c $d_{50} \approx 0,14\text{mm}$). A especificação industrial para a solução purificada que alimenta o processo de eletrorrecuperação do zinco foi alcançada para o cobalto ($< 0,2\text{mg.L}^{-1}$) e níquel ($< 0,5\text{mg.L}^{-1}$), após 60min de reação. Diferenças na morfologia foram observadas no pó de zinco antes e após a ativação. Na presença dos ativadores, Cu e Sb, a superfície do pó de zinco tornou-se mais rugosa e estruturas plaquetárias foram formadas. A presença do núcleo bem definido de zinco e da camada de produto compacta, aderente e externa foi observada nos produtos de cementação a partir dos eletrólitos sintéticos e industriais. Esta camada é formada majoritariamente por Zn, O, S e em menores proporções Cu, Co, Ni e Sb. Com base nos resultados obtidos um fluxograma de purificação em dois estágios foi proposto para produzir um cimento rico em cádmio, com baixo teor de níquel (0,05% (m/m)) e um cimento de cobalto-níquel. O processo permite a redução do consumo do pó de zinco e energia, bem como do tempo de reação.

Palavras-chave: Cementação seletiva; Recuperação de cádmio; Recuperação de níquel e cobalto; Adição estagiada do pó de zinco; Pré-ativação do pó de zinco.

ABSTRACT

The selective removal of cadmium, cobalt and nickel from electrolyte prepared on a laboratory scale and industrial zinc sulfate electrolyte ($150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$) was investigated. The selective removal of cadmium (from $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}$ to $< 1\text{mg.L}^{-1}$) was achieved at ambient temperature, with the staged addition of zinc dust, using a molar zinc/metals ratio of 300%. This molar ratio is 50% lower than those found industrially (e.g., 600-1800%). A cadmium-enriched cement (29% (wt.%) vs. approx. 7% (wt.%) in industrial samples), with a low nickel content (0.05% (wt.%)), considered the most damaging to the cadmium sponge, it was produced in the first stage of purification. The zinc content in cadmium cement was 20% lower when compared to industrial cement. Dendritic formations with a predominance of cadmium were observed in the outer layer of the cementation product, with contents of approximately 60% Cd, 18% Zn, 14% O, and 8% Cu, according to point EDS analyze. In a second stage, the cementation of cobalt and nickel was carried out. The tests were conducted at a temperature of 85°C , with the addition of activators copper and antimony. The increase in copper concentration (0, 40, 100, 200mg.L^{-1}) in the presence of 10mg.L^{-1} antimony favored the removal of these impurities. However, problems related to cement redissolution have been identified and the industrial specification has not been met. The pre-activation of the zinc dust in a solution containing 10mg.L^{-1} Sb and 200mg.L^{-1} Cu allowed to reach high percentages of cobalt and nickel removal (98.5%), in the first 30min of reaction. In industrial electrolyte, the presence of $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$ Zn did not affect the removal of cobalt, which was equivalent to 97.7% with the use of coarse zinc dust (Zn_c $d_{50} \approx 0.14\text{mm}$) and 98% with the finest zinc dust (Zn_f $d_{50} \approx 0.012\text{mm}$) in just 30min. However, the presence of zinc ions hindered the cementation of nickel for the different granulometry of zinc dust. The maximum percentage of removal was 87%, in 60min, with coarse zinc dust (Zn_c $d_{50} \approx 0.14\text{mm}$). The industrial specification for the purified solution that feeds the zinc electrowinning process was achieved for cobalt ($< 0.2\text{mg.L}^{-1}$) and nickel ($< 0.5\text{mg.L}^{-1}$), after 60min of reaction. Differences in morphology were observed in the zinc dust before and after activation. In the presence of the activators, Cu and Sb, the surface of the zinc dust became rougher and platelet structures were formed. The presence of the well-defined zinc core and the compact, adherent, and external product layer was observed in the cementation products from synthetic and industrial electrolytes. This layer is formed mainly by Zn, O, S and in smaller proportions Cu, Co, Ni, and Sb. Based on the results obtained, a two-stage purification flowsheet was proposed to produce a cadmium-rich cement, with a low nickel content (0.05% (wt.%)) and a cobalt-nickel cement. The process allows the reduction of zinc dust and energy consumption, as well as the reaction time.

Keywords: Selective cementation; Cadmium recovery; Nickel/cobalt recovery; Staged addition of zinc dust; Pre-activation of zinc dust.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Fluxograma simplificado do processo eletrolítico típico para a produção de zinco (modificado de FEIJÓ <i>et al.</i> , 2008). SNCp: Solução neutra concentrada após purificação.	28
Figura 2.2:	Fluxograma típico da etapa de purificação do eletrólito industrial de zinco no processo RLE (SINCLAIR, 2005; RAGHAVAN <i>et al.</i> , 1999; SINGH, 1996).	32
Figura 2.3:	Ilustração destacando de forma esquemática as principais reações envolvidas na cementação do cobalto com o pó de zinco (esquerda). Detalhe da dupla camada elétrica envolvendo a superfície do pó de zinco (direita) (KARLSSON <i>et al.</i> , 2018).	38
Figura 2.4:	Diagrama esquemático das reações que ocorrem durante a cementação do cobalto com o pó de zinco, em destaque a presença de ativadores e a reação de evolução de hidrogênio (LEW, 1994).	46
Figura 3.1:	Imagem de elétrons secundários/microscopia eletrônica de varredura (<i>secondary electrons-SE/MEV</i>) e distribuição do tamanho de partícula do pó de zinco utilizado nos ensaios de cementação.	60
Figura 3.2:	Montagem do sistema para os ensaios de cementação.	62
Figura 4.1:	Análise por difração de raios-X do resíduo industrial da cementação obtido após a purificação do eletrólito com pó de zinco.	67
Figura 4.2:	(a, c, e) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b, d, f) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C e 25°C na solubilidade dos sistemas Zn-H ₂ O e Zn-SO ₄ -H ₂ O; Cd- H ₂ O e Cd-SO ₄ -H ₂ O. Não foram considerados desvios da idealidade.	71
Figura 4.3:	(a, b) Imagens de elétrons retroespalhados/microscopia eletrônica de varredura (<i>backscattered electrons-BSE/MEV</i> , 300X) e (a) microanálise do resíduo industrial típico após a purificação do eletrólito de zinco com pó de zinco, onde 1- Zn; 2- Cd; 3-Zn, S; 4-Zn, S, Cd; 5-Zn, Cu, S, Cd, Si; 6- S, Ca. Mapeamento químico onde (c) Cd; (d) Zn; (e) S; (f) O.	73

- Figura 4.4: Análise de difração de raios-X do resíduo obtido da solução sintética de cádmio (RSS) e do resíduo obtido da solução industrial (RSI) após a purificação com pó de zinco em laboratório em comparação ao resíduo industrial da cementação. Condições dos ensaios para a obtenção do RSS: $700\text{mg.L}^{-1}\text{Cd}$; temperatura 75°C ; pH 4,3-4,6; pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$). Condições dos ensaios para a obtenção do RSI: composição da solução industrial: $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}\text{Zn}$, $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}\text{Cd}$, $43\text{-}48\text{mg.L}^{-1}\text{Cu}$, $7\text{-}11\text{mg.L}^{-1}\text{Co}$, $6\text{-}9\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$, $4\text{-}6\text{mg.L}^{-1}\text{Ni}$; temperatura 75°C ; pH 4,3-4,6; pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$). 75
- Figura 4.5: Efeito da temperatura e do tempo na cementação das impurezas (a) $27\pm 2^\circ\text{C}$, (b) 45°C e (c) 75°C em solução sintética (Cd^*) e industrial. Solução sintética: $700\text{mg.L}^{-1}\text{Cd}$. Solução industrial: $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}\text{Zn}$, $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}\text{Cd}$, $43\text{-}48\text{mg.L}^{-1}\text{Cu}$, $7\text{-}11\text{mg.L}^{-1}\text{Co}$, $6\text{-}9\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$, $4\text{-}6\text{mg.L}^{-1}\text{Ni}$; pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$); excesso molar Zn/Me de 400%, onde Me (Cd , Cd^* , Co , Cu , Ni , Pb). Os pontos representam a média de duplicatas. 78
- Figura 4.6: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem em $27\pm 2^\circ\text{C}$, 45°C e 75°C para (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel, (e) cobalto, onde AD: pó de zinco ativado. 81
- Figura 4.7: Equação de Arrhenius correspondente para (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel para os valores de temperaturas correspondentes à $27\pm 2^\circ\text{C}$, 45°C e 75°C . 82
- Figura 4.8: Efeito do excesso estequiométrico do pó de zinco na cementação das impurezas em eletrólito industrial. Concentrações iniciais: $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}\text{Zn}$, $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}\text{Cd}$, $43\text{-}48\text{mg.L}^{-1}\text{Cu}$, $7\text{-}11\text{mg.L}^{-1}\text{Co}$, $6\text{-}9\text{mg.L}^{-1}\text{Pb}$, $4\text{-}6\text{mg.L}^{-1}\text{Ni}$; ($27\pm 2^\circ\text{C}$); pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$); excessos estequiométricos de Zn (a) 1:5, 400%; (b) 1:3, 200%; (c) 1:1, 0%; (d) 1:0,8. A linha tracejada representa 1mg.L^{-1} . Os pontos representam a média de duplicatas. 84

- Figura 4.9: Efeito da adição estagiada na remoção de (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel e cobalto em eletrólito industrial. Concentrações iniciais: 150-160g.L⁻¹ Zn, 640-740mg.L⁻¹ Cd, 43-48mg.L⁻¹ Cu, 7-11mg.L⁻¹ Co, 6-9mg.L⁻¹ Pb, 4-6mg.L⁻¹ Ni; pó de zinco (-0,074+0,053mm); (27±2°C). As condições de 1 a 4 estão descritas na Tabela IV.2. Os pontos representam a média de duplicatas. 87
- Figura 4.10: (a) Imagem de elétrons retroespalhados/microscopia eletrônica de varredura (*backscattered electrons*-BSE/MEV, 1.000X) e mapeamento químico do cimento obtido na primeira etapa de purificação seletiva mostrada na Figura 4.9(a) - 4, onde (b) Cd; (c) O; (d) Zn; (e) S; (f) Cu. 89
- Figura 4.11: Efeito do cobre na cementação de cobalto e níquel a partir de uma solução sintética contendo 10mg.L⁻¹ Co e 5mg.L⁻¹ Ni. Ativadores: 10mg.L⁻¹ Sb e (a) 0, (b) 40, (c) 100 e (d) 200mg.L⁻¹ Cu; 75°C; pó de zinco (-0,074+0,053mm); excesso estequiométrico de 400% Zn. A linha tracejada representa 0,2mg.L⁻¹. Os pontos representam a média de duplicatas. 91
- Figura 4.12: Efeito da ativação prévia do pó de zinco na cementação de 10mg.L⁻¹ Co e 5mg.L⁻¹ Ni utilizando (a) pó de zinco fresco em solução de Cu e Sb (FD), em 6 adições; (b) pó de zinco ativado e fresco, AD+FD, 6 adições; (c) pó de zinco ativado, AD, 6 adições; (d) pó de zinco ativado, AD, única adição (t = 0min). *Ativação*: 8g.L⁻¹ de pó de zinco (-0,053mm) em contato com 10mg.L⁻¹ Sb e 200mg.L⁻¹ Cu, 75-85°C, pH 4,3-4,6, por 30min. *Cementação*: 85°C, pH 4,3-4,6, 120min. A linha tracejada representa 0,2mg.L⁻¹. Os pontos representam a média de duplicatas. 93
- Figura 4.13: Efeito da concentração de zinco e do tamanho das partículas do pó de zinco (em única adição) na cementação de cobalto e níquel (a) 0g.L⁻¹ Zn²⁺ (Zn_c d50 ≈ 0,14mm); (b) 150g.L⁻¹ Zn²⁺ (Zn_c d50 ≈ 0,14mm); (c) 0g.L⁻¹ Zn²⁺ (Zn_f d50 ≈ 0,012mm); (d) 150g.L⁻¹ Zn²⁺ (Zn_f d50 ≈ 0,012mm); 85°C, pH 4,3-4,6, 120min. A linha tracejada representa 0,2mg.L⁻¹. Os pontos representam a média de duplicatas. 97

- Figura 4.14: Micrografia (a) pó de zinco fresco, FD; (b) pó de zinco pré-ativado com cobre e antimônio, AD, (*secondary electrons-SE/MEV*, 8.000X); (c) Imagem de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons-BSE/MEV*, 4.000X). Mapeamento químico dos produtos de cementação obtidos em eletrólito sintético e ausência dos íons zinco, onde (d) S, Cu; (e) Zn; (f) O. 100
- Figura 4.15: (a) Imagem de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons-BSE/MEV*, 2.500X). Mapeamento químico dos produtos de cementação obtidos em eletrólito industrial e na presença dos íons zinco, onde (b) S, Cu; (c) Zn; (d) Cu; (e) Sb; (f) Co. 101
- Figura 4.16: Comparação entre (a) Fluxograma industrial alternativo proposto no presente trabalho e o (b) Fluxograma típico da etapa de purificação do eletrólito industrial de zinco no processo RLE. 103
- Figura A.1: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Cu-H₂O e Cu-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade. 116
- Figura A.2: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Pb-H₂O e Pb-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade. 117
- Figura A.3: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Co-H₂O e Co-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade. 118
- Figura A.4: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Ni-H₂O e Ni-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade. 119
- Figura A.5: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-H₂O nas temperaturas 25°C , 45°C e 75°C , 1atm, $[\text{Zn}]_{\text{T}}: 150\text{g.L}^{-1}$ ($2,294\text{mol.L}^{-1}$). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 123

- Figura A.6: Diagramas Eh-pH para o sistema Cd-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Cd]_T: 700mg.L⁻¹ (6,227.10⁻³mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 124
- Figura A.7: Diagramas Eh-pH para o sistema Cu-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Cu]_T: 45mg.L⁻¹ (7,081.10⁻⁴mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 125
- Figura A.8: Diagramas Eh-pH para o sistema Pb-H₂O e Pb-SO₄-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Pb]_T: 7mg.L⁻¹ (3,378.10⁻⁵mol.L⁻¹), [SO₄]_T: 3,12mol.L⁻¹. As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 126
- Figura A.9: Diagramas Eh-pH para o sistema Co-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Co]_T: 10mg.L⁻¹ (1,696.10⁻⁴mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 127
- Figura A.10: Diagramas Eh-pH para o sistema Ni-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Ni]_T: 5mg.L⁻¹ (8,52.10⁻⁵mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água. 128
- Figura B.1: (a) Imagem de SE da amostra de pó de zinco NR-JR; (b) Imagem microscópio óptico obtido durante a espectroscopia Raman da amostra de pó de zinco NR-JF; (c) Imagem de BSE da amostra de pó de zinco NR-TM; (d) Imagem microscópio óptico obtido durante a espectroscopia Raman da amostra de pó de zinco NR-TM. Aumento 60x, tensão de aceleração 20kV. 130
- Figura B.2: Perfil de concentração do cádmio em função do tempo (C e Co são concentrações no tempo t e t=0, respectivamente) e ajuste a equação cinética de primeira ordem (a, c) NR-JF, -0,074+0,053mm e (b, d) NR-TM em solução sintética contendo 170 e 500mg.L⁻¹ de cádmio. Condições: 2,5g.L⁻¹ pó de zinco; excesso estequiométrico molar Zn/Cd: 2400% (170mg.L⁻¹) e 760% (500mg.L⁻¹); temperatura 70-75°C; pH 4,0-4,5; 180min. Pontos representam a média de ensaios em duplicata. 132
- Figura B.3: Imagem de SE dos produtos de cementação nas condições (a) 170mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm); (b) 170mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-TM; (c) 500mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm); (d) 500mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-TM. Mapeamento químico em BSE do produto de

cementação na condição (e) 170mg.L^{-1} Cd e pó de zinco NR-TM; (f) Cd; (g) O; (h) Zn. 135

Figura B.4: Espectros Raman dos produtos de cementação obtidos nas condições (a) 170mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-JR, $-0,074+0,053\text{mm}$), (b) 170mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-TM), (c) 500mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-JR, $-0,074+0,053\text{mm}$), (d) 500mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-TM). 138

LISTA DE TABELAS

Tabela II.1:	Composição típica (mg.L^{-1}) de licores purificados.	32
Tabela II.2:	Parâmetros típicos do processo de eletrorrecuperação de zinco.	35
Tabela II.3:	Potenciais eletroquímicos à 25°C e concentração 1mol.L^{-1} .	36
Tabela II.4:	Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do <i>cádmio, cobalto, cobre e níquel</i> com zinco.	48
Tabela III.1:	Composição química (mg.L^{-1}) por ICP-OES do eletrólito industrial.	61
Tabela IV.1:	Composição química (% m/m) por FRX do resíduo industrial obtido após a purificação do eletrólito de zinco com pó de zinco.	72
Tabela IV.2:	Efeito da adição estagiada do pó de zinco na concentração final de cádmio no eletrólito industrial, e a remoção (%) de cádmio associada aos excessos de Zn/Me de 200% (1, 2 e 3) e 300% (4).	86
Tabela A.1:	Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos utilizados para a construção dos diagramas de solubilidade para o zinco, cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel nas temperaturas de 25, 45, 75°C (Fonte: <i>software HSC Chemistry 6.0</i>).	114
Tabela A.2:	Efeito da temperatura no pH de precipitação dos hidróxidos de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} nas condições de concentração (mg.L^{-1}) aplicadas industrialmente.	120
Tabela A.3:	Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos utilizados para a construção dos diagramas Eh-pH para o zinco, cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel nas temperaturas de 25, 45, 75°C (Fonte: <i>software HSC Chemistry 6.0</i>).	121
Tabela B.1:	Distribuição granulométrica (mm) das amostras de pó de zinco utilizadas nos ensaios preliminares.	129
Tabela B.2:	Composição química (%) das amostras de pó de zinco NR-JF e NR-TM.	131

Tabela B.3:	Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 170mg.L ⁻¹ , temperatura 70-75°C, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm) na dosagem de 2,5g.L ⁻¹ . Valores representam a média de ensaios em duplicata.	140
Tabela B.4:	Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 500mg.L ⁻¹ , temperatura 70-75°C, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm) na dosagem de 2,5g.L ⁻¹ . Valores representam a média de ensaios em duplicata.	140
Tabela B.5:	Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 170mg.L ⁻¹ , temperatura 70-75°C, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-TM na dosagem de 2,5g.L ⁻¹ . Valores representam a média de ensaios em duplicata.	141
Tabela B.6:	Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 500mg.L ⁻¹ , temperatura 70-75°C, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-TM na dosagem de 2,5g.L ⁻¹ . Valores representam a média de ensaios em duplicata.	141
Tabela C.1:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L ⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente 27±2°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	142
Tabela C.2:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L ⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 45°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	142
Tabela C.3:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L ⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	143

Tabela C.4:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	143
Tabela C.5:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	144
Tabela C.6:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 0%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	144
Tabela C.7:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e relação molar Zn/Metais de 1:0,8. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	145
Tabela C.8:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e relação molar Zn/Metais de 1:0,5. Valores representam a média de ensaios em duplicata.	145
Tabela C.9:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Única adição do pó de zinco (200% em $t= 0\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	146
Tabela C.10:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (33,3% em $t= 0, 90$ e 180min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	146
Tabela C.11:	Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (50% em $t= 0$ e 120min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	147

- Tabela C.12: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (66,7% em $t=0$ e 33,3% em $t=120\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 147
- Tabela C.13: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 300%. Adição estagiada do pó de zinco (50% em $t=0$ e 25% em $t=90$ e $t=180\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 148
- Tabela C.14: Concentração de Co, Ni e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em $t=0\text{min}$), em granulometria ($-0,074+0,053\text{mm}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 148
- Tabela C.15: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 40mg.L^{-1} Cu, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em $t=0\text{min}$), em granulometria ($-0,074+0,053\text{mm}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 149
- Tabela C.16: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 100mg.L^{-1} Cu, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em $t=0\text{min}$), em granulometria ($-0,074+0,053\text{mm}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 149
- Tabela C.17: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 200mg.L^{-1} Cu, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em $t=0\text{min}$), em granulometria ($-0,074+0,053\text{mm}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 150

- Tabela C.18: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 200mg.L^{-1} Cu, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 85°C , dosagem do pó de zinco de 8g.L^{-1} , massa 4g (500mL de solução), em granulometria ($-0,053\text{mm}$). Adição estagiada do pó de zinco fresco (16,7% em $t= 0, 15, 30, 45, 60, 75\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 150
- Tabela C.19: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 4g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 2g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Adição estagiada do pó de zinco ativado (2g) e fresco (2g) de forma alternada (16,7% de AD em $t= 0$, FD em 15, AD em 30, FD em 45, AD em 60, FD em 75min). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 151
- Tabela C.20: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Adição estagiada do pó de zinco ativado (16,7% em $t= 0, 15, 30, 45, 60, 75\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 151
- Tabela C.21: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado ($t= 0\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 152
- Tabela C.22: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Dupla adição do pó de zinco ativado (50% em $t= 0$ e 50% em $t= 60\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata. 152

Tabela C.23:	Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco (d_{50} : $0,012\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75\text{-}85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado ($t= 0\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	153
Tabela C.24:	Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco (d_{50} : $0,14\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75\text{-}85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado ($t= 0\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	154
Tabela C.25:	Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco (d_{50} : $0,012\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75\text{-}85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado ($t= 0\text{min}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata.	155
Tabela AA.1:	Condições instrumentais (ICP-OES) para as amostras de pó de zinco (NR-JF e NR-TM) do Apêndice B.	157
Tabela AA.2:	Condições instrumentais (ICP-OES) para os ensaios de cementação a partir de solução sintética contendo apenas cádmio do Apêndice B.	157
Tabela AA.3:	Condições instrumentais (ICP-OES) adotadas na análise das soluções sintéticas e industriais.	158
Tabela AA.4:	Condições instrumentais (FRX) adotadas na análise das amostras de pó de zinco e dos produtos da cementação.	158

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	23
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1. A Indústria Extrativa do Zinco	27
2.2. O Processo RLE	28
2.2.1. Ustulação	29
2.2.2. Lixiviação Neutra e Ácida.....	29
2.2.3. Purificação do Licor- Precipitação do Ferro	30
2.2.4. Purificação do Licor- Descobramento e Cementação	30
2.2.5. Eletrólise.....	33
2.3. Fundamentos da Cementação	36
2.3.1. Efeito do pH	39
2.3.2. Efeito da Temperatura	40
2.3.3. Efeito das Características do Pó de Zinco	41
2.4. Cementação do Cádmiio	42
2.5. Cementação do Cobalto	44
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	59
3.1. Materiais.....	59
3.1.1. Pó de Zinco.....	59
3.1.2. Eletrólito Industrial.....	60
3.1.3. Resíduo Industrial obtido após a Purificação do Eletrólito de Zinco.....	60
3.2. Ensaios de Cementação	61
3.3. Métodos Analíticos	64
3.3.1. Soluções Aquosas.....	64
3.3.2. Fases Sólidas	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.1. Processo de Purificação Industrial.	66

4.1.1. Caracterização dos Cimentos Produzidos na Purificação do Eletrólito de Zinco	66
4.2. Remoção Seletiva de Cádmio	76
4.2.1. Efeito da Temperatura	76
4.2.2. Efeito do Excesso Estequiométrico do Pó de Zinco.....	83
4.2.3. Efeito da Adição Estagiada do Pó de Zinco	85
4.3. Remoção de Cobalto e Níquel	90
4.3.1. Efeito do Cobre na presença de Antimônio.....	90
4.3.2. Efeito da Pré-ativação do Pó de Zinco	92
4.3.3. Cementação na presença de Eletrólito Industrial	95
4.4. Fluxograma Proposto	102
5. CONCLUSÕES	104
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	106
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICE A – Diagramas termodinâmicos de solubilidade e Eh- pH nas temperaturas de 25, 45 e 75°C para o cobre, chumbo, cobalto e níquel em diferentes concentrações de sulfato.....	114
APÊNDICE B – Efeito da granulometria do pó de zinco, da relação molar Zn/Cd e da concentração de cádmio na cementação em eletrólito sintético	129
APÊNDICE C – Resultados da avaliação dos parâmetros cinéticos na cementação...	142
ANEXO A	156
ANEXO B	159

1. INTRODUÇÃO

O zinco é o quarto metal mais consumido, depois do ferro, alumínio e cobre. Em 2019, foram produzidas cerca de 13,5 milhões de toneladas desse metal (ILZSG, 2020; USGS, 2019). A produção do zinco pode ocorrer por duas rotas: a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica, sendo esta última responsável por aproximadamente 72% da produção mundial (BROOK HUNT, 2017). O processo RLE, “Roasting-Leaching-Electrowinning”, representa a principal rota hidrometalúrgica. A etapa de purificação é um ponto crítico neste processo, pois a presença de impurezas como cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo, entre outras, pode provocar uma diminuição na eficiência de corrente da eletrorecuperação do zinco e afetar a qualidade do depósito (MAJUSTE *et al.*, 2017; MAJUSTE *et al.*, 2015; FEIJÓ *et al.*, 2008; DIB e MAKHLOUFI, 2006; CASAROLI *et al.*, 2005; DREHER *et al.*, 2001; RAGHAVAN *et al.*, 1999).

Na produção do zinco via processo RLE, a precipitação iônica e a cementação são os principais processos aplicados à purificação da solução após a lixiviação. A cementação é caracterizada pela redução e precipitação de um metal em solução, via a oxidação e dissolução de um metal menos nobre. Na cementação de impurezas utilizando o pó de zinco, a natureza e a concentração dessas impurezas, a quantidade e a área superficial do pó de zinco, a temperatura e o pH do eletrólito, e a taxa de agitação do sistema são fatores que afetam a eficiência da remoção de impurezas e o consumo do metal (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; AMIN *et al.*, 2007; DEMIRKIRAN *et al.*, 2007; YOUNESI *et al.*, 2006; CASAROLI *et al.*, 2005; BOYANOV *et al.*, 2004; XIONG e RITCHIE, 1986).

Várias investigações foram realizadas nas últimas décadas com o foco na cementação de cádmio a partir de soluções monocomponentes, preparadas em laboratório e, principalmente, na presença de surfactantes (TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; KU *et al.*, 2002; KARAVASTEVA, 1998; KARAVASTEVA, 1997). Poucos trabalhos referem-se à remoção de cádmio a partir de soluções industriais (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; BOYANOV *et al.*, 2004; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996), dos quais apenas um (SINGH, 1996) avaliou a remoção seletiva de cádmio no primeiro estágio, em temperaturas entre 50-90°C. Ainda assim, a solução purificada continha 5mg.L⁻¹ de Cd,

valor este maior que a especificação industrial para a concentração do elemento na solução de alimentação das cubas de eletrorrecuperação de zinco. SAFARZADEH *et al.* (2009a) propuseram uma nova abordagem para recuperar seletivamente a esponja de Cd, com alta pureza, a partir do tratamento de um resíduo de Cd-Ni. Placas de zinco foram utilizadas para favorecer a seletividade do processo, que foi considerada difícil de alcançar com o uso do pó de zinco (SAFARZADEH *et al.*, 2008; SAFARZADEH *et al.*, 2007a, b). O processo provou recuperar o Cd de forma eficaz. No entanto, não seria adequado para o estágio de purificação RLE, pois a concentração residual de Cd, 120mg.L^{-1} , é superior a 1mg.L^{-1} , nível normalmente exigido na etapa de eletrorrecuperação de zinco.

Em relação à remoção de outras impurezas, a cementação de cobalto e níquel envolve mecanismos de reação mais complexos e requer o uso de ativadores e elevadas temperaturas. Os ativadores comumente utilizados são compostos de antimônio, arsênio e cobre (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; BOYANOV *et al.*, 2004; DREHER *et al.*, 2001; RAGHAVAN *et al.*, 1999; VAN DER PAS e DREISINGER, 1996). Acredita-se que esses ativadores cementam na superfície do pó de zinco nos estágios iniciais da reação, formando assim um substrato preferencial para reduzir o cobalto e, conseqüentemente, aumentando a cinética de reação (DREHER *et al.*, 2001; SINGH, 1996; VAN DER PAS e DREISINGER, 1996). Concentrações crescentes de cobre na solução podem favorecer a remoção do cobalto (KARLSSON *et al.*, 2018; BOYANOV *et al.*, 2004; BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a). Entretanto, de acordo com YANG *et al.* (2006) e ZENG *et al.* (2006), a presença deste ativador pode inibir a reação, sendo o cádmio o responsável pelas maiores taxas de cementação do cobalto. Diferentes razões estequiométricas Sb/Co são utilizadas, e os valores de concentração entre $1\text{-}10\text{mg.L}^{-1}$ de antimônio são os mais comuns (BOYANOV *et al.*, 2004; DREHER *et al.*, 2001; BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996; VAN DER PAS e DREISINGER, 1996). O papel e as melhores condições no uso do ativador na cementação de cobalto e níquel não são totalmente acordados e podem ser específicos para os diferentes eletrólitos.

A remoção de impurezas é especialmente desafiadora em eletrólitos industriais. A composição da solução está intimamente relacionada à natureza da matéria-prima sendo

processada e esta pode variar significativamente. Mas, independentemente da complexidade do eletrólito, a concentração de metais na solução purificada deve obedecer a especificações rígidas exigidas na eletrorecuperação. Por exemplo, os níveis de cádmio e cobalto no licor purificado devem ser inferiores a 1mg.L^{-1} e $0,3\text{mg.L}^{-1}$, respectivamente (SINCLAIR, 2005; RAGHAVAN *et al.*, 1999). Para garantir que tais níveis sejam alcançados, o pó de zinco é normalmente utilizado em excesso (600% a 1800%) (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; BOYANOV *et al.*, 2004; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996). O elevado consumo de zinco impacta os custos operacionais associados à produção de zinco metálico de alto teor (SHG > 99,995%), e o consumo de energia global da unidade industrial (CASAROLI *et al.*, 2005).

Além disso, ao final da etapa de purificação, têm-se um sólido, conhecido por cimento, que é tratado para recuperar os metais cementados e o zinco. Esta recuperação é muito importante para evitar os potenciais impactos ambientais, os custos de disposição associados e também para permitir a geração de coprodutos. O tratamento dos produtos de cementação, de modo geral, envolve vários estágios, com elevado tempo de residência e consumo de reagentes, e geralmente apresenta baixa seletividade (HUANG *et al.*, 2020; KHOSRAVIRAD *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2017; LU *et al.*, 2014; MORADKHANI *et al.*, 2012).

Neste contexto é que se insere esta pesquisa, a qual tem como objetivo otimizar a etapa de purificação de um eletrólito industrial de sulfato de zinco através da cementação das impurezas metálicas. Na cementação, em especial do cádmio, foram avaliados os parâmetros temperatura, excesso estequiométrico e adição estagiada do pó de zinco. A presença de ativadores, como o cobre e antimônio, e a pré-ativação do pó de zinco, de diferentes tamanhos de partículas, foram investigados para remover cobalto e níquel de soluções sintéticas e industriais. A morfologia e a composição química dos diversos produtos de cementação foram analisadas. Ao investigar os efeitos dos diversos parâmetros cinéticos na cementação, o trabalho pretende melhorar a seletividade do processo, especialmente na remoção de cádmio, cobalto e níquel.

Portanto, o objetivo geral do trabalho é promover a remoção seletiva dos metais cádmio, cobalto e níquel a partir de um eletrólito industrial de sulfato de zinco.

De forma mais específica o presente trabalho pretende contribuir para:

- (i) o aumento na seletividade do processo, em especial na remoção de cádmio através da investigação dos parâmetros temperatura, excesso estequiométrico e adição estagiada do pó de zinco;
- (ii) a redução da coprecipitação do níquel no cimento de cádmio, o que impacta diretamente na pureza e qualidade do produto;
- (iii) o melhor entendimento da cementação do cobalto e níquel na presença dos ativadores cobre e antimônio, e do efeito da pré-ativação do pó de zinco em eletrólito sintético e industrial;
- (iv) uma melhor compreensão da morfologia e composição química dos diferentes produtos da cementação.

Espera-se que uma melhor seletividade reduza o número de estágios envolvidos no fluxograma industrial, o consumo dos diferentes insumos, como pó de zinco, ativadores e energia, e também otimize a recuperação dos coprodutos metálicos.

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. O Capítulo 1 traz uma breve introdução sobre o processo de cementação e os desafios na remoção das impurezas em eletrólitos industriais. O Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica detalhada sobre as principais etapas de produção do zinco, os fundamentos teóricos e os fatores limitantes da cementação, além dos principais resultados da literatura sobre a remoção de cádmio, cobalto, cobre e níquel. O Capítulo 3 apresenta de forma detalhada as amostras e os métodos utilizados durante os ensaios, bem como as condições experimentais de cada técnica adotada. O Capítulo 4 discute os resultados encontrados neste trabalho. Finalmente, o Capítulo 5 apresenta as conclusões da pesquisa e o Capítulo 6 as sugestões para trabalhos futuros. Nos Anexos, encontram-se os dados termodinâmicos utilizados para a construção dos diagramas de solubilidade e Eh-pH, os resultados de ensaios preliminares em solução sintética contendo apenas cádmio, além das tabelas detalhadas com os resultados obtidos em cada condição avaliada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Indústria Extrativa do Zinco

O zinco ocupa a quarta posição dentre os metais com maior produção mundial, sendo excedido pelo ferro, alumínio e cobre (USGS, 2019). Este metal é amplamente aplicado e utilizado na galvanização, em ligas à base de zinco, na construção civil, na indústria de eletrônicos, cosméticos e farmacêutica (USGS, 2020; LI *et al.*, 2016; XIN *et al.*, 2013). O zinco é obtido majoritariamente a partir de minérios sulfetados (GUIMARÃES, 2005). As aplicações e a demanda por zinco expandiram de forma significativa ao longo dos anos (LI *et al.*, 2017). Em 2019, aproximadamente 13,5 milhões de toneladas de concentrado de zinco foram produzidas (USGS, 2020).

A participação do Brasil no mercado mundial de produção de zinco ainda é exígua, quando comparado aos principais produtores, sendo eles, China, Peru, Austrália, Índia e Estados Unidos. Juntos, esses países são responsáveis por cerca de 65% da produção mundial, o que corresponde a 8,43 milhões de toneladas (USGS, 2019). No Brasil, em 2016, a produção de concentrado de zinco, em metal contido, foi estimada em aproximadamente 160 mil toneladas (USGS, 2016). O relatório anual da Nexa Resources em 2019, para a produção de zinco a partir do concentrado, apontou uma contribuição de 163,4 mil toneladas, proveniente das minas de Vazante (Vazante, MG) e Morro Agudo (Paracatu, MG).

A produção do zinco pode ocorrer por duas rotas, a pirometalúrgica e a hidrometalúrgica. A rota hidrometalúrgica envolve predominantemente o processo denominado RLE, “*Roasting, Leaching, Electrowinning*”, o qual é responsável por cerca de 72% da produção mundial (BROOK HUNT, 2017). De forma geral, este processo consiste na ustulação do concentrado sulfetado, seguida de uma lixiviação atmosférica, da purificação do licor e da eletrorrecuperação do metal (REUTER *et al.*, 1994). A etapa de purificação constitui um ponto crítico deste processo. A presença de impurezas como cádmio, cobalto, cobre, níquel, chumbo, dentre outras, podem provocar a redução da eficiência de corrente, da qualidade do catodo de zinco e o aumento do consumo de energia na etapa de eletrorrecuperação (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e

SANDENBERGH, 2015; CASAROLI *et al.*, 2005; DREHER *et al.*, 2001; RAGHAVAN *et al.*, 1999). A etapa de purificação, objeto de estudo deste trabalho, e as demais etapas associadas ao processo RLE serão abordadas de maneira detalhada nos próximos tópicos.

2.2. O Processo RLE

A rota típica de processamento hidrometalúrgico do zinco envolve cinco etapas principais, sendo elas: (i) ustulação do concentrado sulfetado de zinco, (ii) lixiviação neutra, (iii) lixiviação ácida, (iv) purificação do licor de lixiviação e (v) eletrorrecuperação do metal (ABKHOSHK *et al.*, 2014). A purificação compreende a precipitação do ferro como jarosita, goethita, paragoethita, dentre outras formas, com arraste das impurezas As, Ge, Sb, seguida da cementação de metais (cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel e outros minoritários) utilizando o zinco metálico. As etapas principais do processo RLE estão evidenciadas na Figura 2.1.

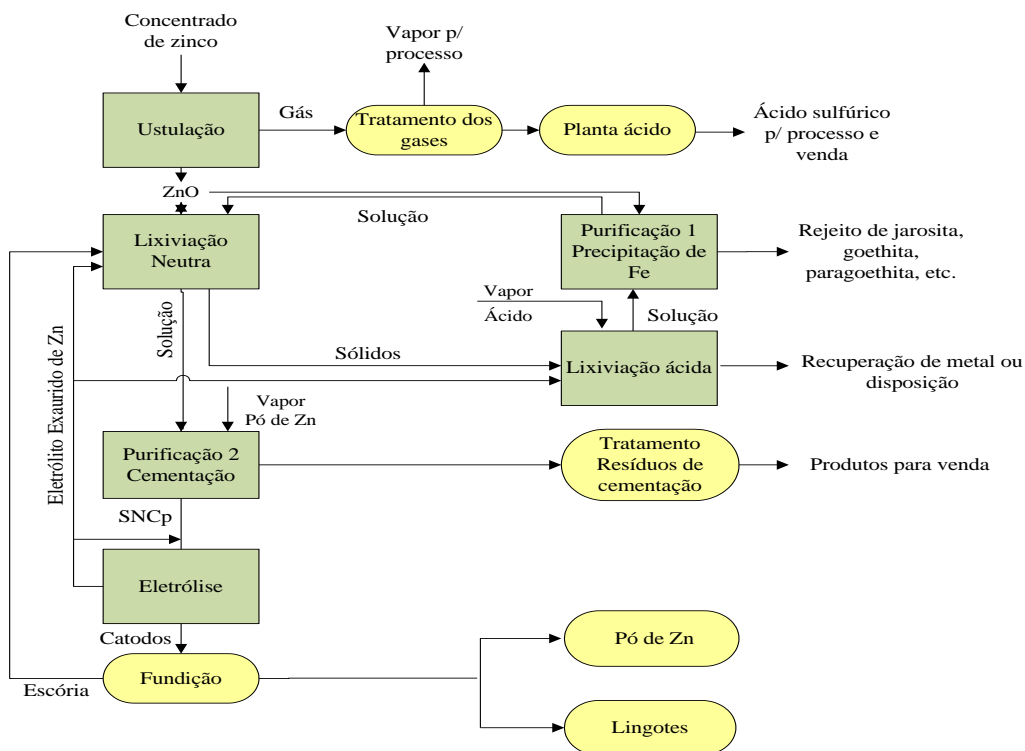
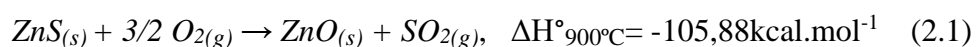


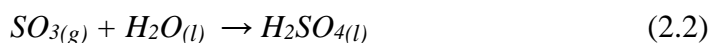
Figura 2.1: Fluxograma simplificado do processo eletrolítico típico para a produção de zinco (modificado de FEIJÓ *et al.*, 2008). SNCp: Solução neutra concentrada após purificação.

2.2.1. Ustulação

O processo consiste em converter o concentrado de sulfeto de zinco (ZnS) em óxido de zinco (ZnO) que pode ser lixiviado em solução de ácido sulfúrico (ABKHOSHK *et al.*, 2014). Segundo SVENS *et al.* (2003), a reação de ustulação ocorre rapidamente em temperaturas na faixa de 850-1000°C, de forma autógena, devido a elevada entalpia da reação. A entalpia padrão da Reação (2.1) foi obtida com o auxílio do *Software* HSC versão 9.2.3.



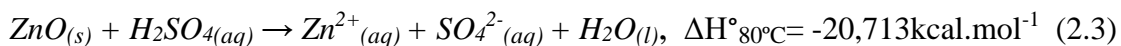
A Equação (2.1) representa a reação principal, embora os sulfetos dos demais metais presentes, como ferro, cobre e chumbo, também reajam de forma similar. Os gases formados no ustulador contêm predominantemente SO₂ e passam por três etapas de tratamento visando à produção de ácido sulfúrico, sendo elas: purificação do gás SO₂, retenção de particulados arrastados com os gases e conversão do SO₂ em SO₃ na presença do catalisador pentóxido de vanádio. Por último ocorre a absorção do SO₃ em ácido sulfúrico (96%) para a produção de um ácido mais concentrado (98%), (Eq. 2.2) (FEIJÓ *et al.*, 2008).



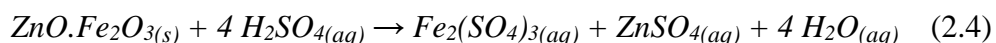
2.2.2. Lixiviação Neutra e Ácida

A segunda etapa do processo RLE consiste na lixiviação do calcinado ou ustulado (ABKHOSHK *et al.*, 2014). Aproximadamente 90% do zinco contido no ustulado encontra-se na forma de óxido de zinco (ZnO), sendo o restante na forma de ferrita de zinco (ZnO.Fe₂O₃). O óxido de zinco pode ser lixiviado com solução de ácido sulfúrico levemente ácida, em pH na faixa de 4,0-4,5 e temperatura de 80°C. Entretanto, a lixiviação das ferritas requer condições mais agressivas de acidez e de temperatura. A lixiviação neutra tem a finalidade de promover a dissolução do zinco oxidado, enquanto a lixiviação ácida é responsável pela dissolução das ferritas de zinco. A reação

fundamental da lixiviação neutra pode ser vista abaixo (Eq. 2.3) (SVENS *et al.*, 2003; *Software HSC* versão 9.2.3).

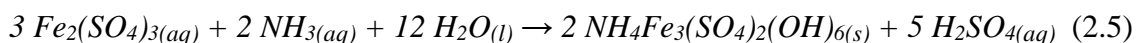


Após a lixiviação neutra, o licor é direcionado para a etapa de purificação via cementação. Os sólidos não reagidos na lixiviação neutra são encaminhados para a lixiviação ácida que é conduzida em 100°C ($\Delta H^{\circ}_{100^{\circ}\text{C}} = -205\text{kJ.mol}^{-1}$) conforme a Equação (2.4) (SVENS *et al.*, 2003), seguida de uma etapa para a remoção do ferro.



2.2.3. Purificação do Licor - Precipitação do Ferro

As condições da lixiviação ácida provocam a dissolução do ferro, que deve ser removido do licor. O ferro contido na solução é precipitado como jarosita de amônio, sódio ou potássio, sendo a primeira forma, a mais comum. Essa precipitação do ferro auxilia na remoção de outros elementos prejudiciais presentes no licor na forma de oxianions, como o arsênio, antimônio e germânio, e está evidenciada na Reação (2.5). O processo jarosita é utilizado em aproximadamente 85% das usinas que utilizam a rota RLE (SAKATA *et al.*, 2005). As condições ótimas de precipitação são pH igual a 1,6 e temperatura de 92°C, sendo o ustulado (ZnO) normalmente adicionado para neutralizar a acidez produzida na reação (FEIJÓ *et al.*, 2008).



2.2.4. Purificação do Licor - Descobreamento e Cementação

Quando os níveis de cobre na matéria-prima justificam, a etapa de purificação pode incluir o descobreamento do licor após a remoção do ferro. Nesta etapa, a remoção do cobre de 0,10-0,28g.L⁻¹ para 0,06-0,12g.L⁻¹ da solução proveniente da lixiviação é realizada através da cementação com pó de zinco, mantendo-se o pH em torno de 4,2-4,7

e a temperatura na faixa de 65-70°C. O cobre residual em solução atuará como ativador na remoção do cobalto, etapa subsequente. A solução e o cimento de cobre são enviados para etapas de separação sólido/líquido, como espessamento e filtração. Posteriormente, a solução industrial é aquecida e destinada para a etapa de purificação, enquanto o cimento de cobre é encaminhado para a produção de sulfato de cobre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Após a remoção do cobre, a solução segue para a etapa de cementação das demais impurezas metálicas. Diferentes processos têm sido desenvolvidos como forma de otimizar o circuito de purificação, com maior remoção das impurezas e menor consumo de reagentes, principalmente do pó de zinco. Cerca de 80% das plantas hidrometalúrgicas adotam o sistema contínuo de purificação, em sistema à quente. O número de estágios necessários está relacionado à composição do eletrólito industrial (KARLSSON *et al.*, 2018; SINCLAIR, 2005; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996).

Um fluxograma industrial da purificação do eletrólito de zinco via cementação é mostrado na Figura 2.2. Os licores purificados devem atingir tipicamente concentrações de $\text{Cd} < 1\text{mg.L}^{-1}$, $\text{Ni} < 0,5\text{mg.L}^{-1}$ e $\text{Cu, Co} < 0,3\text{mg.L}^{-1}$. Composições de licores purificados são apresentadas na Tabela II.1.

Neste circuito, pó de zinco é geralmente adicionado em excesso estequiométrico de 600-1800% (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; BOYANOV *et al.*, 2004; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996). Na primeira etapa, são adicionados os ativadores para a remoção do cobalto e níquel, sendo o tartarato de potássio e antimônio o mais usual. Além deste, o sulfato de cobre também pode ser utilizado. Um segundo estágio de purificação é necessário para garantir os níveis adequados à eletrorrecuperação (Tabela II.1). Esses níveis são alcançados com a adição complementar de pó de zinco e, em algumas situações, com o retorno parcial ou total do sólido produzido no segundo estágio para o primeiro. Em alguns circuitos, um terceiro estágio, conhecido como “polimento” pode ser necessário (SINCLAIR, 2005; SINGH, 1996).

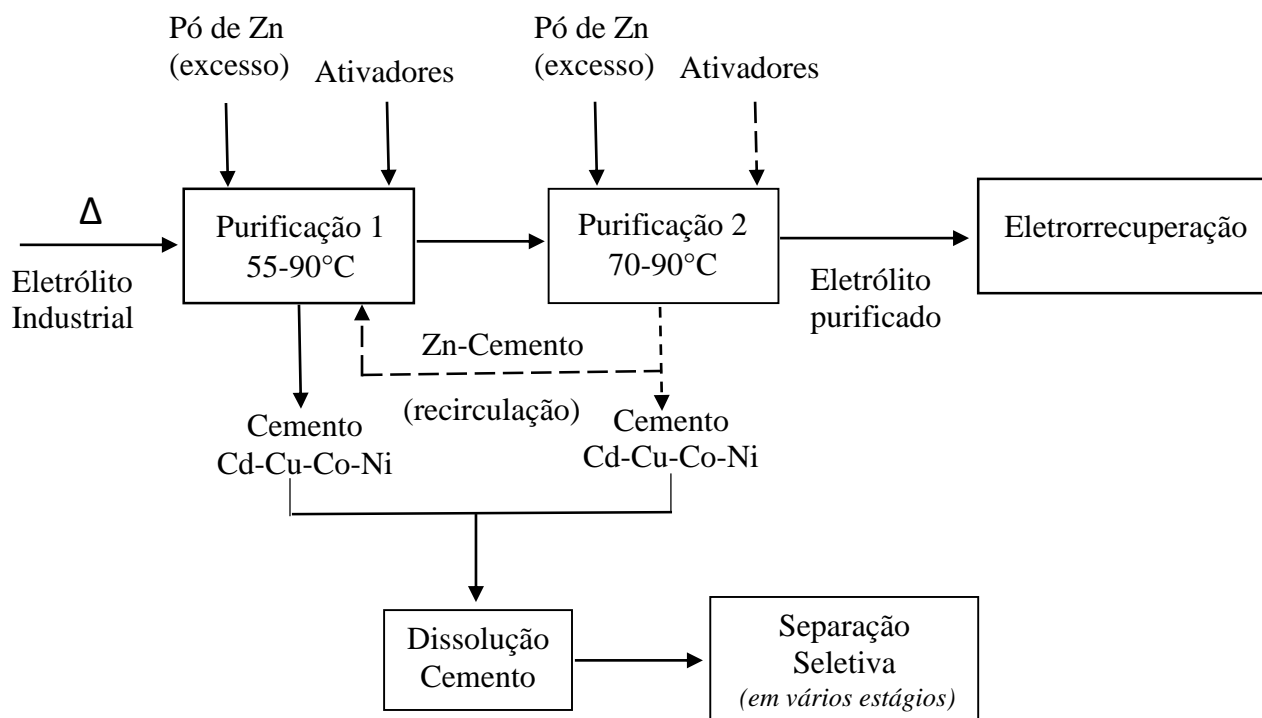


Figura 2.2: Fluxograma típico da etapa de purificação do eletrólito industrial de zinco no processo RLE (SINCLAIR, 2005; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996).

Tabela II.1: Composição típica (mg.L^{-1}) de licores purificados.

Elemento	Composição	Elemento	Composição
Zn	130-180 ^a	Co	< 0,2 ^b
Cd	< 1,0	Cu	< 0,3
Co	< 0,3	Ni	< 0,5

^a Concentração em g.L^{-1} . Fonte: SINCLAIR (2005); RAGHAVAN *et al.* (1999); SINGH (1996).

^b Adotado no presente trabalho.

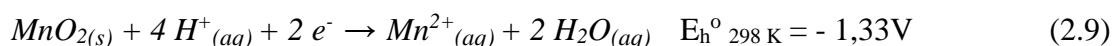
O consumo de pó de zinco considerando todo o processo de purificação pode variar de 16 a 150kg.t⁻¹ Zn, com média de 54kg.t⁻¹, dos quais 65% são empregados na remoção de cobalto (SINGH, 1996). A utilização de elevadas temperaturas, o consumo excessivo de insumos, como pó de zinco e ativadores, e a baixa seletividade durante a cementação são as principais desvantagens do fluxograma mostrado na Figura 2.2. A baixa seletividade está relacionada à obtenção de produtos impuros, com composição bastante variada, sendo necessário o tratamento subsequente. Este tratamento acontece por meio de uma série de etapas de dissolução e precipitação para a obtenção dos metais em sua forma mais pura.

Os fundamentos da cementação, seus fatores limitantes, e as especificidades para cada metal serão discutidos a seguir, nos tópicos 2.3 e 2.4.

2.2.5. Eletrólise

A etapa final envolve a passagem de uma corrente elétrica através de eletrodos que apresentam baixa solubilidade no eletrólito. Isso provoca a dissociação do eletrólito aquoso de sulfato de zinco, a deposição de zinco metálico no catodo, a formação de oxigênio a partir da decomposição da água no anodo e a regeneração simultânea do ácido sulfúrico. A solução produzida nos estágios de purificação é alimentada nas cubas eletrolíticas, onde anodos (e.g., chumbo-prata) são intercalados com catodos de alumínio. Uma corrente elétrica contínua é aplicada na solução, resultando na produção de zinco de elevada pureza (e.g., SHG- *Special high grade* > 99,995%) depositado no catodo e produção de oxigênio no anodo. Os catodos são removidos da cuba em intervalos regulares de 24-72h, dependendo do projeto da usina, e encaminhados para o estripamento do depósito. O eletrólito é recirculado para as células e, devido ao aquecimento durante o processo de eletrodeposição, é resfriado à 27-30°C em torres 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⁻¹ Zn (MARTINS, 2013; FEIJÓ *et al.*, 2008).

As reações básicas envolvidas no processo são representadas através das Equações (2.6) e (2.7) no catodo e das Equações (2.8) e (2.9) no anodo (UMICORE, 2001).



A redução do Zn^{2+} a Zn em condições padrão (Eq. (2.6)) envolve um potencial mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio (Eq. (2.7)). Entretanto, a cinética lenta da reação de evolução de hidrogênio na superfície do zinco, torna possível a recuperação do zinco em meio aquoso. A oxidação da água com liberação de oxigênio ocorre no anodo e é representada pela Equação (2.8) no sentido inverso. Em (Eq. (2.9)), tem-se a oxidação do íon manganês a MnO_2 , também no sentido inverso da reação. A formação da camada protetora de MnO_2 na superfície dos anodos de chumbo e prata auxilia na redução da taxa de corrosão destes, minimizando assim, os custos com reposição de anodos e a contaminação de chumbo no depósito de zinco (NICOL, 2005).

A manutenção de uma elevada eficiência de corrente dependerá da concentração de Zn^{2+} em solução, da acidez, da temperatura do eletrólito, da densidade de corrente aplicada, do conteúdo de impurezas e aditivos presentes no eletrólito (NICOL, 2005). O nível de impurezas deve ser rigorosamente controlado, pois estas produzem efeitos adversos, dentre os quais, a redissolução do depósito de zinco, a queda na eficiência de corrente, o aumento do consumo de energia e a redução da qualidade do depósito (NICOL, 2005; UMICORE, 2001). Na Tabela II.2 é possível verificar os parâmetros típicos de operação da eletrorecuperação. Dados industriais fornecidos pela Nexa Resources, nas unidades de Juiz de Fora-JF e Três Marias-TM (Sala B e Sala D) mostram-se similares aos da literatura (SAKATA *et al.*, 2005).

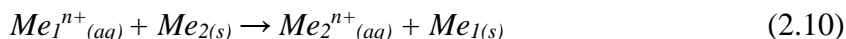
Tabela II.2: Parâmetros típicos do processo de eletrorrecuperação de zinco.

Parâmetros	Faixa típica de operação			
	Sakata <i>et al.</i> (2005)	NR-JF	NR-TM Sala B	NR-TM Sala D
Densidade de corrente (A/m ²)	100-690*	530	483/563	550
Voltagem da célula (V)	2,6-3,5	3,6	3,35	3,55
Eficiência de corrente (%)	86-93	91	93	92
Tempo de depósito (h)	20-72	24 e 48	24	36
Tempo de vida dos catodos (meses)	14-36	22	24	18
Tempo de vida dos anodos (meses)	24-72	48	45	45
Conteúdo de Ag no anodo (%)	0,50-0,85	0,4	0,4	0,4
Temperatura do eletrólito (°C)	34-44	42	E:33-37* S:38-41*	E:33-37* S:38-41*

Fonte: SAKATA *et al.* (2005), *usualmente > 500A/m², NR: Nexa Resources, JF: Juiz de Fora, TM: Três Marias. * E: Entrada, S: Saída.

2.3. Fundamentos da Cementação

A cementação é caracterizada pela redução e precipitação de um metal em solução, via a oxidação e dissolução de um metal menos nobre (XIONG e RITCHIE, 1986):



Onde: $Me_2(s)$ representa o metal redutor, neste caso, o pó de zinco metálico e Me_1^{n+} representa o íon do metal mais nobre, como por exemplo, o cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo, presentes em solução.

Os potenciais padrão para cada uma das impurezas estudadas e do zinco, assim como a diferença de potencial, ΔE° ilustrando a elevada força motriz para cada um dos pares Me-Zn são apresentados na Tabela II.3.

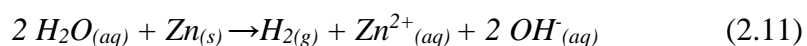
Tabela II.3: Potenciais eletroquímicos à 25°C e concentração 1mol.L⁻¹.

Semi-reação	Eh° (V)	ΔE° (V)
Cu ⁺ + e ⁻ → Cu	+0,52	+1,28
Co ³⁺ + 3e ⁻ → Co	+0,40	+1,16
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	+0,34	+1,10
Sb ³⁺ + 3e ⁻ → Sb	+0,10	+0,86
2H⁺ + 2e⁻ → H₂	0,00	
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0,13	+0,63
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0,25	+0,51
Co ²⁺ + 2e ⁻ → Co	-0,28	+0,48
Cd ²⁺ + 2e ⁻ → Cd	-0,40	+0,36
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0,44	+0,32
Zn²⁺ + 2e⁻ → Zn	-0,76	

Fonte: POURBAIX (1966)

A despeito das reações de cementação das impurezas presentes em solução industrial serem muito favoráveis termodinamicamente, na prática algumas limitações são encontradas. A reação de cementação inicia-se com o transporte das impurezas a partir do bulk da solução para a superfície do pó de zinco. De forma concomitante, ocorre a dissolução do pó de zinco e a transferência de elétrons para as impurezas. Por fim, ocorre a desorção dos íons eletroativos, como os íons zinco (Zn^{2+}), bem como o seu transporte da superfície para o bulk da solução (KARLSSON *et al.*, 2018; LEW, 1994).

De acordo com a Figura 2.3, é possível perceber a formação de uma dupla camada. Nesta dupla camada, espera-se uma maior concentração dos íons zinco em relação ao bulk da solução. Isto pode ser explicado, pelo menor coeficiente de transferência de massa do Zn^{2+} em relação aos íons hidrogênio, H^+ . Sendo assim, os íons H^+ com a cinética favorecida, chegam mais rápido à dupla camada, enquanto os íons Zn^{2+} são transportados lentamente para o bulk da solução. Neste instante ocorre um desequilíbrio de cargas. Esse desequilíbrio será amenizado pela atração dos ânions presentes, possivelmente íons sulfato (SO_4^{2-}) ou íons hidroxila (OH^-) e pela repulsão de cátions, como H^+ . A descarga de gás hidrogênio (H_2) na superfície do zinco proporciona um aumento localizado do pH na dupla camada, com o aumento na concentração dos íons hidroxila (KARLSSON *et al.*, 2018; LEW, 1994):



A precipitação de hidróxidos, óxidos e sulfatos de zinco pode assim ocorrer na superfície do pó de zinco, pela elevada concentração de Zn^{2+} na dupla camada e pelo aumento localizado do pH próximo à superfície, devido à formação de $H_{2(g)}$. A presença destes depósitos reduz efetivamente a área da superfície catódica, na qual a reação de cementação acontece (KARLSSON *et al.*, 2018; LEW, 1994).

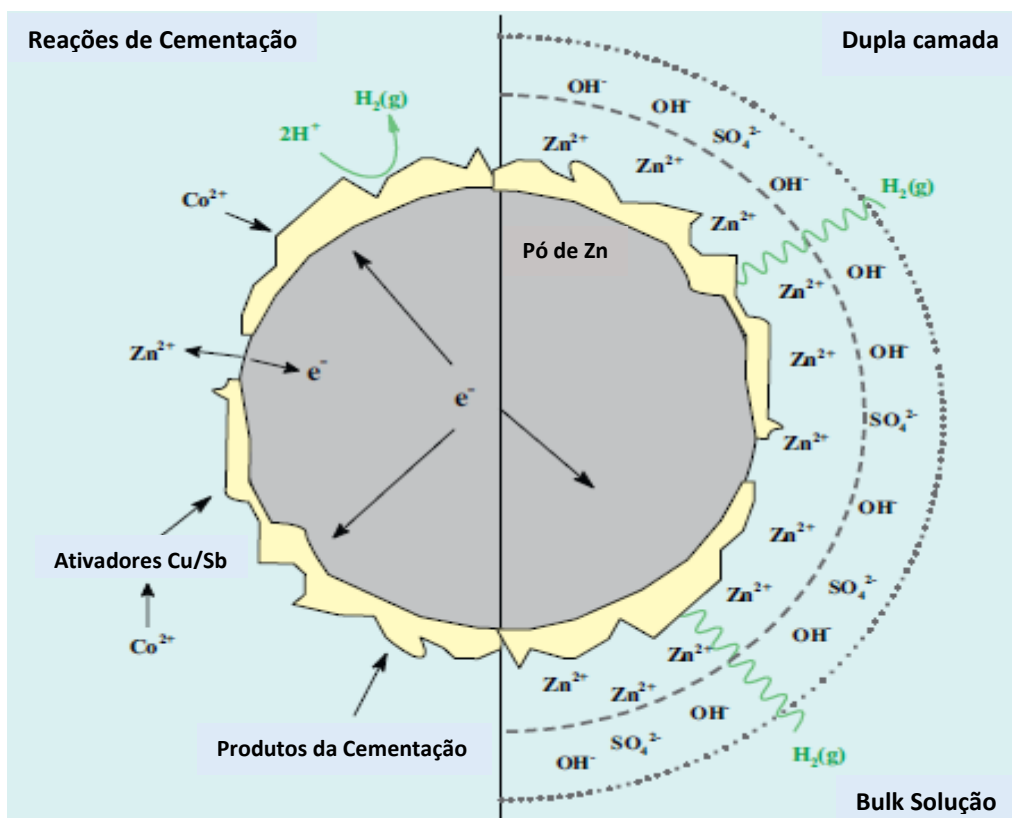
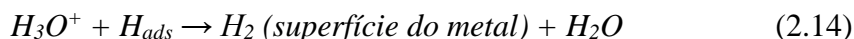


Figura 2.3: Ilustração destacando de forma esquemática as principais reações envolvidas na cementação do cobalto com o pó de zinco (esquerda). Detalhe da dupla camada elétrica envolvendo a superfície do pó de zinco (direita) (KARLSSON *et al.*, 2018).

Em sua grande maioria, as reações de cementação são de primeira ordem, controladas por difusão e com baixas energias de ativação. O controle químico é observado na cementação do cobalto e níquel, com valores de energia de ativação na faixa de 40-115kJ.mol⁻¹, na presença de ativadores (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; DREHER *et al.*, 2001). A natureza e a concentração das impurezas, a quantidade e a área superficial do pó de zinco, a temperatura, a agitação e o pH são fatores que afetam a eficiência da remoção de impurezas por cementação e o consumo do metal (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; AMIN *et al.*, 2007; DEMIRKIRAN *et al.*, 2007; YOUNESI *et al.*, 2006).

2.3.1. Efeito do pH

A reação de cementação deve acontecer em baixa concentração de ácido (pH: 4-5), com o intuito de minimizar a evolução de hidrogênio e a formação de sulfatos básicos de zinco (RAGHAVAN *et al.*, 1999). A evolução de hidrogênio é uma reação competitiva ao processo, complexa e que envolve algumas etapas, sendo elas:



Segundo NELSON *et al.* (2000), o tipo de superfície metálica e a composição do eletrólito podem afetar a reação através de uma ou mais das etapas acima. A morfologia da superfície metálica, bem como as impurezas presentes, como os cimentos de cobre e de outros metais mais nobres que o zinco, podem ter um efeito significativo na evolução de hidrogênio.

Devido à formação de hidrogênio, o pH próximo à superfície do zinco aumentará e os sulfatos básicos de zinco irão precipitar nesta superfície. Uma camada de sulfatos básicos de zinco é formada inibindo a taxa de cementação dos diversos metais, sendo os mais comuns, o cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo (BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a).

BØRVE e ØSTVOLD (1994) argumentam que a produção de hidrogênio é mais prejudicial ao processo industrial do que a formação dos sulfatos básicos de zinco, sendo mais importante evitar baixas condições de pH do que valores mais elevados, em especial na cementação do cobalto. Segundo estes autores, a evolução de hidrogênio bloqueia os locais de deposição do cobalto, o que impacta diretamente as reações de cementação.

No entanto, a precipitação dos sulfatos, como por exemplo $ZnSO_4$, $Zn(OH)_2 \cdot ZnSO_4 \cdot 4H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_3 \cdot 4H_2O$ reduz a reatividade do pó de zinco, aumentando seu consumo (KARLSSON *et al.*, 2018; SINGH, 1996).

2.3.2. Efeito da Temperatura

A temperatura é um parâmetro importante na cementação dos metais. O aumento da temperatura favorece, em especial, a remoção do cobalto, onde dois regimes cinéticos são normalmente observados. O primeiro é caracterizado pela máxima remoção, logo nos primeiros 30min. No segundo regime, mais lento, grande parte do pó de zinco foi consumido e a dissolução do cobalto pode acontecer (KARLSSON *et al.*, 2018). Este comportamento é característico de reações com controle químico ou eletroquímico. Segundo VAN DER PAS e DREISINGER (1996), DREHER *et al.* (2001) e BOYANOV *et al.* (2004) as temperaturas ótimas de remoção do cobalto e níquel são similares, entre 80-85°C. O efeito da temperatura é notório em processos controlados quimicamente, com valores de energia de ativação maiores, entre 40-115kJ.mol⁻¹.

A morfologia dos produtos obtidos na cementação do cobalto é alterada pela temperatura e está intimamente relacionada com o teor de cobalto na liga Co-Zn (VAN DER PAS e DREISINGER, 1996). Em temperaturas mais baixas, onde a remoção de cobalto é menor, os autores observaram a formação de depósito hexagonal. Ao aumentar a temperatura, os depósitos se tornaram nodulares. VAN DER PAS e DREISINGER (1996) observaram que após 90°C a taxa de remoção do cobalto reduz consideravelmente. Isso pode ser explicado, pelo aumento na evolução de hidrogênio ($T > 90^\circ C$) com a mudança na composição do cimento. Até 85°C, o principal constituinte da liga Co-Zn é o zinco e acima de 90°C é o cobalto, que catalisa a reação.

A remoção de cádmio e cobre ocorre em temperaturas mais baixas (50-60°C) (RAGHAVAN *et al.*, 1999), com valores de energia de ativação menores, oscilando entre 10-25kJ.mol⁻¹ para o cádmio (AMIN *et al.*, 2007; YOUNESI *et al.*, 2006; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004) e entre 10-20kJ.mol⁻¹ para o cobre (GROS *et al.*, 2011; DEMIRKIRAN *et al.*, 2007).

2.3.3. Efeito das Características do Pó de Zinco

A morfologia do pó de zinco está associada às condições utilizadas no processo produtivo. Segundo VAN DER PAS e DREISINGER (1996), a superfície original do pó de zinco é lisa, sendo alterada logo após o início da reação. Partículas finas, arredondadas, ovais e globulares foram identificadas (SINGH, 1996) na micrografia do pó de zinco. KARLSSON *et al.* (2018) utilizaram partículas esféricas de diferentes tamanhos. Além da morfologia, a pureza também é um fator a ser considerado. De acordo com VAN DER PAS e DREISINGER (1996) e DREHER *et al.* (2001), a presença de 0,7-1% de chumbo no pó de zinco, favorece a cinética de cementação do cobalto, evitando sua redissolução.

De forma geral, elevados consumos de pó de zinco são observados na cementação. Isto impacta os custos operacionais associados e o consumo de energia em plantas industriais. A dosagem do pó de zinco está intimamente relacionada com a composição da solução, podendo atingir valores entre 2-10g.L⁻¹ (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; DREHER *et al.*, 2001; NELSON *et al.*, 2000; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996; VAN DER PAS e DREISINGER, 1996). Como forma de reduzir seu consumo, alguns parâmetros foram estudados, como o excesso estequiométrico, a adição estagiada e a ativação prévia com diferentes tamanhos de partículas.

A diminuição no tamanho leva a um aumento na área superficial, o que favorece a reação (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015). Os autores avaliaram o efeito da granulometria do pó de zinco para a remoção do cobalto. Conforme esperado, a constante de velocidade aparente foi diretamente proporcional à área superficial do pó de zinco utilizado na cementação. FEIJÓ (2007) analisou granulometrias de -300+150µm a -45µm na remoção de cobalto, cádmio, cobre, níquel e chumbo. Os melhores resultados foram obtidos com a fração mais fina. Uma cinética mais lenta de remoção foi observada para o níquel e cobalto. Segundo BØCKMAN e ØSTVOLD (2000a), elevadas taxas de redissolução são observadas com partículas menores ($D_{Zn} < 36\mu m$) de pó de zinco, em particular na cementação do cobalto. Esse efeito pode ser minimizado com a utilização de pó de zinco mais grosseiro.

Além da diminuição no tamanho das partículas do pó de zinco, o retorno de parte do cimento ao reator para atuar como “semente” favorece a cinética de precipitação e auxilia na redução do consumo do pó de zinco (SINGH, 1996). Isso acontece pelo aumento na área superficial fornecida pela irregularidade/rugosidade causada pela presença dos produtos de cementação. A reatividade da superfície de zinco ativada é determinada pela capacidade da partícula de zinco sustentar um potencial negativo o suficiente para depositar o cobalto (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015).

Diversos autores estudaram além do uso na forma de pó, outras superfícies de zinco, como anéis, folhas, discos rotativos e sua influência na cementação do cádmio, cobre, cobalto e níquel (GROS *et al.*, 2011; AMIN *et al.*, 2007; DIB e MAKHLOUFI, 2007a,b; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a; MAKHLOUFI *et al.*, 1998). Nestes casos, o efeito da natureza física dos depósitos pode influenciar, de forma mais expressiva, a taxa de cementação (DIB e MAKHLOUFI, 2007a,b).

Segundo SAFARZADEH *et al.* (2009a) a utilização de diferentes superfícies de zinco favorece a seletividade na cementação. Estes mesmos autores (SAFARZADEH *et al.*, 2007b) observaram a impossibilidade da separação de níquel e cádmio com o pó de zinco. Sendo assim, uma placa de zinco foi utilizada na remoção do cádmio, enquanto o pó de zinco foi utilizado na remoção do níquel. As condições de tempo, temperatura e pH também foram modificadas para otimizar a cementação destes metais. De acordo com o fluxograma proposto, 98,95% do cádmio é removido com cerca de 3,1% de níquel. Em seguida, 99,98% do níquel é removido com pó de zinco em quantidade estequiométrica.

2.4. Cementação do Cádmio

O cádmio é um metal produzido principalmente como um subproduto da mineração, fundição e refino dos concentrados de sulfeto de zinco e também no processamento hidrometalúrgico de outros metais, como cobre e chumbo (SAFARZADEH *et al.*, 2007a). Segundo o U.S. GEOLOGICAL SURVEY (USGS, 2019), o cádmio e seus compostos são utilizados em ligas, revestimentos anticorrosivos, baterias de NiCd, pigmentos e estabilizadores de plásticos. A produção de baterias de NiCd é responsável pela maior parte do consumo global deste metal. As maiores refinarias estão presentes na China,

Coréia e Japão, com produção mundial de aproximadamente 25 mil toneladas em 2019. A reciclagem é uma forma indispensável de recuperação deste metal e redução do passivo ambiental associado à sua disposição.

Apesar de suas inúmeras aplicações, o cádmio é um metal tóxico, perigoso para o meio ambiente e especialmente para a saúde humana. A contaminação dos solos representa a principal preocupação, e pode ocorrer por precipitação deste metal. Na agricultura, a utilização de fertilizantes fosfatados é uma fonte direta de contaminação com cádmio (ROCHA, 2009). Para a saúde humana, o cádmio é classificado como cancerígeno podendo afetar os rins, o trato urinário, fígado e estômago. Em acúmulo no organismo, pode ser responsável pelo desenvolvimento de hipertensão, doenças cardíacas, enfisema, catarata, atrofia muscular, porosidade nos ossos e problemas neuropsicológicos (FERNANDES e MAINIER, 2014; LALOR, 2008). A Organização Mundial de Saúde considera tolerável uma ingestão mensal para o cádmio de $25\mu\text{g.kg}^{-1}$ de peso corporal, sendo 225mg.kg^{-1} a dose letal de cádmio em humanos (FISPQ, 2011; WHO, 2010). Dessa forma, é de suma importância a recuperação ou disposição adequada deste metal.

No processo de eletrorrecuperação, o cádmio não tem efeito significativo na perda de eficiência de corrente, porém quando codepositado, reduz a qualidade do depósito de zinco (MARTINS, 2013). Dessa forma, o cádmio deve ser removido em etapa anterior de purificação. Diversos autores se dedicaram ao estudo da cementação do cádmio (AMIN *et al.*, 2007; SAFARZADEH *et al.*, 2007b; YOUNESI *et al.*, 2006; AUROUSSEAU *et al.*, 2004; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; SHEN *et al.*, 2003; KU *et al.*, 2002; KARAVASTEVA, 1998; KARAVASTEVA, 1997). KARAVASTEVA (1997, 1998) avaliou o efeito de certos surfactantes na ausência e na presença de cobre durante a cementação do cádmio por partículas de zinco suspensas. Os efeitos do ultrassom e de certos surfactantes na cementação do cádmio foram avaliados por AUROUSSEAU *et al.* (2004) e TAHA e ABD EL-GHANI (2004), respectivamente. YOUNESI *et al.* (2006) determinaram os mecanismos cinéticos de cementação dos íons cádmio com pó de zinco a partir de soluções de sulfato. AMIN *et al.* (2007) estudaram a taxa de remoção dos íons cádmio de soluções diluídas por cementação com zinco utilizando um reator rotativo de leito fixo. A determinação das condições ótimas para a cementação do cádmio com pó de

zinco em meio sulfato também foi estudada por SAFARZADEH *et al.* (2007b). Um resumo dos resultados dos principais trabalhos é apresentado na Tabela II.4.

Observa-se que a cementação do cádmio foi estudada em uma ampla faixa de temperatura (15-84°C) e apresentou valores de energia de ativação entre 5-25kJ.mol⁻¹, tendo a difusão como a etapa controladora da reação. No circuito industrial, a temperatura comumente empregada é mais elevada, 70-90°C. Segundo SINGH (1996), nos primeiros 30min, a temperatura tem efeito positivo na taxa de cementação. Após este tempo, a redissolução do cádmio poderá ocorrer. Em sua grande maioria, os diversos autores que se dedicaram ao estudo da cementação do cádmio utilizaram soluções sintéticas para prever os mecanismos cinéticos (AMIN *et al.*, 2007; SAFARZADEH *et al.*, 2007b; YOUNESI *et al.*, 2006; AUROUSSEAU *et al.*, 2004; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; SHEN *et al.*, 2003; KU *et al.*, 2002; KARAVASTEVA, 1998; KARAVASTEVA, 1997). A concentração do cádmio nestas soluções é bem distinta e tem efeito na morfologia dos produtos de cementação. Segundo KU *et al.* (2002), em baixas concentrações iniciais do metal, os depósitos tendem a ser regulares e uniformes. Em concentrações mais altas, depósitos grosseiros e porosos são formados. No circuito industrial, a concentração de cádmio no eletrólito está relacionada com a composição do concentrado utilizado como matéria-prima, mas para a eletrólise esse valor deve ser inferior à 1mg.L⁻¹.

2.5. Cementação do Cobalto

O cobalto é um metal obtido como subproduto da mineração, em especial do processamento de níquel e cobre. O metal apresenta diversas aplicações industriais, como por exemplo, eletrodos de baterias recarregáveis, superligas, aditivos para ração animal, catalisadores para indústria química, dentre outras. A República Democrática do Congo (Congo-Kinshasa) é a principal fonte de mineração do cobalto, contribuindo com mais de 60% de toda a produção mundial. Em 2019, cerca de 140 mil toneladas foram produzidas (USGS, 2016, 2020).

No processo de eletrorrecuperação de zinco, a presença de cobalto pode acelerar a reação de evolução de hidrogênio pela redução da sobretensão (BOZHKOV *et al.*, 1992).

Das impurezas presentes no eletrólito industrial, como cádmio, cobre, níquel e chumbo, o cobalto é a impureza mais difícil de ser removida, envolvendo a utilização de ativadores e elevadas temperaturas. De forma geral, esses ativadores são compostos de antimônio, arsênio e cobre. A função do cobre é depositar como um precipitado dendrítico, aumentando a área superficial do pó de zinco, enquanto o antimônio, é responsável por interromper a formação da camada de hidróxido de zinco que se intensifica com a evolução de hidrogênio (NELSON *et al.*, 2000). De acordo com LEW (1994), os agentes de ativação otimizam a cementação do cobalto por estes e outros motivos, sendo eles:

- i. Controlam ou degradam a formação de qualquer filme de passivação ou sais na superfície do pó de zinco;
- ii. Aumentam a área de superfície catódica;
- iii. Aumentam a sobretensão de hidrogênio no zinco e em áreas enriquecidas em cobalto;
- iv. Formam compostos intermetálicos ou ligas que tenham sobretensão de hidrogênio mais elevada e menor sobretensão para a deposição do cobalto;
- v. Formam produtos de deposição estáveis que sejam resistentes à redissolução.

Na Figura 2.4 é apresentado o esquema das reações que ocorrem na superfície do pó de zinco ativado durante a remoção do cobalto. A eficiência da cementação está relacionada com a diminuição da evolução de hidrogênio e o aumento na deposição do cobalto.

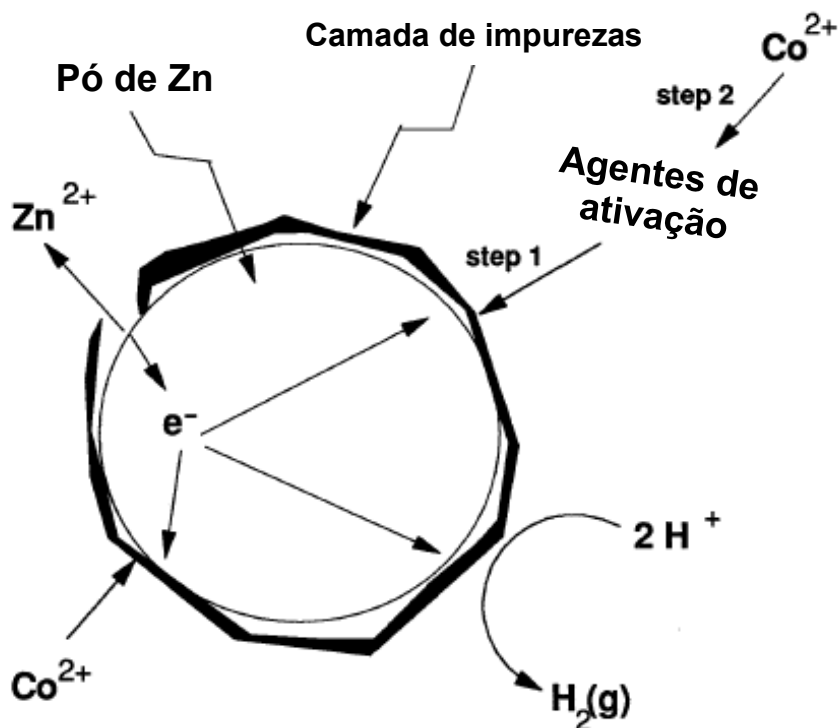


Figura 2.4: Diagrama esquemático das reações que ocorrem durante a cementação do cobalto com o pó de zinco, em destaque a presença de ativadores e a reação de evolução de hidrogênio (LEW, 1994).

Segundo DREHER *et al.* (2001), a taxa de remoção do cobalto depende inicialmente da quantidade do pó de zinco, devido à formação de sítios ativos na superfície pela ação adsorvente dos ativadores. Para aumentar o número de sítios ativos deve-se aumentar a quantidade ou a área superficial do pó de zinco. Isto leva então, ao aumento na taxa de remoção do cobalto. VAN DER PAS e DREISINGER (1996), com o intuito de aumentar a área superficial e formar um substrato preferencial, realizaram a cementação do cobre e antimônio com pó de zinco em uma solução livre de cobalto, originando um material identificado como pré-cimento. Segundo NELSON *et al.* (2000) a combinação entre o pré-cimento e o pó de zinco fresco melhoram a remoção do cobalto.

Nos processos industriais, a cementação do cobalto ocorre em elevadas temperaturas (70-90°C). Os valores de energia de ativação obtidos estão compreendidos entre 40-115kJ.mol⁻¹, indicando controle químico (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; DREHER *et al.*, 2001; VAN DER PAS e DREISINGER,

1996). Segundo KARLSSON *et al.* (2018), o pH ótimo para a remoção do cobalto é em torno de 4, pois a evolução de hidrogênio, a oxidação do zinco e a precipitação de hidróxidos e sais são menores. A redissolução é comumente observada com o aumento da temperatura e do tempo de reação. Após a etapa de purificação, a concentração do cobalto deve ser inferior a $0,3\text{mg.L}^{-1}$ para melhor desempenho na eletrorrecuperação. Na Tabela II.4, as condições experimentais e as principais observações obtidas pelos diversos autores na cementação do cádmio, cobalto, cobre e níquel são apresentadas.

A grande maioria dos trabalhos, com exceção da cementação do cobalto, foram realizados com a utilização de soluções mono ou bimetálicas, preparadas em laboratório, o que simplifica as condições e provavelmente não simula o que ocorre na prática industrial. Sendo assim, torna-se necessário um maior e mais aprofundado conhecimento sobre a cementação, como é feita industrialmente, na presença das outras impurezas e de elevadas concentrações de zinco e sulfato. A seletividade é um parâmetro pouco investigado e que merece atenção, pois apresenta impacto direto na redução do consumo do pó de zinco e no número de estágios envolvidos na purificação. Neste contexto, os parâmetros cinéticos são fortes aliados. Além disso, a obtenção de produtos de cementação cada vez mais puros, sem a necessidade de múltiplas etapas posteriores de tratamento pode contribuir para a melhoria dos processos produtivos, não apenas do ponto de vista econômico, mas também ambiental.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cádmio* com zinco.

Referência	Condições experimentais	Principais observações
KARAVASTEVA (1997) O efeito de certos surfactantes na cementação de cádmio por partículas de zinco suspensas.	Testes em batelada com solução sintética. Célula termostática com volume de 250mL, agitação 300min ⁻¹ , pó de Zn (-0,074 + 0,054mm), pH 4,5, temperatura 40-60°C, tempo 10min, [Cd ²⁺]: 0,375g.L ⁻¹ , [Zn ²⁺]: 3,269g.L ⁻¹ . Surfactantes Nonilfenol polietilenoglicol- D1 (0,01-0,03g.L ⁻¹), Ácido difenilmetano-4,4-disulfônico-D2 (0,01-0,03g.L ⁻¹), Polietilenoglicol-D3 (0,005-0,02g.L ⁻¹).	Energia de ativação: Sem surfactante: 20,1kJ.mol ⁻¹ , D1: 24,7kJ.mol ⁻¹ , D2: 20,3kJ.mol ⁻¹ , D3: 19,0kJ.mol ⁻¹ . Controle por difusão; Reação de 1° ordem. -D1: Depósitos com baixa porosidade; diminuição da taxa de cementação. -D2: Depósitos não compactos (dendritos); diminuição da taxa de cementação. -D3: Depósitos porosos; aumento da taxa de cementação.
KARAVASTEVA (1998) A influência do cobre no efeito de certos surfactantes durante a cementação de cádmio por partículas de zinco suspensas.	Testes em batelada com solução sintética. Célula termostática com volume de 250mL, agitação 300min ⁻¹ , pó de Zn (-0,074 + 0,054mm), pH 4,5, temperatura 50°C, tempo 10min, [Cd ²⁺]: 0,375g.L ⁻¹ , [Cu ²⁺]: 0,2g.L ⁻¹ . Surfactantes Nonilfenol polietilenoglicol- D1 (0,03g.L ⁻¹), Ácido difenilmetano-4,4-disulfônico-D2 (0,03g.L ⁻¹), Polietilenoglicol-D3 (0,02g.L ⁻¹).	-Controle por difusão; Reação de 1° ordem. -D1: Depósitos porosos; aumento da taxa de cementação. -D2: Depósitos não compactos (dendritos); diminuição da taxa de cementação. -D3: Formação de cristais aglomerados; diminuição da taxa de cementação. A adição de cobre contribui para a formação de depósitos mais grosseiros.
KU <i>et al.</i> (2002) Um estudo da remoção de cádmio a partir de soluções aquosas por cementação com zinco.	Testes em batelada com solução sintética. Reator de vidro com volume de 2L, agitação 600min ⁻¹ , pó de Zn (tamanho 45µm, pureza 99,9%, dosagem 1g.L ⁻¹), pH 4-5, temperatura 25-55°C, tempo 40-80min, [Cd ²⁺]: 0,025-0,2g.L ⁻¹ . OD<0,5mg.L ⁻¹ . Surfactantes ¹ SDS (5-160), ¹ CTAB (10), ¹ Triton X100 (10), ¹ EDTA (0-24,3).	-Energia de ativação: Sem surfactante: 20,1kJ.mol ⁻¹ , SDS: 10,9kJ.mol ⁻¹ . Controle por difusão; Reação de 1° ordem. -SDS: Ativação da superfície do pó de Zn; aumento da taxa de cementação. -CTAB: Depósitos com baixa porosidade; diminuição da taxa de cementação. -Triton X-100: Formação de dendritos; diminuição da taxa de cementação. -EDTA: Formação do quelato Cd-EDTA; diminuição da taxa de cementação.

¹ Concentração em µM, ²Concentração em mol.L⁻¹, OD refere-se a concentração de oxigênio dissolvido, SDS: dodecil sulfato de sódio, CTAB: brometo de cetrimônio, EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cádmio* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
AUROUSSEAU <i>et al.</i> (2004) Efeitos do ultrassom na cementação eletroquímica do cádmio por pó de zinco.	Testes em batelada com solução sintética. Reator encamisado com aplicação de campo ultrassônico, potência térmica 83W (ultrassom), rotação 1150min ⁻¹ (turbina Rushton), pó de Zn (massa 0,153g, pureza 99,99%, tamanho 50-63µm), excesso molar 1:5, pH 5,7-6,0, temperatura 15-60°C, tempo 60min, [Cd ²⁺]: 0,1-2,0g.L ⁻¹ , [Zn ²⁺]: 0-5,0g.L ⁻¹ .	-Aumento da taxa de reação com o aumento da potência ultrassônica (50-120W). Maior taxa cinética em comparação com a turbina Rushton. -Aumento da taxa de reação com o aumento da temperatura (15-45°C) e da concentração inicial de cádmio. Aumento da concentração inicial de zinco não tem efeito cinético.
TAHA e ABD EL-GHANI (2004) Efeito de surfactantes na cementação do cádmio.	Testes em batelada com solução sintética. Reator agitado com folha de Zn cilíndrica estacionária e reator cilíndrico de Zn rotativo, cilindro de Zn (pureza > 99,99%), rotação 125-625min ⁻¹ , pH 5,2, temperatura 25-40°C, tempo 70min, [Cd ²⁺]: 0,035-0,35g.L ⁻¹ , surfactantes ² SDS: 10 ⁻³ , ² Triton X-100: 10 ⁻³ e ² CTAB: 10 ⁻³ .	-Energia de ativação: Sem surfactante: 15,3 ± 2,0kJ.mol ⁻¹ , SDS: 13,9 ± 4,9kJ.mol ⁻¹ , Triton X-100: 22,9 ± 3,3kJ.mol ⁻¹ , CTAB: 24,9 ± 3,7kJ.mol ⁻¹ . -Controle por difusão; Reação de 1º ordem. -Aumento da taxa de cementação com o aumento da concentração inicial de cádmio, da agitação, da temperatura e da presença de SDS. Triton X-100 e CTAB: Diminuição da taxa de cementação. - Maior taxa de cementação no reator cilíndrico rotativo.
YOUNESI <i>et al.</i> (2006) Mecanismos cinéticos da cementação dos íons cádmio por pó de zinco a partir de soluções de sulfato.	Testes em batelada com solução sintética. Agitação 600min ⁻¹ , pó de Zn (pureza>99,5%, -170+325mesh), pH 5,2-6,1, temperatura 20-84°C, tempo 15min, OD 1,6-2,3mg.L ⁻¹ , relação estequiométrica Zn-Cd, 5:1. [Cd ²⁺]: 0,1-7,5g.L ⁻¹ , [Zn ²⁺]: 45,8g.L ⁻¹ .	-Energia de ativação: [Cd ²⁺]: 0,25g.L ⁻¹ , 5,8-10,3kJ.mol ⁻¹ . [Cd ²⁺]: 1,05g.L ⁻¹ , 12,6-22,1kJ.mol ⁻¹ . -Redissolução e reoxidação do cádmio não foi observada. -[Cd ²⁺] < 0,5g.L ⁻¹ : Controle por difusão na fase aquosa. -[Cd ²⁺] > 1g.L ⁻¹ : Controle por difusão no sólido. -[Cd ²⁺]: 0,5-1g.L ⁻¹ : Mudança do mecanismo cinético.

¹ Concentração em µM, ²Concentração em mol.L⁻¹, OD refere-se a concentração de oxigênio dissolvido, SDS: dodecil sulfato de sódio, CTAB: brometo de cetrimônio, EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cádmio* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
AMIN <i>et al.</i> (2007)	Testes em batelada com solução sintética. Agitação 100-500 min ⁻¹ , Anéis Raschig-Zn (diâmetros: 0,4; 0,9; 1,6cm), pH 5,2, temperatura 25-50°C, tempo 60min, [Cd ²⁺]: 0,1; 0,25; 0,5g.L ⁻¹ .	-Energia de ativação: 16,7kJ.mol ⁻¹ . -Controle por difusão; Reação de 1° ordem. -Aumento da taxa de cementação com o aumento da agitação. -Diminuição da taxa de cementação com o aumento da concentração inicial de cádmio e do diâmetro dos anéis. -Elevado grau de remoção de cádmio no reator rotativo com anéis de zinco.
SAFARZADEH <i>et al.</i> (2007b)	Testes em batelada com solução sintética. Reator com agitação, pó de Zn (massa 500g, pureza 99,7%, 100-170mesh); excesso molar de 1,0; 1,2; 1,5 referente a estequiometria da reação, solução sintética mista. Aplicação do Método Taguchi, temperatura 25-45°C, tempo 4-12min, [Cd ²⁺]: 17,23g.L ⁻¹ , [Ni ²⁺]: 45,80g.L ⁻¹ , [Zn ²⁺]: 48,30g.L ⁻¹ .	-Controle por reação química. -Quantidade de pó de Zn: parâmetro mais eficaz para a cementação máxima do cádmio e mínima do níquel. -Aumento da temperatura diminui a taxa de cementação; redissolução do cádmio cementado. -Melhores condições de operação: quantidade de pó de Zn 1,5x a estequiométrica, tempo 4min, temperatura 25°C.
SAFARZADEH <i>et al.</i> (2009a)	Teste em batelada com solução industrial. Reator (2L) com agitação 20min ⁻¹ , pó de Zn (d ₈₀ : 195µm, pureza 99,98%, excesso estequiométrico 0,5; 1,0; 1,2; 1,5). <i>Cementação do cádmio</i> : tempo 15, 30, 60, 120, 180 e 240min, temperatura 25, 35, 45°C, pH 1,5; 2,5; 3,5; 4,5 e área da placa de Zn 80, 100, 120cm ² .L ⁻¹ . <i>Cementação do níquel</i> : tempo 30min, temperatura 60, 70, 80, 90°C, excesso estequiométrico do pó de Zn 0,5x, 1x, 1,2x, 1,5x.	-Cementação do cádmio: Completa remoção em temperatura ambiente (25°C) em 180min, pH 2,5. Esponja de cádmio com pureza de 98,95%. -Cementação do níquel: 80°C, 15min, pH 3,9-4,1. A adição do pó de zinco obedeceu a estequiometria da reação. Esponja de níquel com pureza de 98,75%.

¹ Concentração em µM, ²Concentração em mol.L⁻¹, OD refere-se a concentração de oxigênio dissolvido, SDS: dodecil sulfato de sódio, CTAB: brometo de cetrimônio, EDTA: ácido etilenodiamino tetra-acético.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cobalto* com zinco.

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>SINGH (1996)</p> <p>Inovação tecnológica no processo de purificação de eletrólito de zinco de uma planta hidrometalúrgica de zinco através da redução no consumo do pó de zinco.</p>	<p>Condições da planta industrial Debari Zinc Smelter com 3 estágios de purificação.</p> <p>1º estágio: A solução é aquecida 82-85°C, adição de CuSO₄ para manter os níveis de Cu 150-200mg.L⁻¹, tartarato de antimônio e potássio é adicionado (Co:Sb, 1:1), 2,5-3,0g.L⁻¹ pó de zinco. O Co é reduzido de 10mg.L⁻¹ para 2mg.L⁻¹. Filtração.</p> <p>2º estágio: 100mg.L⁻¹ de Cu é adicionado e 1g.L⁻¹ pó de zinco. Filtração. 1mg.L⁻¹ Co, 2mg.L⁻¹ Cd e traços de Cu.</p> <p>3º estágio: 1g.L⁻¹ pó de zinco.</p> <p>Solução final: < 0,5mg.L⁻¹ Co, < 0,3mg.L⁻¹ Ni, < 1,0mg.L⁻¹ Cd.</p> <p>Trabalho experimental: 3 reatores, agitação 1000min⁻¹, composição do eletrólito 125g.L⁻¹ Zn, 600-630mg.L⁻¹ Cd, 115 mg.L⁻¹ Cu, 5,0mg.L⁻¹ Ni, 12mg.L⁻¹ Co, pH 5,1-5,2.</p> <p>Remoção de Cd: 30% de excesso estequiométrico do pó de zinco, 70°C, 30min, pH 4,5-5,0.</p> <p>Remoção de Co: 2 estágios, 2-4g.L⁻¹ pó de zinco, 90min, 82-92°C.</p>	<p>-Proposta de novo fluxograma industrial.</p> <p>-Retorno do cimento do 2º estágio para redução no consumo do pó de zinco, melhor remoção de cobalto e níquel.</p> <p>-Com o aumento no tempo de retenção, ocorre a redissolução do Cd em elevadas temperaturas.</p> <p>-A remoção do cobalto é mais eficiente com a mistura de pó de zinco fresco e o cimento do 2º estágio.</p>
<p>VAN DER PAS e DREISINGER (1996)</p> <p>Um estudo fundamental da cementação de cobalto com pó de zinco na presença de cobre e antimônio como ativadores.</p>	<p>Teste em batelada com utilização do eletrólito industrial de sulfato de zinco, 155g.L⁻¹. Adição de Co, Cu e Sb nas concentrações 30ppm, 30ppm e 1,5ppm, respectivamente. Pó de zinco (-140+200mesh, com 1% de Pb, dosagem 4g.L⁻¹), 3L de eletrólito, agitação 830min⁻¹, temperatura 73±1°C, pH 4,0, tempo 120min. Ativação do pó de zinco com Sb e Cu (pré-cimento). Ensaio eletroquímico para a cementação do Co.</p>	<p>-A adição de Co e Sb aumentou a taxa de cementação do Co.</p> <p>-Superfície lisa do pó de zinco antes da cementação. Após a cementação, vários pequenos nódulos.</p>

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cobalto* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>RAGHAVAN <i>et al.</i> (1999)</p> <p>Modificação na técnica de purificação da solução de sulfato de zinco para obter níveis baixos de cobalto para o processo de eletrorrecuperação de zinco.</p>	<p>Teste com solução industrial, 80-180mg.L⁻¹ Cu, 300-450mg.L⁻¹ Cd, 4-8mg.L⁻¹ Co, 4-8mg.L⁻¹ Ni, 5-12mg.L⁻¹ Tl, 5-12mg.L⁻¹ As. [Cu²⁺]: 25, 65, 105, 165mg.L⁻¹, pó de zinco (75µm, 99,8%) com dosagem de 2,5; 3 e 3,5mg.L⁻¹, tempo 270min, pH 4,5, temperatura 80-85°C, 1mg.L⁻¹ Sb, 100mg.L⁻¹ Cu.</p>	<p>- pH >5: formação de sulfatos básicos de zinco. -pH < 4: maior consumo do pó de zinco. -[Co] < 0,1mg.L⁻¹: 25mg.L⁻¹ Cu com 2,5g.L⁻¹ pó de zinco, 2,5h; 60 e 105mg.L⁻¹ Cu com 3g.L⁻¹ pó de zinco, 180mg.L⁻¹ Cu com 3,5g.L⁻¹ pó de zinco. -Melhores condições: pH 4,5-4,8, temperatura 85°C, dosagem de pó de zinco 3,0-3,5g.L⁻¹, tempo de reação 3,5h e antimônio 1mg.L⁻¹.</p>
<p>BOCKMAN e OSTVOLD (2000a)</p> <p>Produtos formados durante a cementação do cobalto em eletrólito de sulfato de zinco.</p>	<p>Testes em batelada com solução sintética. Reator com disco rotativo de zinco (r: 2,5cm moldado em epóxi, polido, pré-aquecido; 400mm⁻¹) e pó de zinco (granulometria <36µm, 112 µm < d < 147µm, >250µm; dosagem 0,7g.L⁻¹), agitação 150mm⁻¹. Soluções de 0,5M ZnSO₄ ou 0,5M K₂SO₄ para a cementação do cobalto, pH 4,0, volume de solução 400mL, temperatura 71-73°C, tempo 20min. Adição de íons cobre (150mg.L⁻¹) e cobalto (30mg.L⁻¹) e tartarato de antimônio (0, 4, 7, 12mg.L⁻¹).</p>	<p>-Redissolução do cobalto após 30min com pó de zinco (<36µm). Em partículas maiores, a redissolução não acontece. -A taxa de redissolução do cobre é menor que a de cobalto. -A formação de ligas de Co. Uma parte do cobalto removido se mostrou como sal básico de cobalto.</p>
<p>BOCKMAN e OSTVOLD (2000b)</p> <p>A influência do tartarato na cementação do cobalto em disco rotativo de zinco em sulfato de zinco.</p>	<p>Testes em batelada com solução sintética. Reator com disco rotativo de zinco (r: 2,5cm moldado em epóxi, polido, pré-aquecido; 400mm⁻¹) em 0,5M ZnSO₄, pH 4,4-4,75, volume de solução 400mL, temperatura 73-74°C, tempo 20min, [Co²⁺]: 10mg.L⁻¹, [Cu²⁺]: 200mg.L⁻¹, [Sb³⁺]: 3, 70 e 230mg.L⁻¹ (tartarato de antimônio e potássio), [Cd²⁺]: 200mg.L⁻¹.</p>	<p>-As taxas de cementação de Cu²⁺, Sb³⁺, Cd²⁺ são reduzidas pela adição de tartarato, mas o impacto é menor na cementação de Co²⁺. -Máxima remoção de Co entre 5-10mg.L⁻¹ de Sb³⁺. -Elevadas concentrações de tartarato de antimônio e potássio reduzem a taxa de cementação do cobalto.</p>

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cobalto* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
DREHER <i>et al.</i> (2001) A cinética de remoção do cobalto por cementação a partir de eletrólito industrial de zinco na presença de aditivos Cu, Cd, Pb, Sb e Sn.	Teste em batelada com solução industrial, volume de solução 1L, agitação 1000min ⁻¹ , pH 4,0, tempo 2h, pó de zinco (50-75µm, ASE 1,74m ² .g ⁻¹ , 0,7-1% Pb, dosagem 5g.L ⁻¹), temperatura 85, 90, 95°C. Foram adicionados ao eletrólito industrial algumas combinações, como: Cu e Sb; Cu, Cd, Sb; Cu, Cd, Pb, Sb; Cu, Cd, Sn. [Co ²⁺]: 30mg.L ⁻¹ , [Sb ³⁺]: 2mg.L ⁻¹ .	-Melhores temperaturas 85, 90 e 95°C dependendo da combinação de aditivos. Aumento da evolução de hidrogênio com o aumento da temperatura (>90°C). -A dissolução do pó de zinco aumentou substancialmente em 95°C. -Condições ótimas para remoção do cobalto: 15mg.L ⁻¹ Cu, 10mg.L ⁻¹ Cd, 2mg.L ⁻¹ Sb em 85°C (dissolução do pó de Zn: <10%). -Energia de ativação para remoção do cobalto: 51kJ.mol ⁻¹ . Controle químico.
BOYANOV <i>et al.</i> (2004) Purificação de soluções de sulfato de zinco de cobalto e níquel por cementação ativada.	Teste em batelada com solução industrial 145-169g.L ⁻¹ Zn, 0,117- 0,600mg.L ⁻¹ Cu, 4-24mg.L ⁻¹ Cd, 2,6-10mg.L ⁻¹ Co, 0,60-1,4mg.L ⁻¹ Ni, 0,009-0,05mg.L ⁻¹ Sb, 0,025-0,06mg.L ⁻¹ Ge. pH 4,8-5,2, pó de zinco (tamanho médio das partículas 31µm: +0,06mm- 2,2%, -0,06mm- 98,2%, excessos estequiométricos 1000%, 1500% e 1800%, adicionado em três porções iguais nos 15 primeiros minutos), volume de solução 1dm ³ , [Cu ²⁺]: 100, 150, 200mg.L ⁻¹ , tempo 0-180min, temperatura 75, 80, 85°C, Sb/Co 1:1, [Co ²⁺]: 4,25mg.L ⁻¹ , [Ni ²⁺]: 1,40mg.L ⁻¹ , [Sb ³⁺]: 4,25mg.L ⁻¹ .	-Máxima remoção de cobalto entre 75- 90min, após ocorre redissolução do cobalto. -Melhores condições para cementação do níquel: 80-85°C, tempo 60-75 min. -Melhores resultados para cementação de cobalto e níquel: 1500% excesso de pó de zinco e 80°C. -Quanto maior a adição de cobre, maior a remoção de cobalto e níquel (150-200mg.L ⁻¹). - Sb/Co: 0,5:1 e 2:1.
ZENG <i>et al.</i> (2006) O efeito dos íons cádmio na remoção de cobalto a partir de solução de sulfato de zinco.	Teste em batelada com solução sintética, 140g.L ⁻¹ Zn, 3g.L ⁻¹ Co, 0-400mg.L ⁻¹ Cu, 0-800mg.L ⁻¹ Cd, agitação 1000min ⁻¹ , pH 4, temperatura 50, 60, 70, 80, 90°C, pó de zinco (D _{Zn} 53-63µm), tempo 60-80min.	-Adição de 400mg.L ⁻¹ de Cd ²⁺ foi a melhor condição para a remoção de Co, com eficiência de remoção de 80%. O aumento da temperatura favoreceu a remoção do cobalto, sendo as remoções de 14,1% (50°C) e 80,1% (90°C). -A presença de cobre não teve efeito na remoção do cobalto. -Formação das ligas Zn-Co e Zn-Cd aumentam a remoção do cobalto, enquanto as ligas Zn-Cu e Cu-Cd prejudicam a remoção do cobalto.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cobalto* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>YANG <i>et al.</i> (2006)</p> <p>Mecanismo de remoção do cobalto a partir de soluções de sulfato de zinco na presença de cádmio.</p>	<p>Teste em batelada com solução sintética. Reator com volume de 1L, agitação 1000min⁻¹, pH 4, temperatura 50, 60, 70, 80, 90°C, pó de zinco (D: 53-63µm, dosagem estequiométrica), tempo 0, 20, 40, 60, 80, 100 e 120min, [Zn²⁺]: 140g.L⁻¹, [Cd²⁺]: 0, 20, 100, 200, 300, 350, 400, 600, 800mg.L⁻¹, [Cu²⁺]: 0, 20, 40, 80, 100, 150, 200, 300, 400mg.L⁻¹.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -A remoção de cobalto aumenta com a concentração do cádmio (400mg.L⁻¹). -O aumento da temperatura (90°C) favorece a remoção de cobalto. -Tempo: 60-80min, após ocorre redissolução. - O cobre na solução inibe a remoção do cobalto. -Na ausência dos ativadores, grandes quantidades de sulfatos básicos de zinco são formadas ao redor do zinco. -A formação da liga Zn-Cd melhora a remoção do cobalto, enquanto as ligas Zn-Cu e Cu-Cd são consideradas prejudiciais para a remoção do cobalto.
<p>KRAUSE e SANDENBERGH (2015)</p> <p>Otimização da remoção de cobalto a partir de soluções aquosas de sulfato de zinco da lixiviação para a eletrorrecuperação de zinco.</p>	<p>Teste em batelada e duplicata com solução industrial. Ativador: 24g.L⁻¹ de arsênio (adicionado seguindo a estequiometria da reação), pó de zinco (106, 212, 300 e 500µm, excesso estequiométrico 7,5x, dosagem 8,2g.L⁻¹). Precipitado de cobalto foi utilizado como semente. Reator (5L), temperatura 50, 60, 70 e 80°C, tempo 120min. Concentrações das sementes de Co: 10, 20, 30, 40, 60g.L⁻¹e pó de zinco (1; 2; 3,1g.L⁻¹).</p>	<ul style="list-style-type: none"> -O aumento na temperatura 50 a 80°C favoreceu a remoção do cobalto. Dois regimes foram observados. Energia de ativação: 43,4kJ.mol⁻¹. -Precipitação do cobalto foi mais rápida com pó de zinco mais fino. -A taxa de cementação do cobalto aumentou com a adição de sementes. Área superficial das sementes de Co: 8,34m².g⁻¹.Utilização de pó de zinco fino e adição de sementes de Co possibilitam a redução no consumo do pó de zinco.
<p>KARLSSON <i>et al.</i> (2018)</p> <p>Investigação da cinética e morfologia dos produtos de cementação formados durante a purificação de eletrólito sintético de sulfato de zinco.</p>	<p>Teste em batelada com solução sintética, 65g.L⁻¹ Zn²⁺, 100mg.L⁻¹ Co²⁺, 100mg.L⁻¹ Cu²⁺. Pó de zinco (325mesh, 99,9%, dosagem 2g.L⁻¹), pH 2, 3 e 4, 75mL de eletrólito, tempo 120min, alíquotas 5, 10, 30, 60, 90 e 120min, temperatura 20, 40, 50, 60, 70°C, [Zn²⁺]: 0, 33, 65, 131g.L⁻¹.</p>	<ul style="list-style-type: none"> -O aumento da temperatura favorece a cinética de remoção do cobalto. Controle químico, energia de ativação: 45kJ.mol⁻¹. -pH >4: formação de Zn(OH)₂ e ZnSO₄ (filme passivador). - A presença de íons Zn²⁺ inibiu a cementação do cobalto. - Efeito sinérgico de Sb e Cu na remoção do cobalto.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *cobre* com zinco.

Referência	Condições experimentais	Principais observações
KARAVASTEVA (1996) O efeito de certos surfactantes na cementação de cobre por partículas de zinco suspensas.	Teste em batelada com solução sintética, agitação 300min^{-1} , temperatura 50 e 60°C , pó de zinco $-0,074+0,054\mu\text{m}$, $[\text{Cu}^{2+}]$: 3mmol , $[\text{Zn}^{2+}]$: 50mmol . Surfactantes Nonilfenol polietilenoglicol- D1 ($0,01-0,03\text{g.L}^{-1}$), Ácido difenilmetano-4,4-disulfônico-D2 ($0,01-0,03\text{g.L}^{-1}$), Polietilenoglicol-D3 ($0,005-0,015\text{g.L}^{-1}$).	-A reação cinética não foi de 1ª ordem. -D1 aumentou a deposição de cobre, enquanto D2 e D3 inibiram. -Depósito dendrítico com certa porosidade. -O efeito de D1, D2, D3 diminuiu com a diminuição na concentração.
KARAVASTEVA (2005) Cinética e morfologia do depósito na cementação de cobre em zinco, ferro e alumínio.	Teste em batelada com solução sintética, temperatura 60°C , agitação 300min^{-1} , $0,66\text{g}$ pó de Zn, $0,56\text{g}$ Fe e $0,27\text{g}$ Al, $100-150\mu\text{m}$, $[\text{Cu}^{2+}]$: 200mg.L^{-1} , pH 1, borbulhou nitrogênio, cada agente de cementação foi lavado com ácido para remover óxidos.	-Cinética de 1º ordem. Cementação mais rápida em zinco (porém elevado consumo de pó de Zn). -Depósito de cobre no ferro: camada completamente uniforme, de cristalitos finos ($< 1\mu\text{m}$). -Depósito de cobre no zinco: dendrítico com alta porosidade. -Depósito de cobre no alumínio: camada incompleta com cristalitos de $1-4\mu\text{m}$.
DEMIRKIRAN <i>et al.</i> (2007) O estudo cinético da cementação do cobre com zinco em soluções aquosas.	Teste em batelada com solução sintética, $[\text{Cu}^{2+}]$: $0,01$; $0,025$; $0,05$ e $0,1\text{mol.L}^{-1}$, temperatura 308K , 313K , 318K , 323K , 328K , agitação 200 , 300 , 400 e 500min^{-1} , pH 1; 2; 3; 4,5; $[\text{Zn}^{2+}]$ $0,01$; $0,025$; $0,05$ e $0,1\text{mol.L}^{-1}$.	-Cinética de 1ª ordem. -Energia de ativação: $12,7\text{kcal.mol}^{-1}$. -A taxa de reação aumentou com a concentração inicial de cobre, a agitação e a temperatura.
GROS <i>et al.</i> (2011) Cementação do cobre em zinco e ferro. Parte 1: Resultados em disco rotativo.	Estudo eletroquímico. <i>Rotating disc electrode</i> (RDE). Zinco e ferro simultaneamente na célula para cementar cobre. Influência da temperatura ($10-50^{\circ}\text{C}$), $[\text{Cu}^{2+}]$: 250ppm , pH 2,5, agitação 1500min^{-1} .	-Energia de ativação: $14,9\text{kJ.mol}^{-1}$ para a cementação do cobre em zinco.

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *níquel* com zinco.

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>MAKHLOUFI <i>et al.</i> (1998)</p> <p>Cementação dos íons Ni²⁺ a partir de soluções ácidas de sulfato em disco rotativo de zinco.</p>	<p>Teste em batelada com solução sintética. Voltametria cíclica e eletroquímica. Composição do eletrólito 220g.dm⁻³ ZnSO₄, 15,4g.dm⁻³ MnSO₄, 130g.dm⁻³ H₂SO₄ (pH: 0,2). Ni foi adicionado ao eletrólito, volume de solução 100cm³. Disco rotativo de Zn (99,998%) e 0,2cm².</p>	<p>-A cementação de Co e Ni é mais complexa, envolve elevadas temperaturas e ativadores.</p> <p>-Cinética de cementação: 1^a ordem.</p> <p>-O aumento da temperatura favorece a cementação do Ni.</p> <p>-Controle por difusão (24kJ.mol⁻¹).</p> <p>-Aumento na área da superfície devido à corrosão do zinco é observado desde o início da cementação e aparece como fator favorável para melhorar o processo de cementação.</p> <p>-Porém com o passar do tempo, a corrosão do zinco e a evolução de hidrogênio limitam o processo de cementação. Essa limitação depende [Ni²⁺]_i no eletrólito.</p>
<p>KARAVASTEVA (1999)</p> <p>O efeito de certos surfactantes na cementação de níquel a partir de soluções de sulfato de zinco por partículas de zinco suspensas na presença de cobre.</p>	<p>Teste em batelada com solução sintética. Reator (250mL), agitação 300min⁻¹, borbulhou N₂, temperatura 65-85°C, pó de Zn (0,074-0,054mm). 180mg.L⁻¹ Ni²⁺, 200mg.L⁻¹ Cu²⁺ (pH: 4,5). D1: 30mg.L⁻¹, D2: 30mg.L⁻¹, D3: 15mg.L⁻¹. Pó de Zn foi tratado com H₂SO₄ para remover óxidos. D1: Nonilfenol polietilenoglicol; D2: Ácido difenilmetano-4,4-disulfônico; D3: Polietilenoglicol. Solução sintética.</p>	<p>-Cementação do Ni ocorre 80-90°C e a presença de Cu em solução melhora o processo. Os surfactantes utilizados na eletrorrecuperação do Zn para aumentar a eficiência de corrente e melhorar a qualidade do catodo de Zn afetam a cinética e a estrutura do metal depositado.</p> <p>-A evolução de hidrogênio aumentou com a temperatura.</p> <p>-Cinética de reação: 1^a ordem (2 estágios- inicial: níquel começa a cementar, 2^o: aumento da evolução de hidrogênio com a cementação).</p> <p>-D1 e D3 inibem a cementação do Ni. D2 não tem efeito.</p> <p>-Aumento da temperatura favorece a cementação do Ni.</p> <p>-O tamanho dos cristalitos e a porosidade dos depósitos aumentam com a temperatura.</p>

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *níquel* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>DIB e MAKHLOUFI (2006)</p> <p>Correlação da transferência de massa da remoção simultânea por cementação de níquel e cobalto a partir de solução industrial contendo cobre. Parte II: Pó de zinco.</p>	<p>Teste em batelada com solução industrial. 160g.L⁻¹Zn, 200mg.L⁻¹Cu, 10mg.L⁻¹ Co, 1,5mg.L⁻¹ Ni, 0,5mg.L⁻¹ Sb. Reator (1L), pó de zinco (Dmédio: 0,7mm), pH 2,5, temperatura 60-85°C.</p>	<p>-Redissolução do Co cementado (após 50-60min), íons Cu sobre o depósito de Co, formação de um par galvânico, micropilhas (Ni e Cu mais nobres que Co). Isso, portanto, reduz a cementação do Co.</p> <p>-Observa-se que a cinética da taxa de cementação simultânea de níquel e cobalto é independente da quantidade de pó de zinco.</p> <p>-A concentração de íons de zinco desempenha um papel importante na cementação de cobalto e desprezível na cementação de níquel. Isso pressupõe que a solução de sulfato de zinco influencia negativamente a cementação do cobalto e ocorre provavelmente através da adsorção de íons Zn²⁺ na superfície do pó de zinco, tornando-o efetivamente passivo. Temperatura 85°C, [Cu²⁺]: 200mg.L⁻¹.</p>
<p>DIB e MAKHLOUFI (2007b)</p> <p>Correlação da transferência de massa da remoção simultânea por cementação de níquel e cobalto a partir de solução industrial contendo cobre. Parte I: Em disco rotativo de eletrodo de zinco.</p>	<p>Teste em batelada com solução industrial. 160g.L⁻¹ Zn, 200mg.L⁻¹ Cu, 10mg.L⁻¹ Co, 1,5mg.L⁻¹ Ni, 0,5mg.L⁻¹ Sb, pH 2,5. Volume de solução 200mL, temperatura 60-85°C, disco rotativo de Zn (0,2cm²).</p>	<p>-A presença de Cu na solução é necessária para a cementação de Co e Ni.</p> <p>-A evolução de hidrogênio causa a precipitação dos sulfatos básicos de zinco na superfície do eletrodo e isso leva a formação de depósitos compactos que inibem a taxa de cementação.</p> <p>-O aumento da temperatura melhora a cementação do Co e em menor extensão o Ni.</p> <p>-Energia de ativação 24kJ.mol⁻¹ Ni (controle por difusão) e energia de ativação 60kJ.mol⁻¹ Co (controle químico).</p>

Tabela II.4: Resumo das condições utilizadas em pesquisas relacionadas a cementação do *níquel* com zinco (Continuação).

Referência	Condições experimentais	Principais observações
<p>DIB e MAKHLOUFI (2007a)</p> <p>Correlação da transferência de massa da remoção de níquel por cementação em disco de zinco rotativo em soluções industriais de sulfato de zinco.</p>	<p>Teste em batelada com solução sintética. Disco rotativo de Zn (0,2cm²), pH 2,5, 220mg.dm⁻³. Volume de solução 100cm³, tempo 120min. [Ni²⁺]: 30, 90 e 280mg.dm⁻³. Agitação (0, 100, 500, 1000, 2000, 3000min⁻¹), temperatura 22, 37 e 45°C.</p>	<p>-O aumento da taxa de cementação pode resultar em alterações na estrutura do depósito, gerando aumento na área de superfície ou pela presença de turbulências associadas ao aumento da rugosidade do depósito. Menor taxa de cementação pode ocorrer por bloqueio pelo depósito ou redissolução do depósito pela evolução de hidrogênio.</p> <p>-Reação de 1^a ordem. Aumento da agitação melhora a remoção de Ni.</p> <p>-O aumento na difusividade com a temperatura, também aumenta o coeficiente de transferência de massa e a taxa de cementação. Energia de ativação de 24kJ.mol⁻¹.</p> <p>-O depósito parece ser muito poroso, mostrando “furos” de corrosão do zinco. O aumento da taxa de cementação de Ni deve-se fortemente a alterações morfológicas do depósito.</p> <p>-Aumento na área de superfície reativa, presença de turbulências, aumentam a rugosidade do depósito.</p>

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Materiais

3.1.1. Pó de Zinco

Amostras de pó de zinco foram fornecidas pela Nexa Resources, unidade Juiz de Fora. O material foi coletado e armazenado em recipiente lacrado, com o intuito de minimizar alterações de natureza física ou química na composição. Em um primeiro momento, as etapas de homogeneização e quarteamento foram realizadas para garantir a representatividade da amostra. Devido à grande quantidade de finos, o pó de zinco foi peneirado à úmido, na malha de 0,053mm (270mesh Tyler). O material passante e retido foi seco em estufa em 50°C, pesado, peneirado por 30min e separado nos diferentes tamanhos de partículas, sendo eles, 0,250mm (60mesh Tyler), 0,125mm (115mesh Tyler), 0,074mm (200mesh Tyler) e 0,053mm (270mesh Tyler). Cerca de 40,8% do pó de zinco ficou retido na malha 0,125mm e aproximadamente 86% do material acima do tamanho 0,074mm.

A pureza do pó de zinco industrial utilizado nos experimentos foi superior à 99,995% (e.g., SHG - *Special high grade*). As condições de temperatura, pressão (atomização, linha, recalque), potência do forno e tempo de fusão adotadas durante o processo de produção do pó de zinco, que ocorre por atomização, definem a sua morfologia (FILHO, 2007; YANG e LIN, 2002). Formas alongadas e diferentes tamanhos de partículas foram identificados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (Figura 3.1).

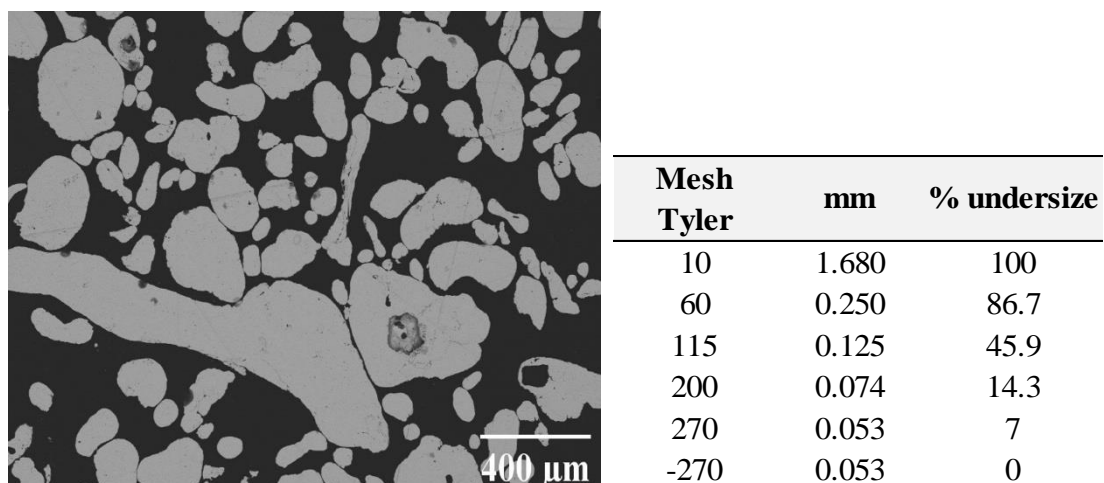


Figura 3.1: Imagem de elétrons secundários/microscopia eletrônica de varredura (*secondary electrons-SE/MEV*) e distribuição do tamanho de partícula do pó de zinco utilizado nos ensaios de cementação.

3.1.2. Eletrólito Industrial

O eletrólito industrial foi coletado na Nexa Resources, unidade Juiz de Fora, e a composição química determinada por ICP-OES, pode ser vista na Tabela III.1. As condições da análise estão descritas no ANEXO A (p. 136). A concentração elevada de zinco, $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$, é típica de eletrólitos industriais. Dentre as demais impurezas, o cádmio destaca-se pela elevada concentração, correspondendo à valores entre $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}$. O cobre está presente em concentração na faixa de $43\text{-}48\text{mg.L}^{-1}$. As concentrações de cobalto e chumbo encontram-se na faixa de $6\text{-}11\text{mg.L}^{-1}$, enquanto a de níquel está entre $4\text{-}6\text{mg.L}^{-1}$.

3.1.3. Resíduo Industrial obtido após a Purificação do Eletrólito de Zinco

O resíduo industrial obtido após a etapa de purificação com pó de zinco foi recolhido na unidade da Nexa Resources, em Juiz de Fora. O mesmo foi embalado à vácuo e armazenado sob refrigeração. Em seguida, o material foi colocado no liofilizador (Liobras, modelo L101, São Carlos-SP, Brasil) para garantir a remoção da umidade presente na amostra.

Tabela III.1: Composição química (mg.L⁻¹) por ICP-OES do eletrólito industrial.

Elemento	Composição	Elemento	Composição
Zn	150-160 ^a	Pb	6-9
Cd	640-740	Ni	4-6
Cu	43-48	Fe	< 1
Co	7-11		

^aConcentração em g.L⁻¹

3.2. Ensaio de Cementação

A montagem do sistema para os ensaios de cementação teve como componentes principais: um sistema de agitação (IKA, RW-20 digital, Staufen, Alemanha); um impelidor de vidro com duas hélices (cada uma com quatro pás) para manter o pó de zinco em suspensão e sob agitação constante de aproximadamente 400min⁻¹; um sistema de aletas constituído por bastões de vidros posicionados na vertical para diminuir o vórtex dentro do reator; uma chapa de aquecimento (IKA, modelo RET basic, Staufen, Alemanha) com termopar acoplado para o controle da temperatura (IKA, PT 1000, Staufen, Alemanha); um medidor de pH com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl (Digimed, modelo DM-22, São Paulo- SP, Brasil) para a aferição e controle do pH; um reator de vidro com volume de 1L para acondicionamento da solução. O aparato instrumental pode ser visto na Figura 3.2.

O processo de cementação foi avaliado com a utilização de solução industrial e sintética (500mL). Os ensaios foram realizados em duplicata (com diferenças aceitas nos resultados < 10%) e em regime de batelada. A solução industrial (Tabela III.1), que foi coletada após a remoção parcial do cobre, apresentou pH inicial de 5,3, potencial redox (Eh) em torno de 550mV e condutividade de 54,2mS.cm⁻¹, avaliada à temperatura ambiente (27±2°C).



Figura 3.2: Montagem do sistema para os ensaios de cementação.

Uma solução contendo 700mg.L^{-1} de Cd^{2+} ($6,23\text{mmol.L}^{-1}$) foi preparada para os ensaios de cementação com $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (PA, Anidrol Produtos para Laboratórios Ltda, Diadema-SP, Brasil). Outras soluções contendo 10mg.L^{-1} de Co^{2+} ($0,17\text{mmol.L}^{-1}$) e 5mg.L^{-1} de Ni^{2+} ($0,08\text{mmol.L}^{-1}$) também foram preparadas utilizando $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha) e $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ACS, 99%, Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha).

Pó de zinco industrial ($d_{50} \approx 0,14\text{mm}$) foi utilizado em tamanhos de partículas selecionados ($-0,074+0,053\text{mm}$, $-200+270$ mesh Tyler) e em diferentes relações molares de Zn/Metais (por exemplo, 1:5, 1:3, 1:1, 1:0,8, 1:0,5). O efeito da ativação do pó de zinco, em tamanhos de partículas abaixo de $0,053\text{mm}$ e o material ainda mais fino ($d_{50} \approx 0,012\text{mm}$) foi avaliado para remover cobalto e níquel. Soluções contendo 0, 40, 100 e 200mg.L^{-1} Cu^{2+} foram preparadas a partir de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (ACS, $\geq 98\%$, Sigma-Aldrich, Merck KGaA, Darmstadt, Alemanha) e 10mg.L^{-1} Sb, adicionado na forma de tartarato de antimônio e potássio (99-103%, Anidrol Produtos para Laboratórios Ltda, Diadema-SP,

Brasil). A ativação envolveu o contato do pó de zinco com uma solução de 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu por 30min, com temperaturas na faixa de $75\text{-}85^{\circ}\text{C}$ e pH entre 4,3-4,6.

O pH das soluções sintéticas e industriais foi previamente ajustado em 4,3-4,6 pela adição de 0,1 ou 1mol.L^{-1} de H_2SO_4 (95-97% P.A., ACS, Química Moderna Indústria e Comércio EIRELI, Barueri- SP, Brasil) ou de NaOH (Vetec Química Fina, Rio de Janeiro-RJ, Brasil). Experimentos em temperatura ambiente ($27\pm 2^{\circ}\text{C}$), 45°C , 75°C e 85°C foram realizados. O pH e a temperatura foram medidos e controlados continuamente.

O pó de zinco foi adicionado no início do ensaio ou de forma estagiada ao longo do tempo de reação. Seis amostras (10mL) foram coletadas em intervalos de tempo de 0, 15, 30, 60, 90 e 180min. Para os testes com adição estagiada do pó de zinco, o tempo de reação se estendeu para 240min.

As alíquotas foram filtradas em papel de filtro quantitativo, $25\mu\text{m}$ (Quanty, JP-40- Faixa Branca) ou $8\mu\text{m}$ (Quanty, JP-42- Faixa Azul). As amostras foram acidificadas com HNO_3 5% (v/v) (65% P.A, Química Moderna Gold, Química Moderna Indústria e Comércio EIRELI, Barueri- SP, Brasil) e em seguida analisadas por Espectrometria Óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) (Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV, Shelton, CT EUA). Ao final de cada ensaio, os produtos da cementação foram lavados com água deionizada Milli-Q (sistema de purificação $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$, Millipore Corporation, Bedford, EUA) e acetona (Fmaia 99.5%, Química Brasileira, Belo Horizonte- MG, Brasil), e armazenados sob refrigeração. A umidade das amostras sintéticas e industriais foi removida com o auxílio de um liofilizador (Liobras, modelo L101, São Carlos-SP, Brasil). Vale ressaltar que as amostras foram devidamente preparadas e armazenadas sob vácuo para evitar a oxidação.

3.3. Métodos Analíticos

3.3.1. Soluções Aquosas

A composição química das soluções aquosas foi determinada por ICP-OES (Perkin Elmer, modelo Optima 7300 DV, Shelton, CT EUA). As curvas de calibração foram feitas com materiais de referência padrão (SPEX CertiPrep, NJ, EUA). Em cada lote, foram realizadas análises de réplicas, bem como de brancos e amostras de concentrações conhecidas, para controle de qualidade. As extrações em branco retornaram valores abaixo dos limites de detecção do método ($DL < 0,05 \text{mg.L}^{-1}$). O lutécio (1mg.kg^{-1}) foi utilizado como padrão interno para avaliar o desempenho do instrumento e a precisão do ensaio, com recuperações entre 90-110%. As condições da análise estão descritas no ANEXO A (p. 136).

3.3.2. Fases Sólidas

A fluorescência de raios-X (Shimadzu, modelo EDX 7000, Japão) foi utilizada para determinar a composição química do pó de zinco industrial e dos cimentos obtidos após a purificação do eletrólito de zinco. Este método semiquantitativo foi aplicado, tendo o ar como atmosfera, com filtros #1, #2, #3, #4, #5, tempo de aquisição de 300s, tensão de 15 e 50kV.

As fases mineralógicas dos produtos de cementação foram obtidas por análise de difração de raios-X, DRX, (Philips, modelo Panalytical PW1710, Holanda). As amostras, finamente pulverizadas, foram colocadas no porta-amostras e inseridas no difratômetro de raios-X que pertence ao Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG (DEMET/EEUFMG). A varredura do ângulo 2θ foi realizada através da radiação $\text{Cu}(K\alpha)$ entre $3,03^\circ$ e $89,94^\circ$, com incrementos de $0,06^\circ\text{s}^{-1}$, tensão do tubo de 50kV e corrente aplicada de 35mA. Os dados gerados foram compilados com o auxílio do *software* Origin 2017 e 2018 (Original Lab Corporation, Northampton, MA USA) com base nos padrões de referência do banco de dados ICDD (*International Center of Diffraction Data*®).

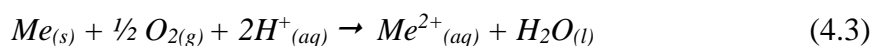
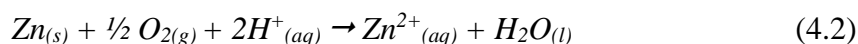
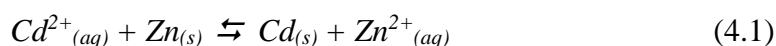
A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica bastante útil na visualização dos tamanhos de grãos, dos formatos das partículas, dos relevos e de outros parâmetros relacionados à imagem. As amostras de pó de zinco e dos vários produtos de cementação foram analisadas. Estas amostras foram embutidas em resina fenólica (10:1), polidas a úmido com pasta de diamante (1 µm) e lavadas com álcool isopropílico em ultrassom. Em seguida, foram secas com o auxílio de nitrogênio líquido e mantidas sob vácuo. O microscópio eletrônico de varredura (JEOL, modelo JSM- 6360LV, Japão) do Centro de Microscopia da UFMG, com detectores de EDS (espectrômetro de raio-X de energia dispersiva) e de EBSD (difração de elétrons retroespalhados) foi utilizado na obtenção das imagens e no mapeamento químico. Em alguns casos, o microscópio eletrônico de varredura FEG (FEI Quanta 3D) também foi utilizado. A microsonda eletrônica (JEOL, modelo JXA-8900RL, Japão) auxiliou na identificação e quantificação dos elementos em diferentes proporções no resíduo industrial obtido após a operação industrial de purificação.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Processo de Purificação Industrial

4.1.1. Caracterização dos Cimentos Produzidos na Purificação do Eletrólito de Zinco

Os resultados da caracterização de cimentos da purificação do eletrólito de zinco em processo RLE obtidos em operação industrial e em ensaios realizados em escala de laboratório são apresentados a seguir. As características dos cimentos demonstram as oportunidades para a busca de melhorias na seletividade do processo, que foi o foco do presente trabalho. A composição do resíduo obtido após o estágio de purificação em uma operação industrial (RLE) é mostrada na Figura 4.1. Os níveis relativamente baixos de Cd (ICDD#: 85-1328) e Zn (ICDD#: 87-0713) metálicos, as fases esperadas (Eq. (4.1)), são evidentes. As fases oxidadas, $Zn(OH)_2$ (ICDD#: 74-0094), $ZnSO_4 \cdot 3Zn(OH)_2$ (ICDD#: 44-0675), $3CdSO_4 \cdot 8H_2O$ (ICDD#: 20-0187), e $(Zn,Cu)_7(SO_4)_2(OH)_{10} \cdot 3H_2O$ (ICDD#: 38-0349) predominam no resíduo industrial após a purificação do eletrólito de zinco com pó de zinco. O resíduo combina os produtos de duas etapas de cementação, com o produto retornando da segunda para a primeira. A presença de oxigênio dissolvido em tanques abertos pode causar, além da oxidação do pó de zinco (Eq. (4.2)), a redissolução de impurezas cementadas (Eq. (4.3)), aumentando assim a concentração desses íons metálicos no eletrólito (KARLSSON *et al.*, 2018; BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a; NELSON *et al.*, 2000).



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

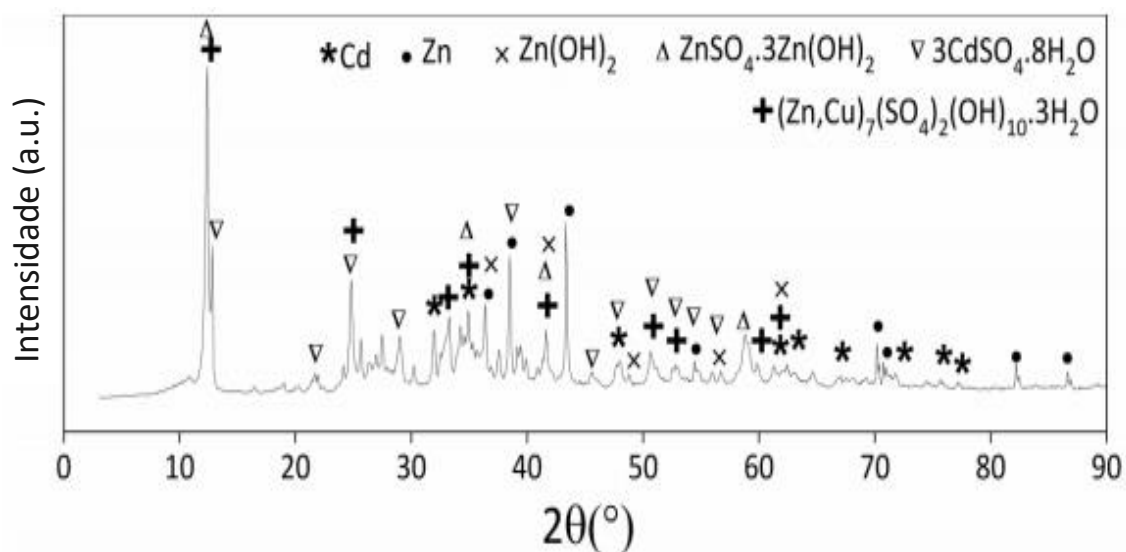
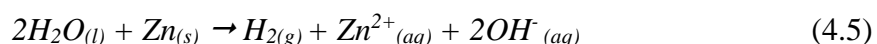


Figura 4.1: Análise por difração de raios-X do resíduo industrial da cementação obtido após a purificação do eletrólito com pó de zinco.

A precipitação de hidróxidos, óxidos e sulfatos de zinco ocorre na interface pó de zinco-solução aquosa devido ao aumento localizado no pH pela evolução de hidrogênio (Eq.(4.4)) e o consequente aumento na concentração dos íons Zn^{2+} (Eq.(4.5)). A presença desses precipitados reduz efetivamente a área de superfície catódica (Zn), na qual ocorre a reação de cementação (KARLSSON *et al.*, 2018; LEW, 1994), conforme foi evidenciado na Figura 2.3.

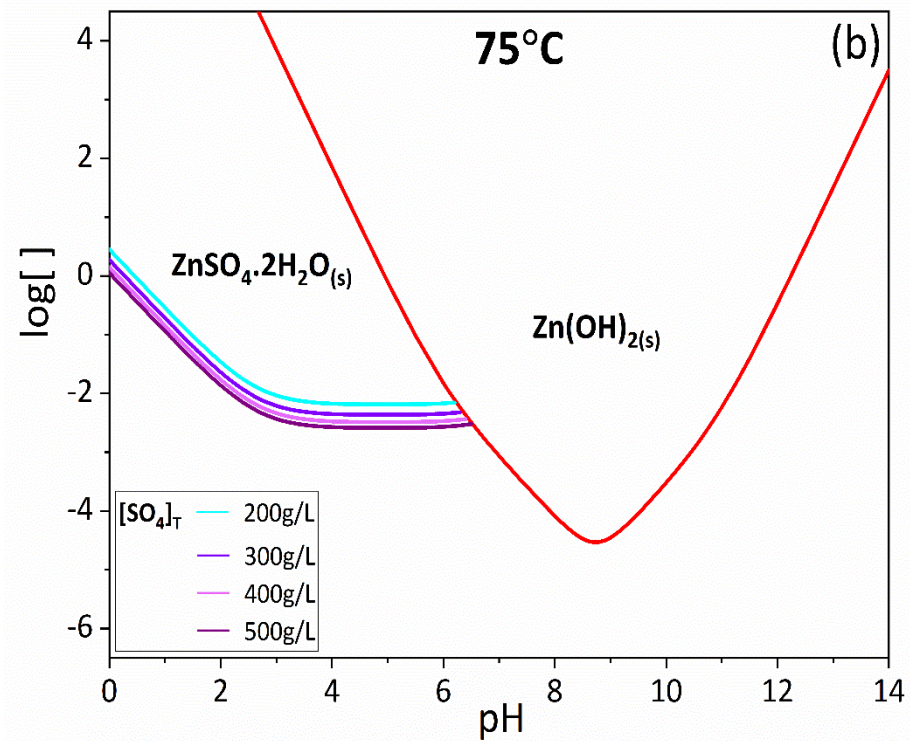
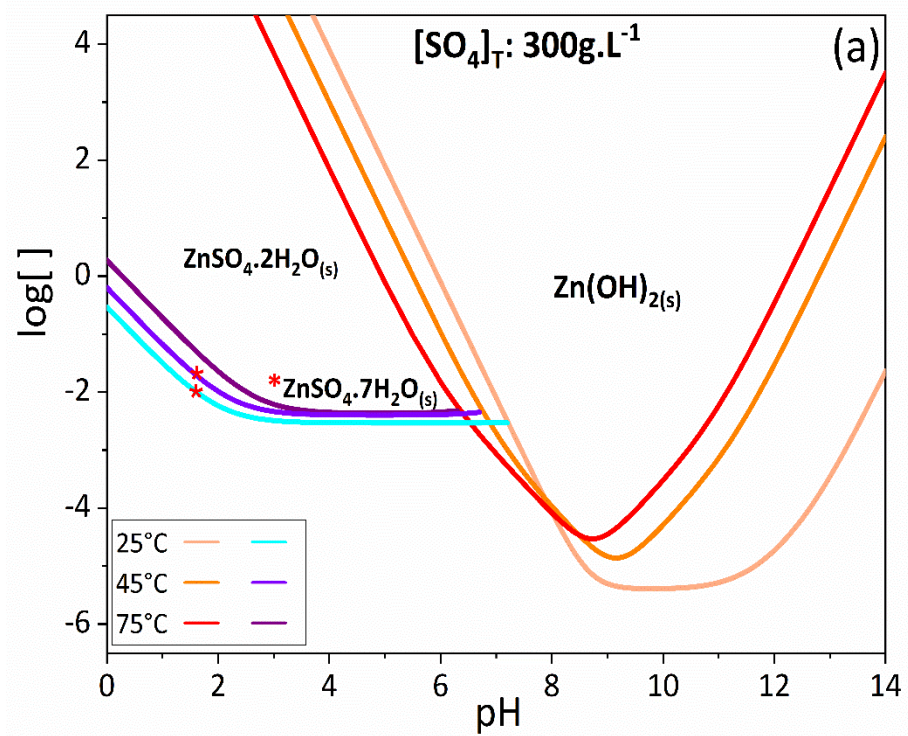


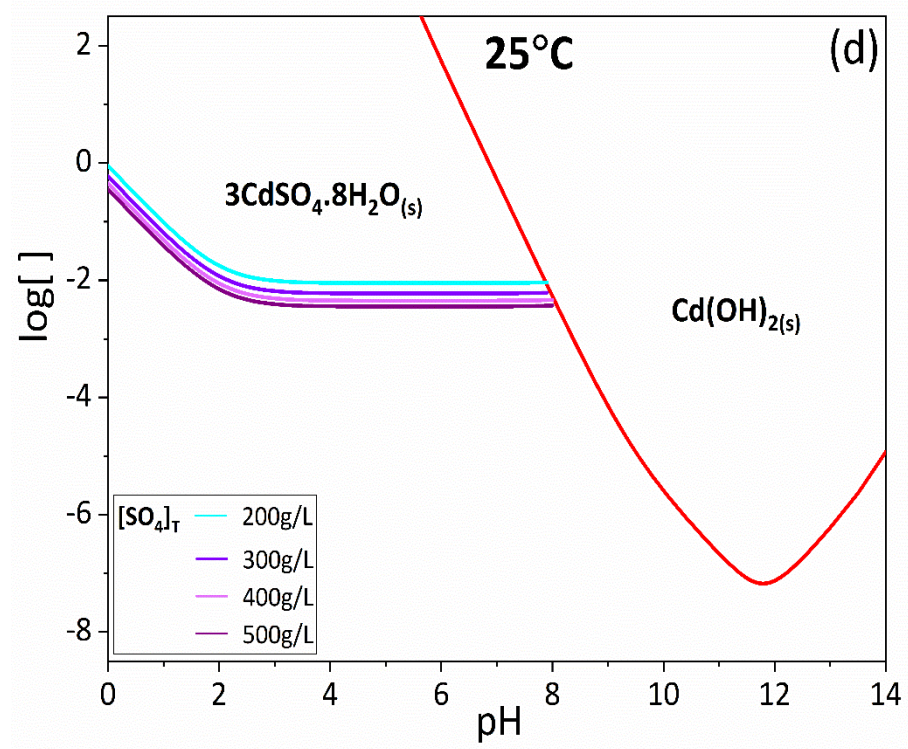
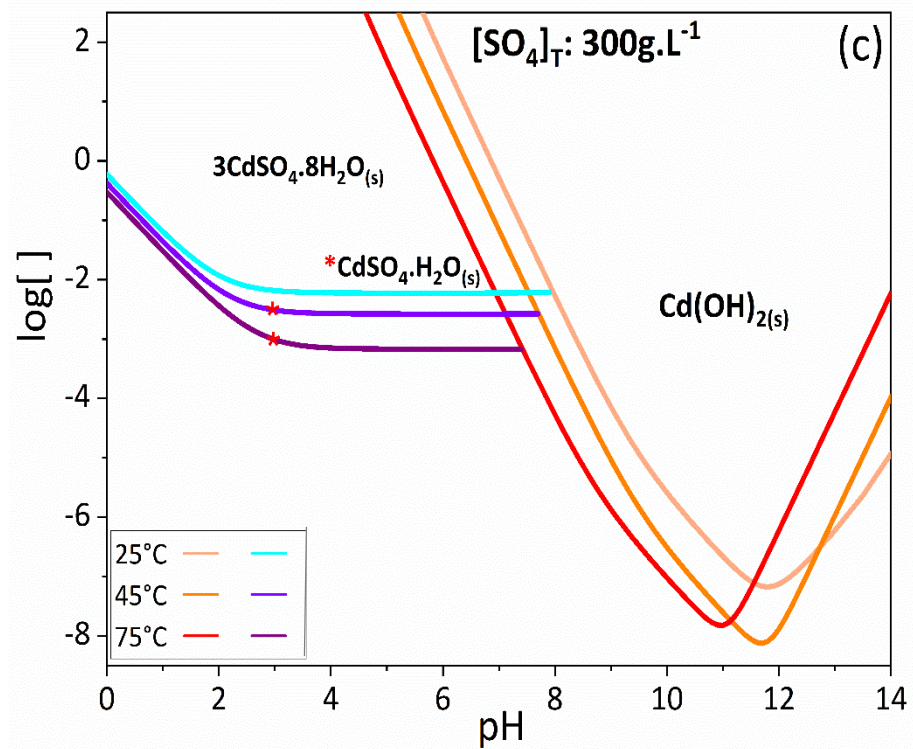
Além disso, o efeito da temperatura e da força iônica do eletrólito pode interferir no pH de precipitação/cristalização do zinco, bem como das impurezas presentes, como o cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel. A Figura 4.2(a) mostra o diagrama de solubilidade do hidróxido de zinco, uma das espécies identificadas nos resíduos da cementação, nas temperaturas de 25°C, 45°C e 75°C, mantendo fixa a concentração de sulfato em 300g.L⁻¹ (3,12mol.L⁻¹). Esta é similar à prática industrial (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015) e a solução empregada neste estudo. Para uma concentração de 150g.L⁻¹ de zinco, o que corresponde a 2,29mol.L⁻¹, o pH de precipitação do metal diminui com o aumento da temperatura, sendo de 5,77 (25°C), 5,32 (45°C) e 4,74 (75°C).

Em condições industriais (pH 4,3-4,6), e 75°C, observa-se que a precipitação do zinco como Zn(OH)_2 é favorecida. A precipitação de fases contendo sulfato, identificadas no resíduo industrial e aqui representada pelas formas hidratadas, é prevista em condições mais ácidas. As espécies de sulfato foram selecionadas com o auxílio do *software* HSC (versão 6.0), tendo em vista a estabilidade das fases em diferentes temperaturas. Dessa forma, em 25°C e 45°C, a espécie mais estável é representada pelo sulfato heptahidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), enquanto em 75°C, pelo sulfato dihidratado ($\text{ZnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). A estabilidade dos precipitados pode ter sido subestimada, considerando-se o efeito da composição e interação das espécies, bem como a ausência de dados termodinâmicos na presente simulação para os sulfatos mistos e outros que representam melhor a composição do resíduo. O aumento na concentração de sulfato no sistema (200, 300, 400, 500g.L⁻¹) também interfere no pH de precipitação, apesar do efeito da temperatura ser preponderante (Figura 4.2(b)).

A Figura 4.2(c) evidencia o diagrama de solubilidade do cádmio, nas temperaturas de 25°C, 45°C e 75°C, mantendo fixa a concentração de sulfato em 300g.L⁻¹ (3,12mol.L⁻¹), para a precipitação como o hidróxido, Cd(OH)_2 , e as espécies de sulfato, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Neste caso, o mesmo estudo da estabilidade dos compostos foi realizado, considerando as diversas possibilidades na precipitação das espécies. Na concentração de 700mg.L⁻¹ de cádmio, o que equivale a 6,23mmol.L⁻¹, a precipitação como $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ pode ser facilitada nas diferentes temperaturas, e ocorrer em valores inferiores de pH em relação à prática industrial (pH 2-4). O pH de precipitação do metal, como Cd(OH)_2 , diminui com o aumento da temperatura, sendo de 7,96 (25°C), 7,52 (45°C) e 6,93 (75°C). O aumento na concentração de sulfato no sistema (200, 300, 400, 500g.L⁻¹) interfere no pH de precipitação, embora o efeito da temperatura seja mais evidente (Figura.4.2(d)).

As Figuras 4.2(e) e 4.2(f) mostram ainda a precipitação do cádmio como CdO nas temperaturas (25°C, 45°C, 75°C) e concentrações de sulfato (200, 300, 400, 500g.L⁻¹), nesta ordem. Para uma concentração de 700mg.L⁻¹ de cádmio (6,23mmol.L⁻¹), a precipitação como óxido, CdO , ocorrerá em valores de pH mais elevados, sendo de 8,59 (25°C), 8,03 (45°C) e 7,31 (75°C). A precipitação do metal como $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ também é favorecida.





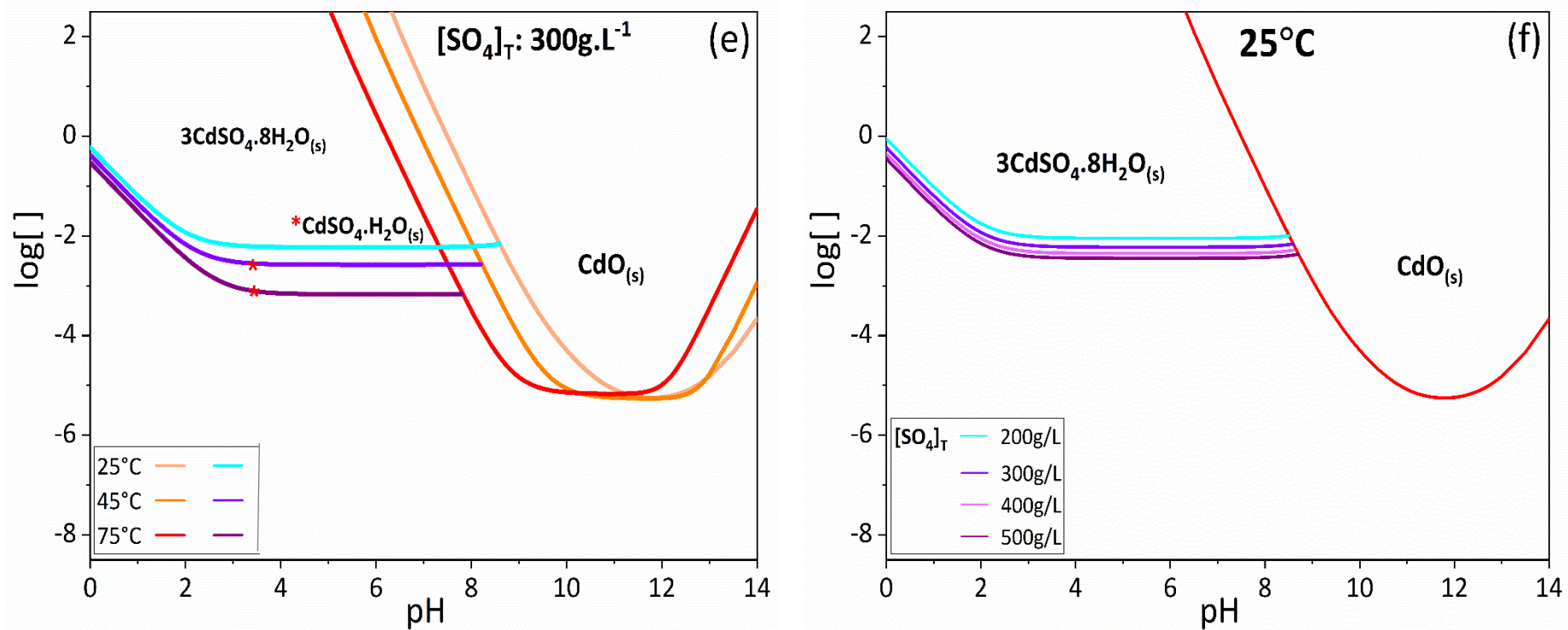


Figura 4.2: (a, c, e) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e da (b, d, f) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C e 25°C na solubilidade dos sistemas Zn-H₂O e Zn-SO₄-H₂O; Cd- H₂O e Cd-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade.

A série completa de diagramas de solubilidade e de Eh-pH para os demais componentes, como, cobre, chumbo, cobalto e níquel, bem como as espécies utilizadas e os respectivos dados termodinâmicos, estão dispostos no APÊNDICE A (p.92).

A Tabela IV.1 mostra a composição química (% m/m) do resíduo industrial obtida por Fluorescência de raios-X (FRX), após a purificação do eletrólito de zinco. Zinco (78%), enxofre (13%) e cádmio (7%) são os elementos principais contidos no resíduo. O excesso de zinco (mol.kg^{-1}) em relação aos metais cádmio, cobre, cobalto, chumbo e níquel corresponde a uma razão molar Zn/Me de 14,5 (excesso de 1450%).

Tabela IV.1: Composição química (% m/m) por FRX do resíduo industrial obtido após a purificação do eletrólito de zinco com pó de zinco.

Elemento	(%)	mol.kg⁻¹	Elemento	(%)	mol.kg⁻¹
Zn	78	12,064	Co	0,2	0,037
S	13	3,964	Pb	0,2	0,008
Cd	7	0,584	Fe	0,1	0,011
Cu	1	0,192	Ni	0,1	0,008
Mn	0,3	0,057			

A Figura 4.3 mostra a microanálise e o mapeamento químico deste resíduo industrial. Na Figura 4.3(a), é possível observar o núcleo de zinco que não reagiu e, em seu entorno, os locais de concentração de cádmio, enxofre, zinco, cobre, cálcio e silício. A Figura 4.3(b) mostra outra região da amostra submetida ao mapeamento químico por EDS. A presença de cádmio metálico é perceptível em uma fina camada ao redor da zona difusa de zinco, conforme a Figura 4.3(c). Na Figura 4.3(d), o zinco está presente tanto no núcleo metálico quanto na camada externa. A presença significativa de enxofre e oxigênio na camada externa (Figuras 4.3(e) e 4.3(f)) mostra-se coerente com os compostos identificados por DRX na Figura 4.1.

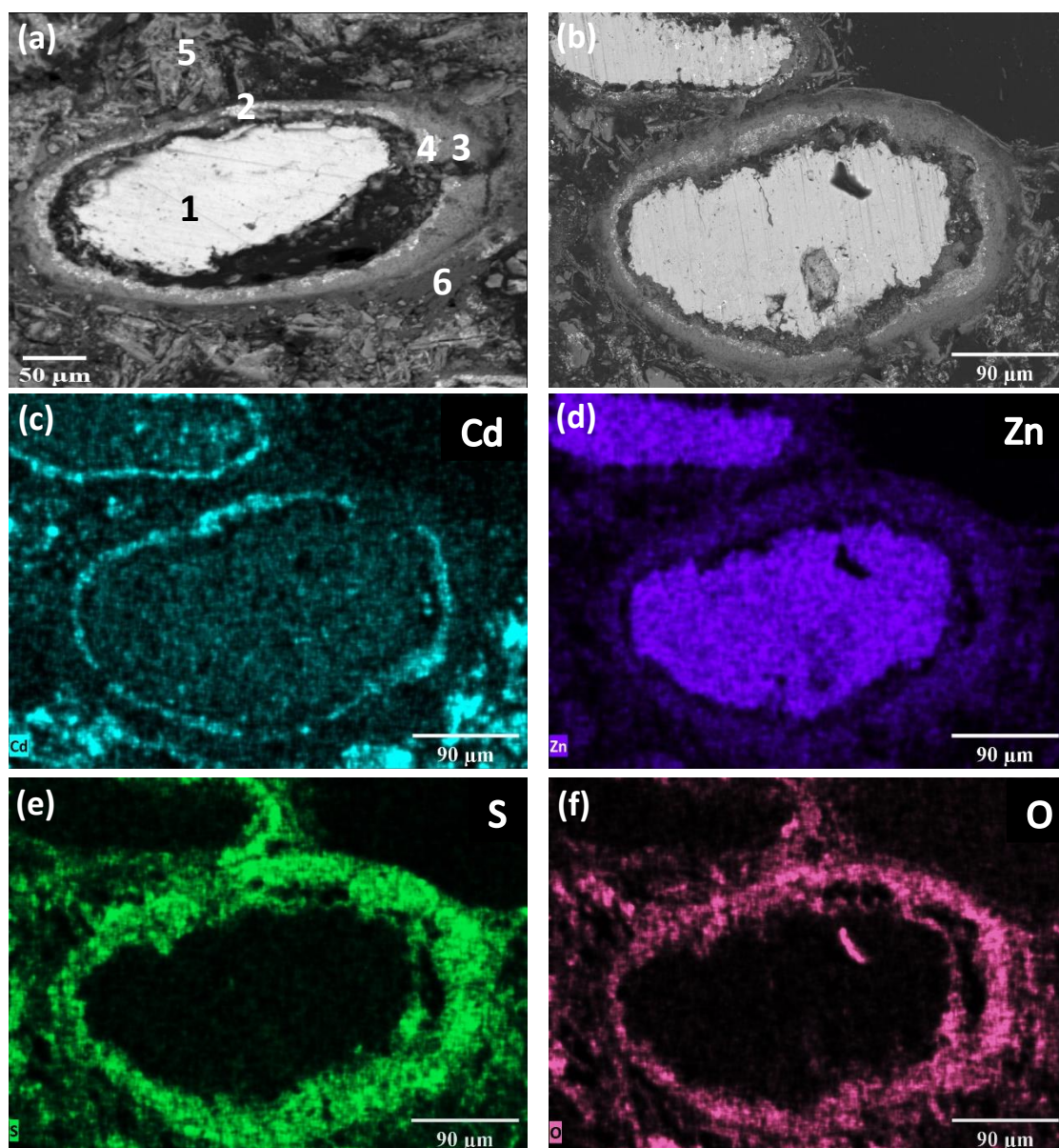


Figura 4.3: (a, b) Imagens de elétrons retroespalhados/microscopia eletrônica de varredura (*backscattered electrons*-BSE/MEV, 300X) e (a) microanálise do resíduo industrial típico após a purificação do eletrólito de zinco com pó de zinco, onde 1- Zn; 2- Cd; 3- Zn, S; 4- Zn, S, Cd; 5- Zn, Cu, S, Cd, Si; 6- S, Ca. Mapeamento químico onde (c) Cd; (d) Zn; (e) S; (f) O.

A composição do resíduo da cementação industrial foi comparada com a composição dos resíduos obtidos em experimentos de laboratório com uma solução sintética contendo apenas cádmio (RSS), 700mg.L^{-1} , e uma solução industrial (RSI) da Tabela III.1, conforme apresentado na Figura 4.4. No resíduo da solução contendo apenas cádmio foram identificados predominantemente zinco metálico (ICDD#: 87-0713), seguido de cádmio metálico (ICDD#: 85-1328), além de quantidades menores de fases oxidadas, como o óxido de cádmio (CdO) (ICDD#: 02-1102) e o hidróxido de cádmio ($\text{Cd}(\text{OH})_2$) (ICDD#: 73-0969), conforme evidenciado nos diagramas de solubilidade (Fig.4.2 (c, e)). No RSI foram identificados adicionalmente, os sais $(\text{Zn,Cu})_7(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{10}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ICDD#: 38-0349) e $(\text{Zn}(\text{OH})_2)_3(\text{ZnSO}_4)(\text{H}_2\text{O})_5$ (ICDD#: 78-0246), mostrando o efeito relevante das elevadas concentrações de sulfato na natureza dos precipitados.

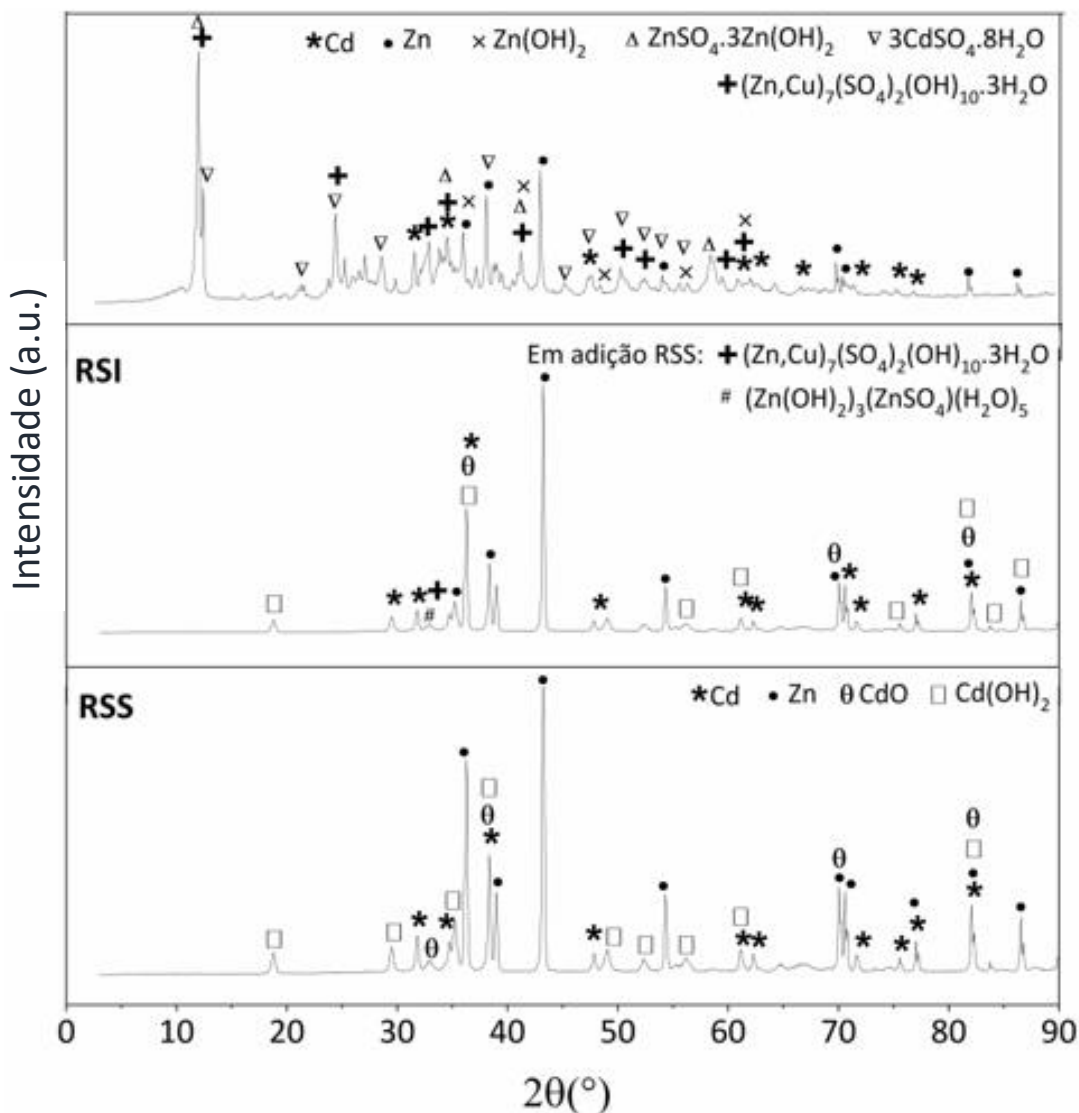


Figura 4.4: Análise de difração de raios-X do resíduo obtido da solução sintética de cádmio (RSS) e do resíduo obtido da solução industrial (RSI) após a purificação com pó de zinco em laboratório em comparação ao resíduo industrial da cementação. Condições dos ensaios para a obtenção do RSS: 700mg.L⁻¹Cd; temperatura 75°C; pH 4,3-4,6; pó de zinco (-0,074+0,053mm). Condições dos ensaios para a obtenção do RSI: composição da solução industrial: 150-160g.L⁻¹ Zn, 640-740mg.L⁻¹ Cd, 43-48mg.L⁻¹ Cu, 7-11mg.L⁻¹ Co, 6-9mg.L⁻¹ Pb, 4-6mg.L⁻¹ Ni; temperatura 75°C; pH 4,3-4,6; pó de zinco (-0,074+0,053mm).

Ainda de acordo com a Figura 4.4, é possível perceber uma relação entre o tipo/número de compostos identificados e a complexidade da solução utilizada (sintética/industrial). No RSS, apenas quatro fases foram identificadas, Cd, Zn, CdO e Cd(OH)₂, enquanto no RSI, seis compostos estiverem presentes, envolvendo óxidos, hidróxidos, sulfato de zinco e cobre e, em menor proporção, as fases metálicas Cd e Zn. Em todos os resíduos é evidente a presença significativa de compostos oxidados.

A predominância de fases oxidadas e de sulfatos básicos de zinco em relação às fases metálicas, que seriam os produtos esperados na cementação, chama a atenção. Além disso, altos níveis de zinco são perceptíveis, em especial, no resíduo industrial, de acordo com a análise de FRX. Esta característica reflete o excesso de pó de zinco utilizado na etapa de purificação (Zn/Me molar de 14,5; excesso de 1450%). As oportunidades de melhorias são evidentes, uma vez que grande parte do pó de zinco adicionado, não reagiu. Estes resultados também apontam possibilidades para um processo de cementação mais seletivo, com menor consumo do pó de zinco. A seletividade pode ser alcançada a partir do controle de variáveis do processo, como a temperatura, o excesso estequiométrico, a adição estagiada e a pré-ativação do pó de zinco, dentre outras. Os efeitos dessas variáveis na cementação em soluções industriais e sintéticas serão discutidos a seguir. Os resultados obtidos permitiram a proposição de um fluxograma alternativo visando uma separação mais seletiva dos metais. A ênfase será na remoção do cádmio, pela elevada concentração, e na remoção do níquel e cobalto, pelas dificuldades conhecidas na cementação destas impurezas.

4.2. Remoção Seletiva de Cádmio

4.2.1. Efeito da Temperatura

Para um entendimento preliminar do processo de cementação, ensaios com a utilização de eletrólito contendo apenas cádmio foram realizados e o efeito da granulometria do pó de zinco, da relação molar Zn/Cd e da concentração inicial de cádmio foram avaliados. Os resultados obtidos nestes ensaios preliminares bem como as características dos produtos de cementação são apresentados no APÊNDICE B (p.107).

A Figura 4.5 evidencia a influência da temperatura no perfil de cementação do cádmio em solução sintética (Cd*) e do cádmio, cobalto, cobre, níquel e chumbo em solução industrial, com composição indicada na Tabela III.1, sendo 150-160g.L⁻¹ Zn, 640-740mg.L⁻¹ Cd, 43-48mg.L⁻¹ Cu, 7-11mg.L⁻¹ Co, 6-9mg.L⁻¹ Pb, 4-6mg.L⁻¹ Ni. A indicação de uma faixa de concentrações reflete flutuações na análise química da alimentação, ao longo do trabalho (APÊNDICE C, p.120).

Em circuitos industriais, a temperatura utilizada nos diferentes estágios da cementação varia de 60-90°C (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; BOYANOV *et al.*, 2004; DREHER *et al.*, 2001; RAGHAVAN *et al.*, 1999; SINGH, 1996).

Neste trabalho, os ensaios de cementação foram conduzidos em temperatura ambiente (27±2°C), 45°C e 75°C. A queda crescente das concentrações com o aumento da temperatura, que corresponde a um aumento na taxa inicial de remoção, é evidente, exceto para o cobalto. Em temperaturas de até 45°C, as remoções de cádmio, cobre e chumbo já atingiram os seus valores máximos (> 93%) após 90min, enquanto a remoção do cobalto permanece inferior a 10%. Observa-se o efeito marcante do aumento da temperatura na seletividade do processo em relação à remoção do níquel. Em 90min de reação, 18% do níquel foi removido da solução em temperatura ambiente (27±2°C), 45% em 45°C e 80% em 75°C.

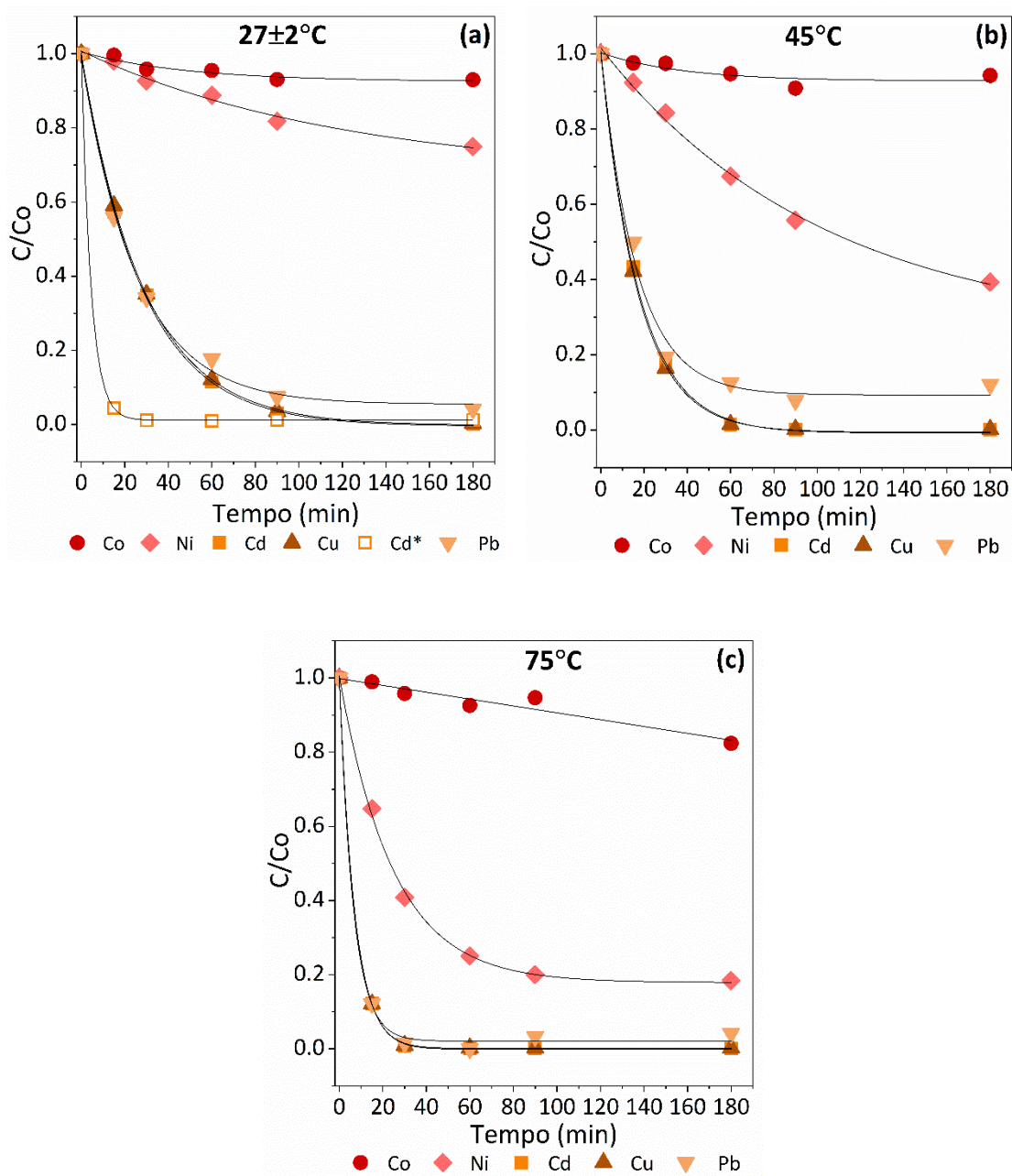


Figura 4.5: Efeito da temperatura e do tempo na cementação das impurezas (a) $27\pm 2^\circ\text{C}$, (b) 45°C e (c) 75°C em solução sintética (Cd*) e industrial. Solução sintética: $700\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd. Solução industrial: $150\text{-}160\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ Zn, $640\text{-}740\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd, $43\text{-}48\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Cu, $7\text{-}11\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Co, $6\text{-}9\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Pb, $4\text{-}6\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Ni; pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$); excesso molar Zn/Me de 400%, onde Me (Cd, Cd*, Co, Cu, Ni, Pb). Os pontos representam a média de duplicatas.

A Figura 4.5(a) ilustra ainda que na presença de outros eletrólitos (solução industrial) a remoção do cádmio se mostra menor do que a remoção observada na solução sintética até cerca de 60min. Após 90min, a concentração residual de cádmio na solução industrial atingiu valores abaixo de $0,7\text{mg.L}^{-1}$, em temperatura ambiente ($27\pm 2^\circ\text{C}$), 45°C e 75°C . Este valor é inferior ao especificado (1mg.L^{-1}) para alimentar a solução purificada na eletrorecuperação (Tabela II.1). Os resultados obtidos apontam para a oportunidade de se utilizar temperaturas mais moderadas para favorecer a remoção seletiva do cádmio. Com base nisso, a temperatura ambiente ($27\pm 2^\circ\text{C}$) foi a condição ótima para a remoção do cádmio.

O efeito da temperatura na cementação seletiva de cádmio do resíduo de Cd-Ni utilizando zinco metálico na forma de placa foi discutido por SAFARZADEH e colaboradores (SAFARZADEH *et al.*, 2009a,b; SAFARZADEH *et al.*, 2008; SAFARZADEH *et al.*, 2007b). Os autores relataram baixa seletividade na cementação utilizando pó de zinco e a contaminação do cádmio com níquel (6,63%). Ao contrário dos resultados da literatura, a presente cementação do cádmio em temperatura ambiente utilizando pó de zinco mostrou-se muito seletiva, sendo a contaminação por níquel inferior a 0,05%.

Os resultados obtidos com a cementação de cádmio, cobre, chumbo, níquel e cobalto em solução industrial indicaram bom ajuste dos dados (maioria dos coeficientes de correlação $> 98\%$) à equação cinética de primeira ordem (Eq.(4.6)), conforme mostram as Figuras 4.6 e 4.7.

$$-\ln C/C_0 = k' \cdot t \quad (4.6)$$

Onde C é a concentração final, C_0 é a concentração inicial, k' é a constante de velocidade aparente e t é o tempo de reação.

Os valores de energia de ativação estimados foram de 27kJ.mol^{-1} para o cádmio, 21kJ.mol^{-1} para o cobre, 28kJ.mol^{-1} para o chumbo e 43kJ.mol^{-1} para o níquel. Os valores sugerem controle por difusão para a cementação do cádmio, cobre e chumbo e controle químico para o níquel. A energia de ativação para a cementação do cobalto não foi

estimada porque a remoção deste metal permaneceu muito baixa nas diferentes temperaturas, $27\pm 2^\circ\text{C}$, 45°C e 75°C . Esse comportamento ilustra a necessidade da utilização de ativadores. Os resultados obtidos mostram-se coerentes com a literatura.

De acordo com vários autores (AMIN *et al.*, 2007; DEMIRKIRAN *et al.*, 2007; DIB e MAKHLOUFI, 2007a,b; DIB e MAKHLOUFI, 2006; YOUNESI *et al.*, 2006; DREHER *et al.*, 2001; MAKHLOUFI *et al.*, 1998; XIONG e RITCHIE, 1986) a difusão é a etapa controladora na cementação de cádmio, cobre, chumbo e níquel. Os valores de energia de ativação variam de 10 a $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para o cádmio (AMIN *et al.*, 2007; YOUNESI *et al.*, 2006; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004) e entre 10 e $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ para cobre (GROS *et al.*, 2011; DEMIRKIRAN *et al.*, 2007) em eletrólitos sintéticos. Para o níquel, valores de energias de ativação entre 10 e $24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ foram obtidos na cementação de Ni^{2+} em disco rotativo de zinco e na ausência de ativadores (DIB e MAKHLOUFI, 2007a,b; MAKHLOUFI *et al.*, 1998). Por outro lado, RAO *et al.* (2020) avaliaram a cementação de níquel com pó de zinco em solução sintética, também na ausência de ativadores, e controle químico foi observado (energia de ativação: $68,15\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). O controle químico também é relatado para a cementação do cobalto em eletrólitos sintéticos e industriais contendo ativadores, com valores de energias de ativação entre 40 e $115\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (KARLSSON *et al.*, 2018; KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; DREHER *et al.*, 2001; VAN DER PAS e DREISINGER, 1996).

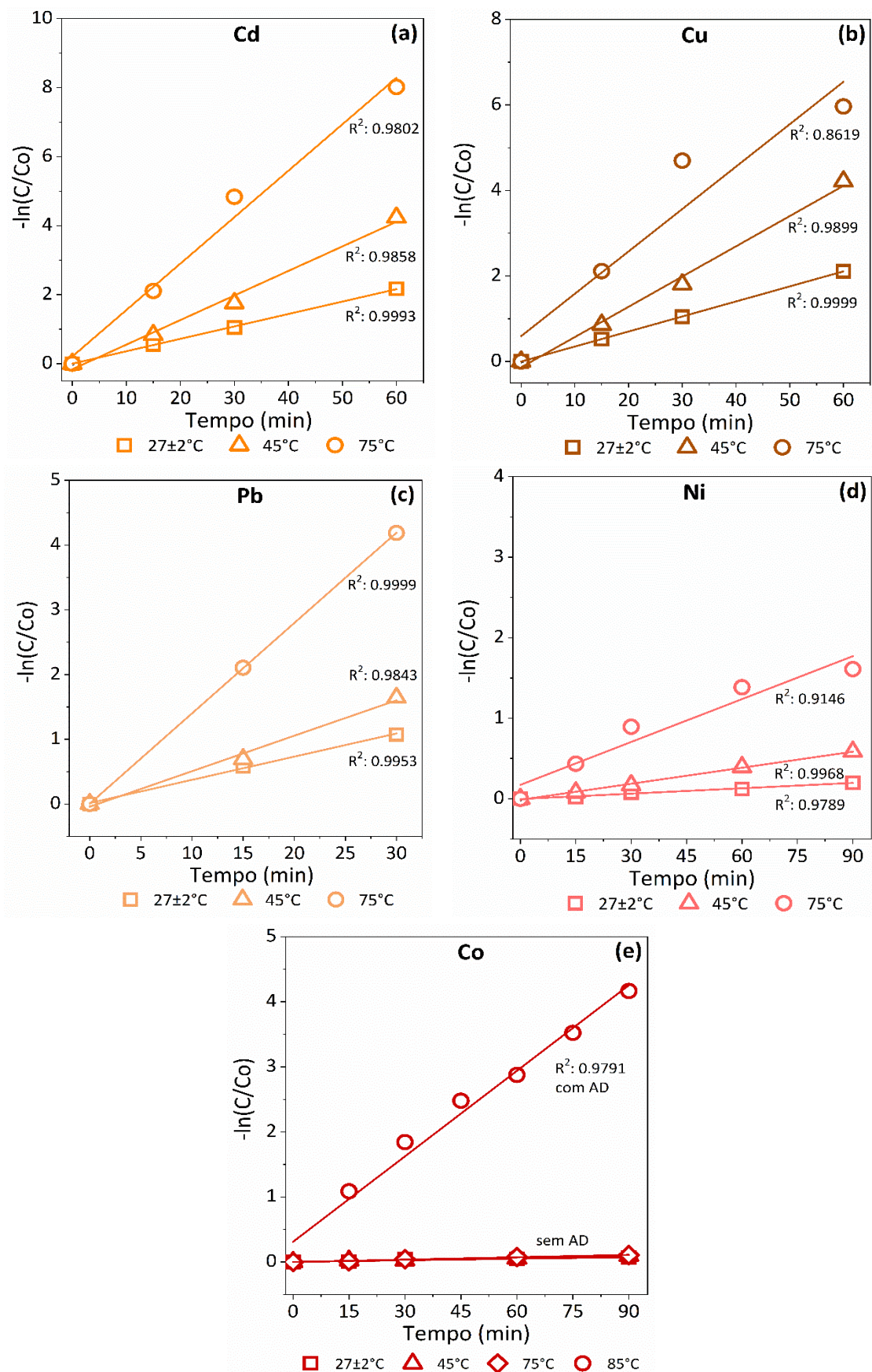


Figura 4.6: Ajuste do modelo cinético de primeira ordem em 27±2°C, 45°C e 75°C para (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel, (e) cobalto, onde AD: pó de zinco ativado.

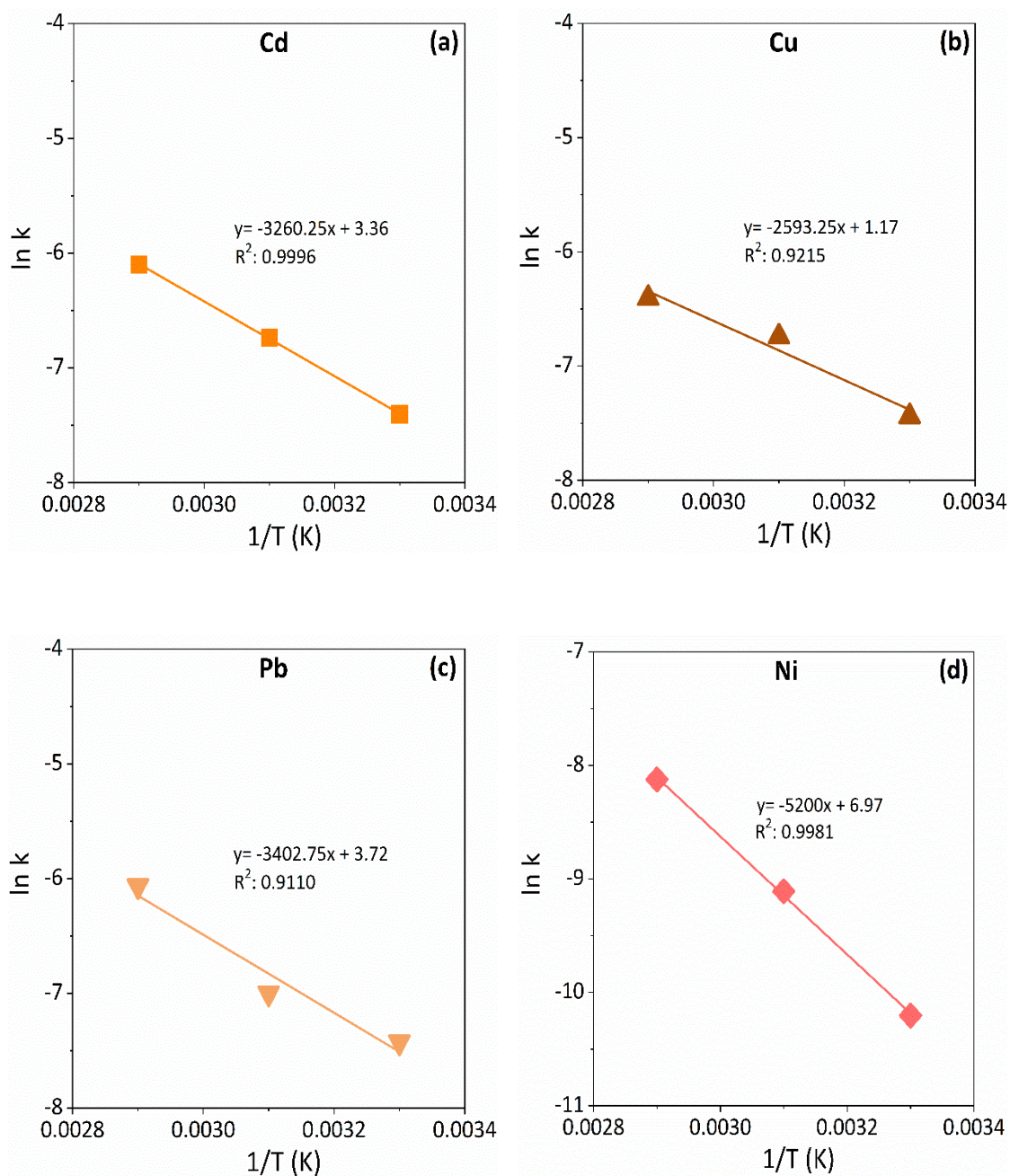


Figura 4.7: Equação de Arrhenius correspondente para (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel para os valores de temperaturas correspondentes à $27 \pm 2^\circ\text{C}$, 45°C e 75°C .

4.2.2. Efeito do Excesso Estequiométrico do Pó de Zinco

A cementação dos metais a partir do eletrólito industrial em diferentes excessos estequiométricos foi investigada como forma de reduzir o consumo do pó de zinco. As condições selecionadas correspondem às razões molares 1:5 (400% de excesso), 1:3 (200% de excesso), 1:1 (0%), e subestequiométrico, 1:0,8 e 1:0,5 (Figura 4.8). Os resultados obtidos na ausência de ativadores reforçam a seletividade do processo em temperatura ambiente ($27 \pm 2^\circ\text{C}$) com relação ao níquel e ao cobalto. A remoção desses metais é inferior a 25%, em todas as condições estudadas. É possível observar ainda que a redução na quantidade adicionada de pó de zinco tem efeito significativo na taxa e nos valores máximos de remoção de cádmio, cobre, chumbo e níquel.

Com uma razão molar de 1:5, que corresponde a 400% de excesso de zinco em relação às impurezas, cerca de 100% do cobre, chumbo e cádmio foram removidos em 180min. Sob esta condição, apenas 25% de níquel e 7% de cobalto precipitaram (Figura 4.8(a)). Com 200% de excesso, 100% de chumbo, 99% de cádmio e cobre, 24,4% de níquel e 8,7% de cobalto foram cementados (Figura 4.8(b)). Na razão estequiométrica (1:1, Figura 4.8(c)), a remoção diminuiu para 88,2% de chumbo, 87,3% de cobre, 85,1% de cádmio, 12,6% de níquel e 6,8% de cobalto em 180min. Os resultados obtidos na condição estequiométrica e subestequiométrica (1:0,8, Figura 4.8(d)) foram considerados equivalentes. Isso se deve ao fato das dosagens do pó de zinco serem bem próximas nestas condições. A diminuição na razão molar para 1:0,5 comprometeu de forma expressiva a eficiência da cementação, conforme evidenciado na Tabela C.8 (APÊNDICE C - p.123).

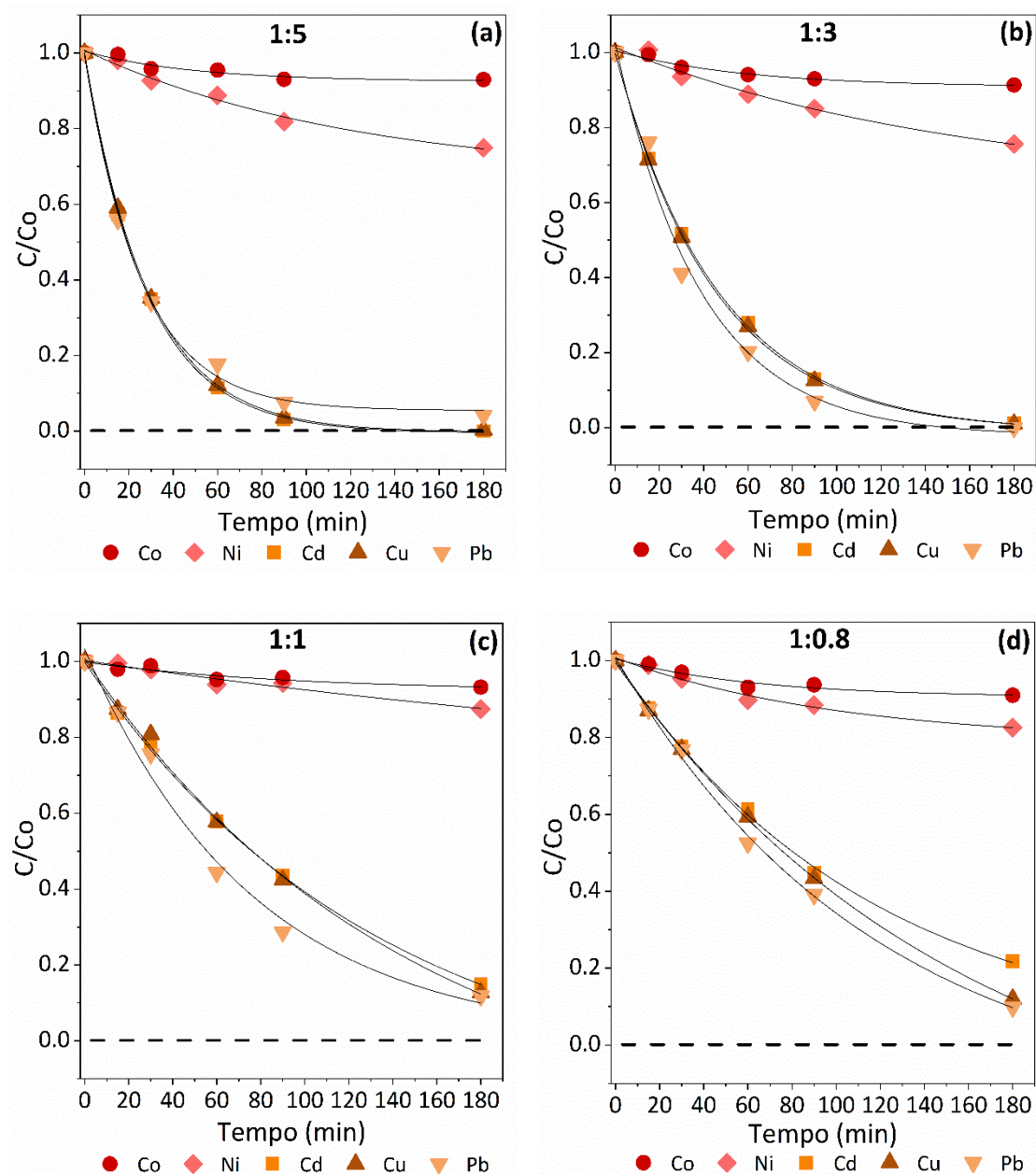


Figura 4.8: Efeito do excesso estequiométrico do pó de zinco na cementação das impurezas em eletrólito industrial. Concentrações iniciais: $150\text{-}160 \text{ g.L}^{-1}$ Zn, $640\text{-}740 \text{ mg.L}^{-1}$ Cd, $43\text{-}48 \text{ mg.L}^{-1}$ Cu, $7\text{-}11 \text{ mg.L}^{-1}$ Co, $6\text{-}9 \text{ mg.L}^{-1}$ Pb, $4\text{-}6 \text{ mg.L}^{-1}$ Ni; ($27 \pm 2^\circ \text{C}$); pó de zinco ($-0,074 + 0,053 \text{ mm}$); excessos estequiométricos de Zn (a) 1:5, 400%; (b) 1:3, 200%; (c) 1:1, 0%; (d) 1:0,8. A linha tracejada representa 1 mg.L^{-1} . Os pontos representam a média de duplicatas.

De acordo com os resultados obtidos, a concentração de cádmio foi reduzida até níveis inferiores a 1mg.L^{-1} apenas em excesso estequiométrico de 400%. A composição química do cimento (% (m/m)) avaliada por FRX indicou 57% Zn; 30% Cd; 3% Cu; 0,6% Pb e 0,05% Ni. O excesso de zinco (em mol.kg^{-1}) em relação ao cádmio, cobre, chumbo e níquel correspondeu a uma razão molar Zn/Me igual a 2,5 (excesso de 250%). Esse valor é significativamente inferior à razão Zn/Me de 14,5 (excesso de 1450%) reportada no resíduo industrial. Isto revela uma oportunidade de redução do consumo do pó de zinco, em um processo de cementação mais seletivo. Além disso, um cimento enriquecido em Cd (30% (m/m) vs. aprox. 7% (m/m) no resíduo industrial) foi obtido nestas condições. Uma vez que o níquel precipita com o cádmio, processos complexos de separação podem ser necessários para garantir a pureza e qualidade da esponja de cádmio (SAFARZADEH e MORADKHANI, 2010; SAFARZADEH *et al.*, 2009a,b; SAFARZADEH *et al.*, 2008; SAFARZADEH *et al.*, 2007a,b). Este problema foi evitado ($\text{Ni} < 0,05\%$ no cimento de Cd) pela maior seletividade obtida com a menor temperatura de cementação.

4.2.3. Efeito da Adição Estagiada do Pó de Zinco

Adições estagiadas de pó de zinco foram então avaliadas para reduzir o excesso estequiométrico a valores abaixo de 400% e, de forma mais ampla, para minimizar o consumo deste insumo. Diversas formas de adição foram investigadas para obter uma solução com concentração residual de cádmio inferior a 1mg.L^{-1} e um cimento de cádmio com baixos níveis de níquel (0,05% Ni). Adições estagiadas permitem que as impurezas acessem superfícies frescas de zinco em diferentes intervalos de tempo. Essa condição não acontece quando o pó de zinco é disponibilizado integralmente no início do processo, devido à redução dos metais ou a formação dos produtos (hidróxidos/sais) insolúveis.

A Tabela IV.2 mostra a remoção de cádmio em experimentos com adição estagiada e 200% de excesso estequiométrico do pó de zinco. Para o ensaio 1, o pó de zinco foi dividido em três frações iguais e adicionado nos intervalos de tempo 0, 90 e 180min. Para o ensaio 2, esta mesma quantidade foi adicionada em duas frações equivalentes nos tempos 0 e 120min. Para o ensaio 3, 67% do pó de zinco foi adicionado no início ($t = 0\text{min}$) e o restante, 33%, em 120min. Para uma única adição do pó de zinco (200% em $t = 0\text{min}$), apenas 98,9% do cádmio foi removido; $7,80\text{mg.L}^{-1}$ Cd permaneceram em

solução. Os resultados mostram o aumento na remoção de cádmio com a adição estagiada do pó de zinco. No entanto, os valores de concentração residual de cádmio obtidos nas três primeiras condições ainda não atendem aos limites aceitáveis para a eletrorrecuperação de zinco. O teste 4 foi realizado com um excesso estequiométrico de 300%, sendo o pó de zinco adicionado em 3 etapas: 50% no início ($t = 0\text{min}$), 25% em 90min e 25% em 180min. Observa-se que a concentração final de cádmio foi reduzida para $0,64\text{mg.L}^{-1}$ (remoção de 99,9%), atingindo a especificação industrial ($< 1\text{mg.L}^{-1}$). Nessa condição, cobre e chumbo foram removidos em 99,7% e 95,7%, respectivamente. O níquel e o cobalto permaneceram em solução nas concentrações de 4mg.L^{-1} Ni e $8,2\text{mg.L}^{-1}$ Co, o que representa uma baixa remoção, sendo de 25,4% para o níquel e 9,1% para o cobalto.

A Figura 4.9 evidencia a variação logarítmica da concentração de cádmio, cobre, chumbo, níquel e cobalto em função do tempo para as diferentes condições experimentais 1, 2, 3 e 4, descritas na Tabela IV.2. Observa-se que o aumento do número de estágios e do tempo de reação favorece a remoção de Cd, Cu e Pb, mas não afeta a remoção de Ni e Co, de forma coerente com a seletividade da cementação em baixa temperatura ($27\pm 2^\circ\text{C}$).

Tabela IV.2: Efeito da adição estagiada do pó de zinco na concentração final de cádmio no eletrólito industrial, e a remoção (%) de cádmio associada aos excessos de Zn/Me de 200% (1, 2 e 3) e 300% (4).

Ensaio/Condição	[Cd] (mg.L^{-1})	Remoção (% Cd)
1: 33,3% em $t = 0$, 90 e 180min	6,34	99,09
2: 50% em $t = 0$ e 120min	2,91	99,58
3: 66,7% em $t = 0$ e 33,3% em $t = 120\text{min}$	1,27	99,82
4: 50% em $t = 0$, 25% em $t = 90$ e 25% em $t = 180\text{min}$	0,64	99,90

Tempo: 240min

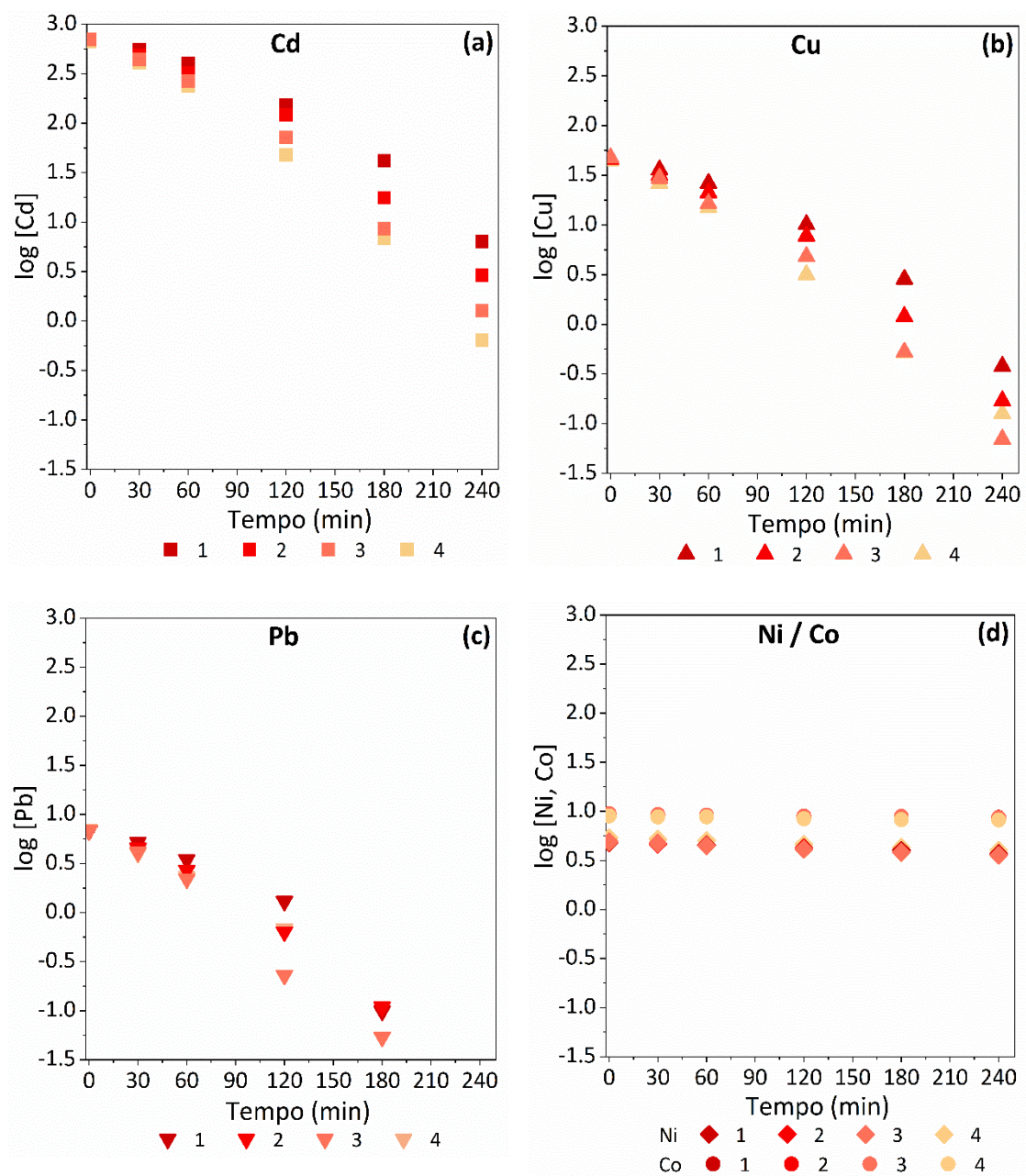


Figura 4.9: Efeito da adição estagiada na remoção de (a) cádmio, (b) cobre, (c) chumbo, (d) níquel e cobalto em eletrólito industrial. Concentrações iniciais: $150\text{-}160\text{g.L}^{-1}$ Zn, $640\text{-}740\text{mg.L}^{-1}$ Cd, $43\text{-}48\text{mg.L}^{-1}$ Cu, $7\text{-}11\text{mg.L}^{-1}$ Co, $6\text{-}9\text{mg.L}^{-1}$ Pb, $4\text{-}6\text{mg.L}^{-1}$ Ni; pó de zinco ($-0,074+0,053\text{mm}$); ($27\pm 2^\circ\text{C}$). As condições de 1 a 4 estão descritas na Tabela IV.2. Os pontos representam a média de duplicatas.

A análise de FRX (% (m/m)) do cimento obtido no ensaio 4 (300% de excesso estequiométrico) mostrou 58% Zn, seguido por 29% Cd e, em menor extensão, Cu (3%) e Pb (0,6%). O teor de níquel foi inferior a 0,05% (m/m). O excesso de zinco (em mol.kg⁻¹) em relação ao teor de cádmio, cobre, chumbo e níquel foi equivalente a 2,5 (excesso de 250%). Este valor também é significativamente menor que a razão molar Zn/Me de 14,5 (excesso de 1450%) obtida no resíduo industrial. Um cimento enriquecido em Cd (29% (m/m) vs. aprox. 7% (m/m) no resíduo industrial) também foi encontrado nas condições adotadas. A composição do resíduo foi confirmada por ICP-OES. Uma separação eficiente dos produtos de cementação torna-se possível, com o aumento na pureza e valor agregado dos coprodutos.

A Figura 4.10 mostra a fotomicrografia do cimento obtido nesta purificação seletiva. De acordo com a análise das Figuras 4.10(a) e 4.10(d), é possível observar uma região compacta ao centro das partículas, onde o zinco é o constituinte majoritário (95%, análise EDS). No entorno, uma camada intermediária com maiores concentrações de zinco e oxigênio, e menor teor de enxofre (Figuras 4.10(c), 4.10(d) e 4.10(e)) foi identificada, sugerindo a presença de hidróxidos e sulfatos de zinco. Na camada mais externa, pode-se notar uma formação dendrítica com predominância de cádmio, e em menores proporções, de cobre (Figuras 4.10(b) e 4.10(f)). De acordo com análises de EDS pontual nos dendritos, o teor de cádmio é de cerca de 60%, seguido por 18% Zn, 14% O e 8% Cu.

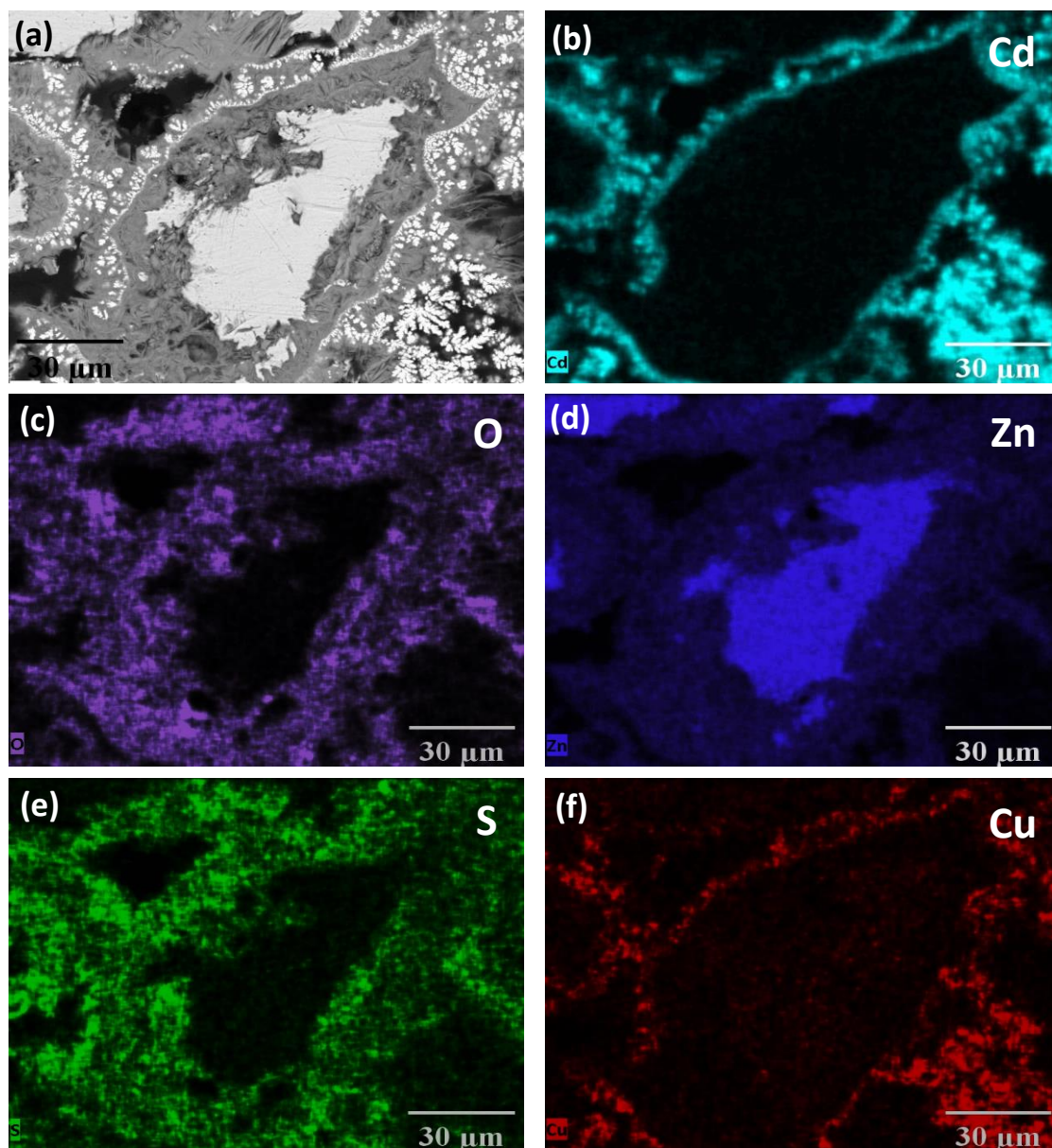


Figura 4.10: (a) Imagem de elétrons retroespalhados/microscopia eletrônica de varredura (*backscattered electrons*-BSE/MEV, 1.000X) e mapeamento químico do cimento obtido na primeira etapa de purificação seletiva mostrada na Figura 4.9(a) - 4, onde (b) Cd; (c) O; (d) Zn; (e) S; (f) Cu.

4.3. Remoção de Cobalto e Níquel

4.3.1. Efeito do Cobre na presença de Antimônio

A presença de ativadores, como cobre e antimônio, e de temperaturas mais elevadas são necessárias para a remoção do níquel e, especialmente, do cobalto via cementação com pó de zinco. KARLSSON *et al.* (2018) argumentaram que o cobre e o antimônio precipitam nos primeiros 90s, formando um substrato preferencial para a deposição de cobalto. Segundo VAN DER PAS e DREISINGER (1996), o cobre deposita-se na forma de cristais dendríticos, o que aumenta a área superficial do pó de zinco, enquanto o antimônio é responsável por dificultar a formação da camada de hidróxidos e de sais de zinco que se intensifica com a evolução do hidrogênio (KARLSSON *et al.*, 2018; NELSON *et al.*, 2000). Na ausência de ativadores, grandes quantidades de sulfatos básicos precipitam ao redor do núcleo de zinco, reduzindo assim, a cementação do cobalto (DREHER *et al.*, 2001; BØCKMAN e ØSTVOLD, 2000a; SINGH, 1996). O aumento da concentração de cobre na presença de antimônio potencializa a remoção do níquel e cobalto (KARLSSON *et al.*, 2018; BOYANOV *et al.*, 2004), formando um produto sólido mais estável e resistente à redissolução (LEW, 1994). Vários estudos foram realizados na presença de outros ativadores, como arsênio, cádmio e chumbo (KRAUSE e SANDENBERGH, 2015; YANG *et al.*, 2006; ZENG *et al.*, 2006; DREHER *et al.*, 2001; TOWAZA *et al.*, 1992).

O efeito dos íons cobre na presença de antimônio foi avaliado utilizando soluções com diferentes concentrações de Cu^{2+} . A Figura 4.11 mostra o perfil de concentração em função do tempo para Co, Ni, Cu e Sb, nas concentrações de cobre de 0, 40, 100 e 200mg.L⁻¹. Os resultados evidenciam que a presença de cobre é essencial para a formação do substrato rico em antimônio. Na ausência de cobre, a concentração inicial de Sb é reduzida a um máximo de 45%, enquanto as concentrações de Co e Ni são reduzidas em 20% e 30%, respectivamente. A redissolução de Co, Ni e Sb é sugerida para tempos superiores a 90min. Quando a concentração de cobre aumenta, observa-se a precipitação do Sb concomitantemente com a deposição de cobre. Essa deposição cresce com o aumento da concentração de cobre, atingindo percentuais de remoção de Sb de 89,5% em 100mg.L⁻¹ Cu, e 98% com 200mg.L⁻¹, nos primeiros 15min.

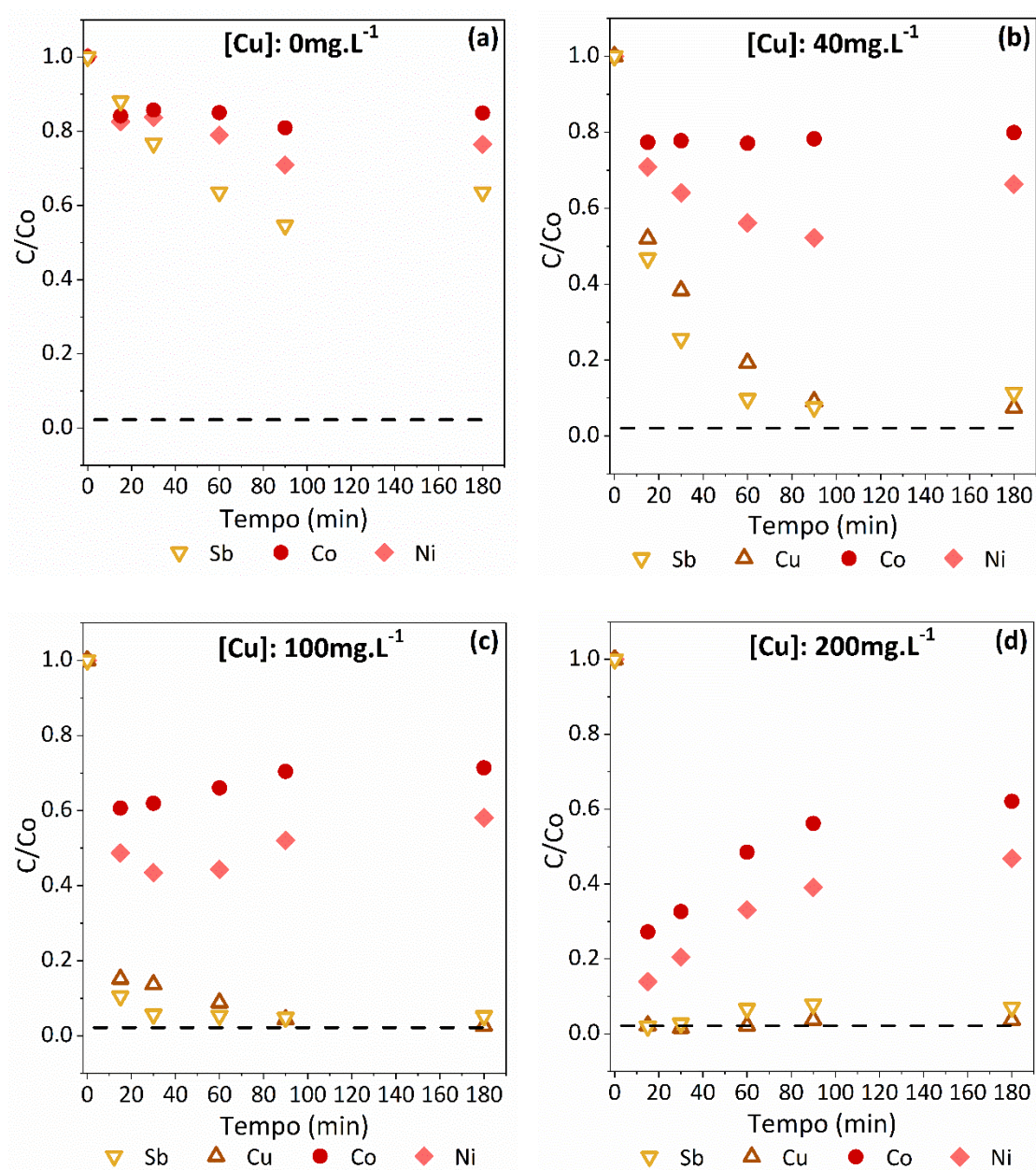


Figura 4.11: Efeito do cobre na cementação de cobalto e níquel a partir de uma solução sintética contendo 10mg.L⁻¹ Co e 5mg.L⁻¹ Ni. Ativadores: 10mg.L⁻¹ Sb e (a) 0, (b) 40, (c) 100 e (d) 200mg.L⁻¹ Cu; 75°C; pó de zinco (-0,074+0,053mm); excesso estequiométrico de 400% Zn. A linha tracejada representa 0,2mg.L⁻¹. Os pontos representam a média de duplicatas.

A adição de cobre também favorece a remoção de Ni e Co. Na ausência de cobre, apenas 29% de Ni (90min) foi removido. Este valor aumentou para 47,8% (90min) com 40mg.L⁻¹ Cu, e para 56,5% (30min) e 86,1% (15min) com 100 e 200mg.L⁻¹ Cu, respectivamente. A concentração residual de níquel, na melhor condição (200mg.L⁻¹ Cu, 15min) foi de 0,79mg.L⁻¹. Na ausência de cobre, o maior percentual de remoção de Co foi de 19% em 90min. Quando 40mg.L⁻¹ de cobre foram adicionados à solução, esse valor aumentou para 23% em 60min. O aumento na concentração para 100mg.L⁻¹ e 200mg.L⁻¹ Cu otimizou a remoção do cobalto de 39,4% para 72,8% (15min), nesta ordem. Elevadas concentrações de cobre não impediram a redissolução do cobalto e níquel após cerca de 15min. Os valores foram insatisfatórios do ponto de vista industrial, com exigências de concentração de cobalto inferior a 0,2mg.L⁻¹ (linha tracejada) e concentração de níquel inferior a 0,5mg.L⁻¹.

4.3.2. Efeito da Pré-ativação do Pó de Zinco

Alguns fatores considerados importantes na cementação do cobalto são o excesso e a área superficial do pó de zinco, devido a sua influência no número total de sítios ativos disponíveis para a reação (DREHER *et al.*, 2001). Com o intuito de aumentar a área superficial e formar um substrato preferencial, VAN DER PAS e DREISINGER (1996) realizaram a cementação prévia do cobre e antimônio com o pó de zinco, dando origem a um material identificado como pré-cimento, que foi utilizado posteriormente para a remoção do cobalto. No entanto, o uso deste pré-cimento foi relatado como ineficiente, pois as taxas de remoção obtidas foram idênticas às aquelas observadas quando cobalto, cobre e antimônio foram adicionados simultaneamente à solução. De acordo com SINGH (1996) e NELSON *et al.* (2000), a adição combinada do pré-cimento com o pó de zinco fresco (ausência de ativadores) otimiza a cementação do cobalto. Essas duas abordagens foram reavaliadas no presente trabalho.

A Figura 4.12 mostra o efeito da ativação prévia do pó de zinco na remoção do cobalto e níquel a partir de soluções preparadas em laboratório. As adições de pó de zinco fresco (FD), ativado (AD) ou a combinação de ambos (AD+FD) foram avaliadas nos intervalos correspondentes a 0, 15, 30, 45, 60 e 75min ou em adição única ($t = 0$ min), com um tempo total de cementação de 120min.

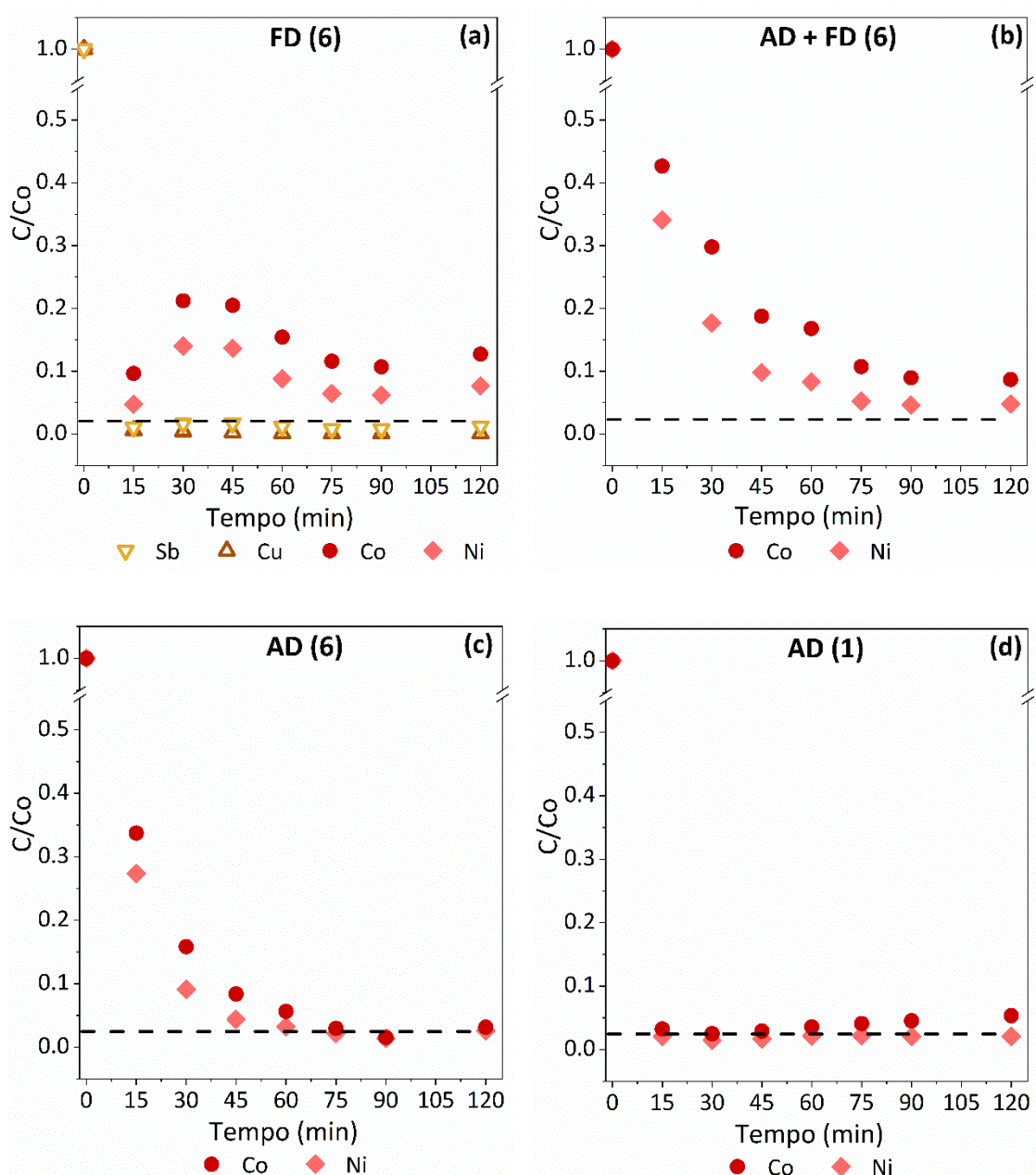


Figura 4.12: Efeito da ativação prévia do pó de zinco na cementação de 10mg.L^{-1} Co e 5mg.L^{-1} Ni utilizando (a) pó de zinco fresco em solução de Cu e Sb (FD), em 6 adições; (b) pó de zinco ativado e fresco, AD+FD, 6 adições; (c) pó de zinco ativado, AD, 6 adições; (d) pó de zinco ativado, AD, única adição ($t = 0\text{min}$). *Ativação*: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$) em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75\text{-}85^\circ\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. *Cementação*: 85°C , pH 4,3-4,6, 120min. A linha tracejada representa $0,2\text{mg.L}^{-1}$. Os pontos representam a média de duplicatas.

Ao adicionar o pó de zinco fresco, FD, a uma solução contendo antimônio e cobre (Figura 4.12(a)), é possível perceber a precipitação desses metais nos primeiros minutos de reação. No entanto, a redissolução do cobalto e níquel ocorre logo após 15min. Observam-se oscilações nas concentrações residuais, sendo as maiores remoções obtidas em 15min, o que corresponde a 90,3% para o cobalto e 95,3% para o níquel. Neste instante, as concentrações residuais foram equivalentes a $0,89\text{mg.L}^{-1}$ Co e $0,26\text{mg.L}^{-1}$ Ni. Os resultados mostram que a presença de antimônio e cobre em solução e a adição estagiada de pó de zinco fresco (FD), por si só, não são suficientes para evitar a redissolução e promover eficiente remoção do cobalto ($< 0,2\text{mg.L}^{-1}$) e níquel.

Ao combinar o pó de zinco pré-ativado e fresco, AD+FD, (Figura 4.12(b)), uma remoção progressiva de cobalto e níquel foi observada ao longo do tempo de reação. A redissolução do cobalto e níquel não ocorreu. No entanto, a combinação do pó de zinco ativado com o pó de zinco fresco foi insuficiente para remover o cobalto nos níveis industriais exigidos. Cerca de $0,67\text{mg.L}^{-1}$ Co e $0,23\text{mg.L}^{-1}$ Ni permaneceram em solução, representando percentuais de remoção de 91,3% para o cobalto e 95,2% para o níquel em 120min.

É possível remover o cobalto e o níquel de forma eficiente com o pó de zinco pré-ativado, AD, conforme mostrado na Figura 4.12(c). Nesse caso, a redissolução também foi evitada. Embora a cinética de remoção do níquel seja favorecida em relação ao cobalto, a mesma remoção (98,5%) foi obtida para os dois metais em 90min. As concentrações finais de cobalto e níquel foram de $0,13\text{mg.L}^{-1}$ e $0,07\text{mg.L}^{-1}$, respectivamente. A ativação prévia do pó de zinco provou ser um aspecto importante da cementação dessas impurezas. Melhoria significativa na remoção de cobalto foi observada utilizando o pó de zinco pré-ativado em relação à adição simultânea de pó de zinco fresco e ativadores (Figura 4.11), o que contraria os resultados de SINGH (1996). Para este autor, a remoção do cobalto é mais eficiente com a mistura do pó de zinco fresco ao cimento reciclado, atingindo percentuais de remoção de 97% no segundo estágio, após 60min.

Remoções eficientes também foram observadas em única adição (100% em $t = 0\text{min}$) do pó de zinco pré-ativado (Figura 4.12(d)). A redução no número de adições é atraente do ponto de vista da prática industrial. Este procedimento também melhorou a cinética da reação. Os limites desejados foram atingidos nos primeiros 30min, com remoções de 97,5% de Co (residual de $0,20\text{mg.L}^{-1}$) e 98,5% de Ni (residual de $0,07\text{mg.L}^{-1}$). Os resultados reforçam as vantagens da remoção de cobalto e níquel em tempos de reação curtos ($< 30\text{min}$), para evitar a redissolução. Em uma única adição, o pó de zinco torna-se inteiramente disponível no início da reação, implicando em alto consumo nos primeiros minutos. Após 30min, a redução na quantidade de zinco disponível para a cementação favorece a redissolução das impurezas. A evolução de hidrogênio, o aumento do pH e a precipitação dos sulfatos também podem ocorrer, dificultando a remoção eficiente, em especial, do cobalto.

4.3.3. Cementação na presença de Eletrólito Industrial

No processo industrial, a concentração de zinco no eletrólito encontra-se na faixa de $130\text{-}180\text{g.L}^{-1}$ (SINCLAIR, 2005), sendo 150g.L^{-1} , o valor típico, conforme mostrado na Tabela II.1. Na presença de íons zinco (Zn^{2+}) em solução, a cementação do cobalto pode ser inibida (KARLSSON *et al.*, 2018). Segundo XIONG e RITCHIE (1988), a polarização ocorre devido ao excesso de cátions (Zn^{2+}) ao redor do núcleo de zinco. Esses cátions adsorvem na superfície do pó de zinco e alteram o potencial zeta para valores mais positivos. Assim, as cargas elétricas positivas são repelidas, evitando a migração dos íons Co^{2+} para a superfície redutora. O efeito da concentração dos íons zinco na cementação do cobalto não foi observado no presente trabalho, como será mostrado nos parágrafos seguintes.

A cinética de cementação do cobalto e níquel a partir de eletrólito contendo $150\text{g.L}^{-1} \text{Zn}^{2+}$ foi avaliada (Figura 4.13). A solução industrial foi utilizada após a remoção do cádmio. O pó de zinco ativado foi adicionado em uma única adição ($t = 0\text{min}$) com um tempo total de cementação equivalente a 120min. O efeito da granulometria do pó de zinco foi também avaliado.

A Figura 4.13(a) evidencia a remoção de cobalto e níquel, a partir de eletrólito sintético, na ausência dos íons zinco, utilizando partículas mais grosseiras (Zn_c $d_{50} \approx 0,14\text{mm}$). O percentual máximo de remoção foi obtido em 30min, sendo de 97,5% para o cobalto e de 98,5% para o níquel. As concentrações residuais equivalentes foram de $0,20\text{mg.L}^{-1}$ Co e $0,07\text{mg.L}^{-1}$ Ni.

A Figura 4.13(c) mostra os resultados obtidos utilizando o pó de zinco mais fino (Zn_f $d_{50} \approx 0,012\text{mm}$). Altas taxas de remoção foram alcançadas nos primeiros 15min. A cinética da reação foi favorecida. O mesmo percentual de remoção foi obtido para o cobalto e níquel: 99,5% (15min). Nesse momento, apenas $0,03\text{mg.L}^{-1}$ de cobalto e níquel permaneceram em solução. A redissolução foi aparentemente evitada com o material mais fino. Segundo KRAUSE e SANDENBERGH (2015), a cementação é favorecida com o pó de zinco em granulometria mais fina. No entanto, o tempo de reação deve ser controlado para evitar a redissolução. O pó de zinco fino proporciona maior área de superfície para a deposição das impurezas (NELSON *et al.*, 2000).

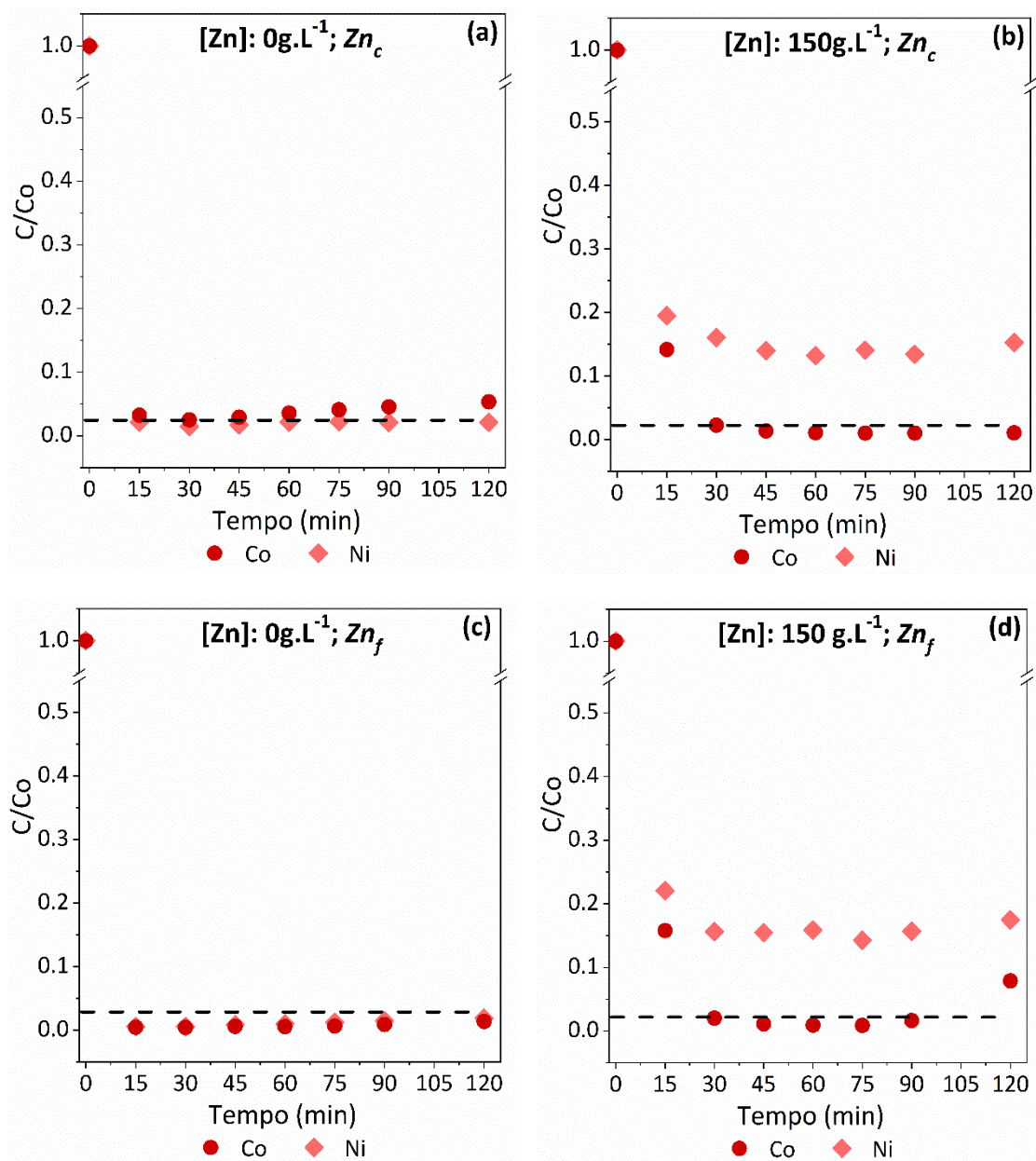


Figura 4.13: Efeito da concentração de zinco e do tamanho das partículas do pó de zinco (em única adição) na cementação de cobalto e níquel (a) $0g.L^{-1} Zn^{2+}$ (Zn_c $d_{50} \approx 0,14mm$); (b) $150g.L^{-1} Zn^{2+}$ (Zn_c $d_{50} \approx 0,14mm$); (c) $0g.L^{-1} Zn^{2+}$ (Zn_f $d_{50} \approx 0,012mm$); (d) $150g.L^{-1} Zn^{2+}$ (Zn_f $d_{50} \approx 0,012mm$); $85^{\circ}C$, pH 4,3-4,6, 120min. A linha tracejada representa $0,2mg.L^{-1}$. Os pontos representam a média de duplicatas.

Na Figura 4.13(b), o eletrólito industrial com concentração de 150g.L^{-1} de zinco e o pó de zinco em tamanhos de partícula mais grosseiro ($Zn_c d_{50} \approx 0,14\text{mm}$) foram utilizados. Neste caso, é possível perceber que os íons Zn^{2+} afetaram a cinética de cementação, em especial do níquel, e em menores proporções, do cobalto (até 15min). Nos primeiros 30min, a especificação industrial ($< 0,2\text{mg.L}^{-1}$) para o cobalto é atingida, representando uma remoção de 97,7%. Este percentual aumenta ao longo do tempo, sendo de 98,9% em 60min, com concentração residual abaixo de $0,1\text{mg.L}^{-1}$ Co. Problemas de redissolução não ocorreram para o cobalto. A presença dos íons Zn^{2+} impactou de forma expressiva a cementação do níquel. Em 30min, cerca de 84% dessa impureza foi removida, permanecendo na solução industrial $0,7\text{mg.L}^{-1}$ Ni. A máxima remoção (87%) aconteceu em 60min, com concentração residual de $0,5\text{mg.L}^{-1}$ Ni, o que atende à especificação industrial (Tabela II.1).

Na Figura 4.13(d), o pó de zinco mais fino ($Zn_f d_{50} \approx 0,012\text{mm}$) foi adicionado à solução contendo 150g.L^{-1} de Zn^{2+} . A cinética lenta de reação, principalmente em relação ao níquel, pode ser observada. Em 30min, cerca de 98% do cobalto foi removido e a especificação industrial foi atendida. O máximo percentual de remoção foi de 99% em 60min. Nesse momento, apenas $0,09\text{mg.L}^{-1}$ Co permaneceram no eletrólito. A redissolução do cobalto cementado ocorreu após 75min de reação. Em relação a cementação de níquel, o mesmo percentual de remoção (aprox. 84%) foi alcançado em 30min, utilizando diferentes tamanhos de partículas do pó de zinco. No entanto, a redissolução aconteceu logo após os 45min, com o material mais fino. O máximo percentual de remoção do níquel foi de 86% em 75min, com concentração residual de $0,6\text{mg.L}^{-1}$ Ni.

O efeito da redução no tamanho das partículas do pó de zinco não foi notável na cementação das impurezas cobalto e níquel, em eletrólito industrial. Isso pode ser confirmado pelos valores muito próximos dos percentuais de remoção alcançados para os diferentes tamanhos de partículas. BØCKMAN e ØSTVOLD (2000a) sugerem que o uso do pó de zinco ($d < 0,036\text{mm}$) contribui para a redissolução do cobalto após 30min de reação. Esses autores relataram uma taxa mais lenta de remoção do cobalto com partículas maiores do pó de zinco, porém os problemas relacionados à redissolução foram menores. Os resultados aqui apresentados corroboram essa tendência, em especial para o níquel.

As diferenças na morfologia são observadas comparando o pó de zinco antes (Figura 4.14(a)) e após a ativação com cobre e antimônio (Figura 4.14(b)). A superfície do pó de zinco fresco apresenta-se com poucas irregularidades e as partículas alongadas predominam. Após a ativação, a superfície tornou-se mais rugosa e estruturas plaquetárias são formadas. Essas estruturas também foram observadas por KARLSSON *et al.* (2018) e sugeridas como $ZnSO_4$ por BØRVE e ØSTVOLD (1994). Zinco, oxigênio e cobre são os elementos identificados pela análise de EDS. Não foi observada a presença de antimônio, provavelmente devido à sua baixa concentração na solução de ativação (10mg.L^{-1}). A morfologia do produto obtido após a cementação do cobalto e níquel no eletrólito sintético, na ausência dos íons zinco, pode ser observada na Figura 4.14(c). Um núcleo de zinco bem definido é notório, com uma camada compacta aderente e externa contendo Zn, O, S (Figuras 4.14(d), 4.14(e) e 4.14(f)) e menores teores de Cu, Co e Ni. Esta composição permite inferir que hidróxidos e sulfatos de zinco estão presentes. Ligas de Cu-Sb não foram identificadas nos produtos.

Na Figura 4.15(a), é possível observar a morfologia do produto obtido após a cementação do cobalto e níquel em eletrólito industrial, na presença dos íons zinco. Dois núcleos “interligados” de zinco podem ser observados. Ao redor destes núcleos, têm-se o cobre, em aspecto dendrítico (Figuras 4.15(b), 4.15(d)), além de enxofre e zinco (Figuras 4.15(b), 4.15(c)), e em menores proporções o antimônio e cobalto (Figuras 4.15(e), 4.15(f)), o que pode ser justificado pela baixa concentração no eletrólito. De acordo com a análise de EDS pontual, a camada externa que envolve os núcleos de zinco apresenta teores relativos: 57-68% Zn; 18-26% O; 7-15% Cu; 2-7% S; 1-2% Co, sendo Ni e Sb < 1%.

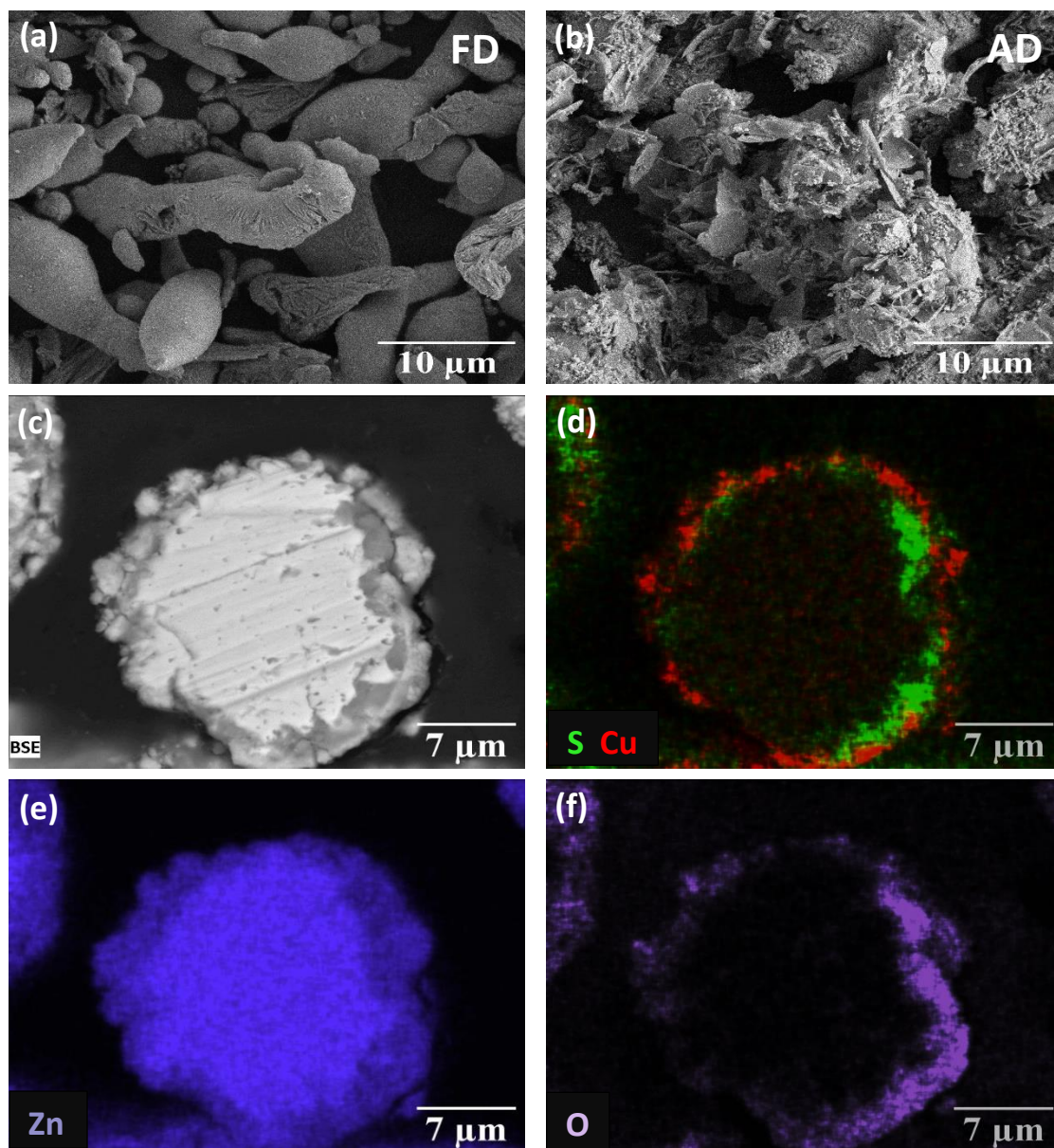


Figura 4.14: Micrografia (a) pó de zinco fresco, FD; (b) pó de zinco pré-ativado com cobre e antimônio, AD, (*secondary electrons-SE/MEV*, 8.000X); (c) Imagem de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons-BSE/MEV*, 4.000X). Mapeamento químico dos produtos de cementação obtidos em eletrólito sintético e ausência dos íons zinco, onde (d) S, Cu; (e) Zn; (f) O.

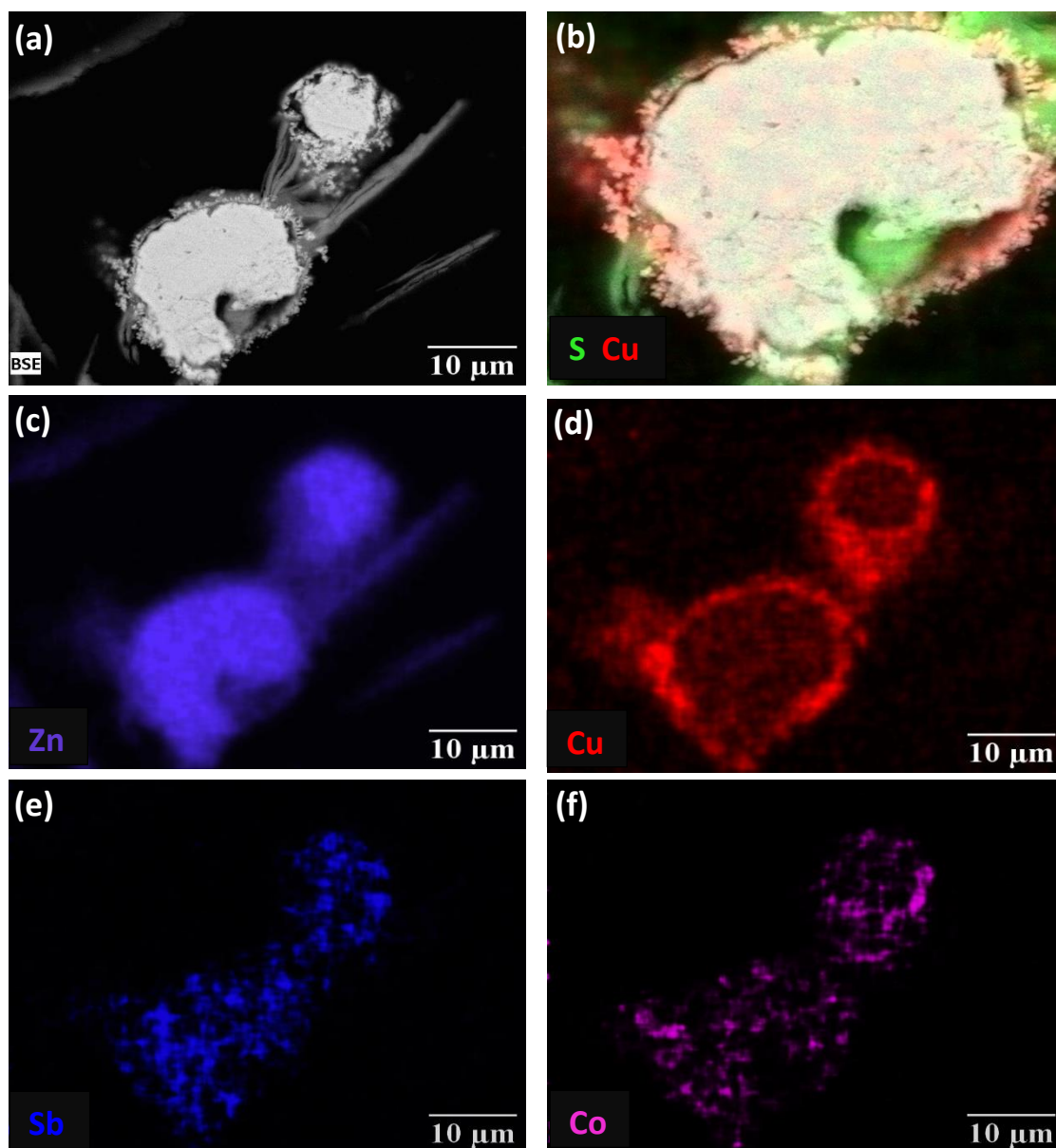
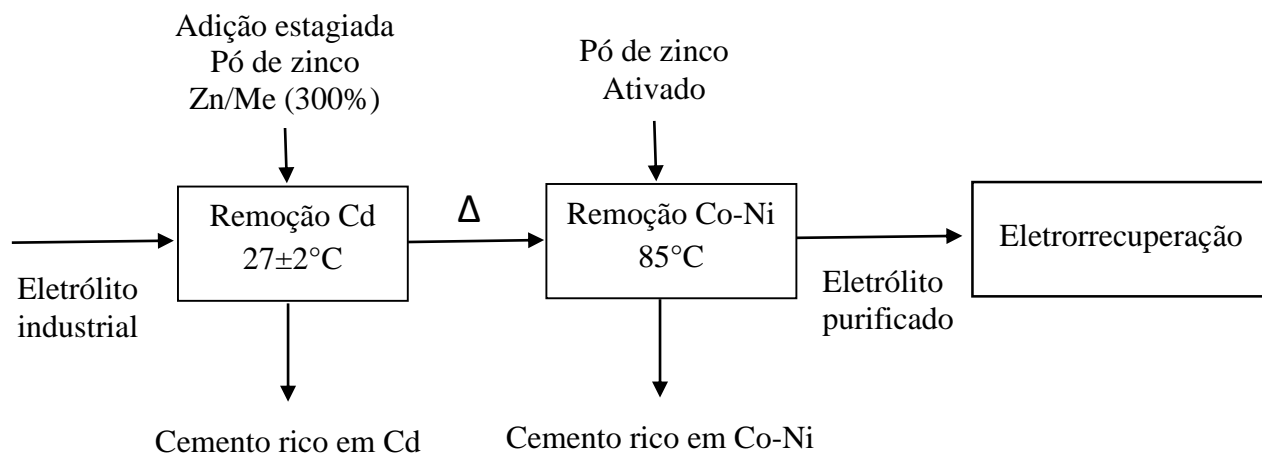


Figura 4.15: (a) Imagem de elétrons retroespalhados/microscopia eletrônica de varredura (*backscattered electrons*-BSE/MEV, 2.500X). Mapeamento químico dos produtos de cementação obtidos em eletrólito industrial e na presença dos íons zinco, onde (b) S, Cu; (c) Zn; (d) Cu; (e) Sb; (f) Co.

4.4. Fluxograma Proposto

A Figura 4.16 mostra o fluxograma industrial alternativo proposto com base nos resultados obtidos e com vistas a se obter uma remoção mais seletiva dos metais e uma redução no consumo do pó de zinco na etapa de purificação. O fluxograma permite a obtenção de cimento de cádmio enriquecido (29% (m/m) vs. aprox. 7% (m/m) no resíduo industrial) e com baixo teor de níquel (0,05% (m/m)) na primeira etapa em cementação, conduzida em temperatura ambiente ($27\pm 2^{\circ}\text{C}$). O processo aponta para a possibilidade de redução do consumo do pó de zinco (acima de 50% em relação à prática industrial) e de energia, por ser realizado em temperatura ambiente. Na segunda etapa, o cimento rico em cobalto e níquel é obtido com a elevação da temperatura (85°C) e o emprego de pó de zinco pré-ativado com Sb e Cu. A especificação industrial em termos de concentrações de Cd, Co e Ni na solução purificada é atendida em ambas as etapas de purificação. As etapas posteriores de dissolução e separação seletiva podem ser reduzidas ou eliminadas, dependendo da sua finalidade, sejam elas, descarte ou aproveitamento dos produtos. O cimento de cádmio, por exemplo, pode ser lixiviado com uma solução de ácido sulfúrico. O cobre e o chumbo não se dissolvem e podem ser separados por filtração. O cimento de níquel-cobalto pode ser posteriormente purificado localmente ou em uma instalação industrial de níquel-cobalto.

(a)



(b)

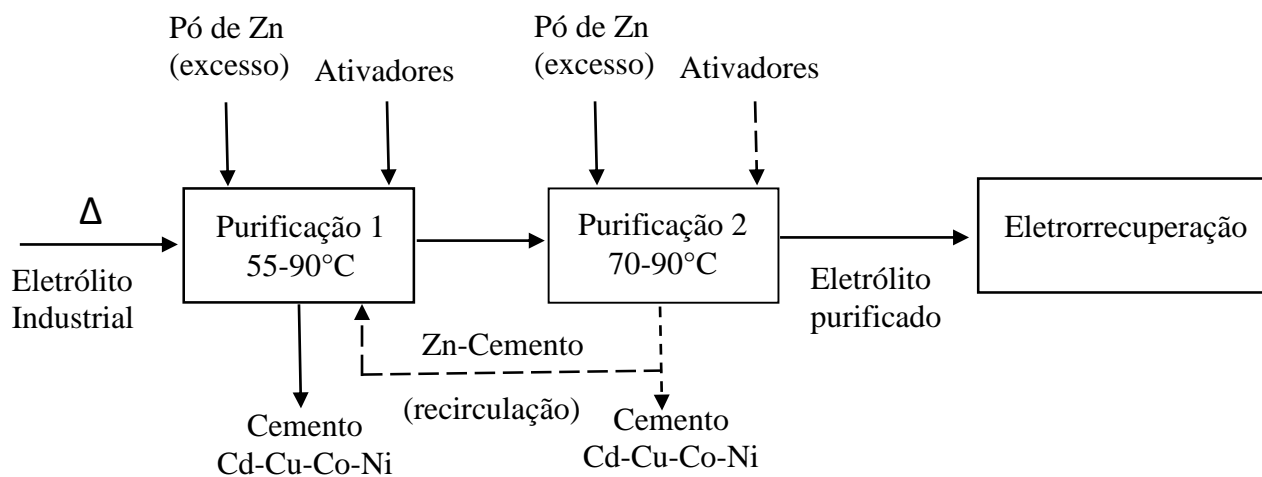


Figura 4.16: Comparação entre (a) Fluxograma industrial alternativo proposto no presente trabalho e o (b) Fluxograma típico da etapa de purificação do eletrólito industrial de zinco no processo RLE.

5. CONCLUSÕES

A temperatura mostrou ser um parâmetro essencial na cementação seletiva de cádmio, níquel e cobalto com o pó de zinco. Remoções eficientes do cádmio, cobre e chumbo (> 96%) foram realizadas em temperatura ambiente ($27\pm 2^\circ\text{C}$), com um excesso estequiométrico Zn/Metais de 400%. Problemas relacionados com a contaminação do cádmio pela presença do níquel foram evitados, e isto foi evidenciado pela baixa concentração deste metal no cimento (0,05% (m/m) Ni; 30% (m/m) Cd). Controle químico foi observado na cementação do níquel (energia de ativação de $43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, reação de primeira ordem), enquanto a difusão foi a etapa controladora na cementação do cádmio, cobre e chumbo (energia de ativação $< 29\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, reação de primeira ordem).

A adição estagiada do pó de zinco em temperatura ambiente ($27\pm 2^\circ\text{C}$) permitiu reduzir o consumo de zinco para 300% (excesso molar Zn/Metais), com os mesmos níveis de cádmio (29% (m/m)), com remoções de cobre e chumbo, e baixo teor de níquel ($< 0,05\%$ (m/m)) no cimento. O cádmio esteve presente ao redor de uma camada rica em zinco e oxigênio, em formações dendríticas.

A presença de ativadores, como cobre ($200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e antimônio ($10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), e elevadas temperaturas foram necessárias para a remoção do níquel, e especialmente, do cobalto. O aumento da concentração de cobre favoreceu a remoção do cobalto e do níquel nos primeiros minutos de reação. No entanto, a especificação industrial para alimentação da eletrorrecuperação não foi atendida. Problemas de redissolução ocorreram nas diferentes adições de cobre (0, 40, 100, $200\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). A pré-ativação do pó de zinco mostrou ser um parâmetro relevante na remoção de cobalto (> 97,5%) e níquel (> 98,5%), e no controle da redissolução das impurezas cementadas. No eletrólito sintético, e em uma única adição de pó de zinco ativado, os limites industriais para a eletrólise foram atingidos nos primeiros 30min de reação. Diferenças em relação à morfologia foram observadas no pó de zinco após a ativação. O aumento da rugosidade e das estruturas plaquetárias forneceram maior área de superfície para a cementação do cobalto e níquel.

O tamanho de partículas mais fino do pó de zinco favoreceu a remoção do cobalto e do níquel a partir da solução sintética. Elevadas taxas de remoção (99,5%) foram observadas nos primeiros 15min. As concentrações residuais dessas impurezas foram de 0,03mg.L⁻¹. No eletrólito industrial, o pó de zinco mais fino não otimizou a remoção do cobalto e níquel. A presença de íons zinco na solução não afetou a remoção do cobalto que se manteve superior à 97%. No entanto, dificultou a cementação do níquel. O máximo percentual de remoção, 87%, foi alcançado em 60min de reação. A concentração residual de níquel equivalente a 0,5mg.L⁻¹ atendeu aos requisitos industriais.

Um fluxograma de processo foi proposto para aumentar a seletividade na cementação das impurezas a partir do eletrólito industrial de zinco. Um cimento de cádmio com baixo teor de níquel (0,05% (m/m) Ni) e um cimento de cobalto-níquel foram produzidos em duas etapas de purificação. O processo também permitiu a redução do consumo do pó de zinco, bem como do tempo de reação.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- i. Aprofundar o estudo termodinâmico da seletividade do processo, com o auxílio de softwares como HSC e PHREEQC e o modelamento computacional para a previsão das condições de precipitação das impurezas.

- ii. Aprofundar a caracterização dos produtos de cementação em relação às fases metálicas e oxidadas, bem como realizar a sua quantificação, visando lixiviações mais seletivas na etapa de tratamento dos cimentos.

- iii. Avaliar o efeito de parâmetros cinéticos na lixiviação seletiva indicada acima.

- iv. Realizar a avaliação econômica do processo proposto visando à possibilidade de implementação em escala industrial.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABKHOSHK, E.; JORJANI, E.; AL-HARAHSEH, M.S.; RASHCHI, F.; NAAZERI, M. Review of the hydrometallurgical processing of non-sulfide zinc ores. *Hydrometallurgy*, vol. 149, p.153-167, 2014.
- AMIN, N.K.; EL-ASHTOUKHY, E-S.Z.; ABDELWAHAB, O. Rate of cadmium ions removal from dilute solutions by cementation on zinc using a rotating fixed bed reactor. *Hydrometallurgy*, vol. 89, p. 224-232, 2007.
- AUROUSSEAU, M.; PHAM, N.T.; OZIL, P. Effects of ultrasound on the electrochemical cementation of cadmium by zinc powder. *Ultrasonics Sonochemistry*, vol.11, p. 23-26, 2004.
- BØCKMAN, O.; ØSTVOLD, T. Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolyte. *Hydrometallurgy*, vol. 54, p. 65-78, 2000a.
- BØCKMAN, O.; ØSTVOLD, T.; VOYIATZIS, G.A.; PAPTAEODOROU, G.N. Raman spectroscopy of cemented cobalt on zinc substrates. *Hydrometallurgy*, vol. 55, p. 93-105, 2000.
- BØCKMAN, O.; ØSTVOLD, T. The influence of tartrate on cobalt cementation on a rotating zinc disc in zinc sulphate. *Hydrometallurgy*, vol. 55, p. 107-112, 2000b.
- BØRVE, K.; ØSTVOLD, T. Norzink removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes. *Hydrometallurgy*. Springer, Netherlands, p. 563-577, 1994.
- BOYANOV, B.S.; KONAREVA, V.V.; KOLEV, N.K. Purification of zinc sulfate solutions from cobalt and nickel through activated cementation. *Hydrometallurgy*, vol. 73, p. 163-168, 2004.
- BOZHKOVA, C.; PETROVA, M.; RASHKOV, S. Nickel and cobalt synergism effect in zinc electrowinning from sulphate electrolytes. *Journal of applied electrochemistry*, vol. 22, p. 73-81, 1992.
- BROOK HUNT. The long-term outlook for zinc, Zinc metal service. *Mining & Metal Consultants*, 2017 apud TEIXEIRA, F.M. Efeito da densidade de corrente e da concentração de íons fluoreto e ácido no eletrólito sobre a aderência do depósito de zinco ao catodo de alumínio. Belo Horizonte, 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2020.

- CASAROLI, S.J.G.; COHEN, B.; TONG, A.R.; LINKSON, P.; PETRIE, J.G. Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits. *Minerals Engineering*, vol. 18, p.1282-1288, 2005.
- DEMIRKIRAN, N.; EKMEKYAPAR, A.; KÜNKÜL, A.; BAYSAR, A. A kinetic study of copper cementation with zinc in aqueous solutions. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 82, p. 80-85, 2007.
- DIB, A.; MAKHLOUFI, L. Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulphate industrial solution containing copper. Part II: Onto zinc powder. *Chemical Engineering Journal*, vol. 123, p. 53-58, 2006.
- DIB, A.; MAKHLOUFI, L. Mass transfer correlation of removal of nickel by cementation onto rotating zinc disc in industrial zinc sulfate solutions. *Minerals Engineering*, vol. 20, p. 146-151, 2007a.
- DIB, A.; MAKHLOUFI, L. Mass transfer correlation of simultaneous removal by cementation of nickel and cobalt from sulfate industrial solution containing copper. Part I: Onto rotating zinc electrode disc. *Chemical Engineering Journal*, vol. 130, p. 39-44, 2007b.
- DREHER, T.M.; NELSON, A.; DEMOPOULOS, G.P.; FILIPPOU, D. The kinetics of cobalt removal by cementation from an industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy*, vol. 60, p. 105-116, 2001.
- FEIJÓ, F.D. 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. Belo Horizonte, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.
- FEIJÓ, F.D.; SOUSA, A.D.; CIMINELLI, V.S.T. Metalurgia extrativa: tecnologia e tendências (Parte I). *Brasil Mineral*, vol. 275, p. 52-59, 2008; (Parte Final), vol. 276, p. 36-43, 2008.
- FERNANDES, L.H.; MAINIER, F.B. Os riscos da exposição ocupacional ao cádmio. *Sistema e Gestão-Revista eletrônica*, vol. 9, p. 194-199, 2014. DOI: 10.7177/sg.2014.v9.n2.a3.
- FILHO, T.T. Influência da qualidade do pó de zinco na geração de hidrogênio em pilhas alcalinas. Belo Horizonte, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

- FISPQ. Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, Cádmio (2011).
- GONÇALVES, D.C.A.; MAJUSTE, D.; CIMINELLI, V.S.T. Improvements in the selective cementation of Cd and Ni/Co from zinc industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*, vol. 201, 105572, 2021.
- GROS, F.; BAUP, S.; AUROUSSEAU, M. Copper cementation on zinc and iron mixtures: Part 1: Results on rotating disc electrode. *Hydrometallurgy*, vol. 106, p. 127-133, 2011.
- GUIMARÃES, S.B. Fundamentos da Mineralogia Descritiva. *Manual de Mineralogia Descritiva*. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, p. 1-19, 2005.
- HUANG, Y.; ZHANG, Z.; CAO, Y.; HAN, G.; PENG, W.; ZHU, X.; ZHANG, T.; DOU, Z. Overview of cobalt resources and comprehensive analysis of cobalt recovery from zinc plant purification residue- a review. *Hydrometallurgy*, vol. 193, 105327, 2020.
- ILZSG - International Zinc and Lead Study Group (2018) Zinc, In: Statistics; Disponível em <http://www.ilzsg.org>.
- KARAVASTEVA, M. The effect of certain surfactants on the cementation of copper by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, vol. 43, p. 379-385, 1996.
- KARAVASTEVA, M. The effect of certain surfactants on the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, vol. 47, p. 91-98, 1997.
- KARAVASTEVA, M. The influence of copper on the effect of certain surfactants during the cementation of cadmium by suspended zinc particles. *Hydrometallurgy*, vol. 48, p. 361-366, 1998.
- KARAVASTEVA, M. The effect of certain surfactants on the cementation of nickel from zinc sulphate solutions by suspended zinc particles in the presence of copper. *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 38, p. 207-210, 1999.
- KARAVASTEVA, M. Kinetics and deposit morphology of copper cementation onto zinc, iron and aluminium. *Hydrometallurgy*, vol. 76, p. 149-152, 2005.
- KARLSSON, T.; CAO, Y.; COLOMBUS, Y.; STEENARI, B-M. Investigation of the kinetics and the morphology of cementation products formed during purification of a synthetic zinc sulfate electrolyte. *Hydrometallurgy*, vol. 181, p. 169-179, 2018.

- KHOSRAVIRAD, M.M.; BAKHTIARI, F.; GHADER, S.; ABKHOSHK, E. An improved process methodology for extracting cobalt from zinc plant residues. *Hydrometallurgy*, vol. 191, 105163, 2020.
- KRAUSE, B.; SANDENBERGH, R.F. Optimization of cobalt removal from an aqueous sulfate zinc leach solution for zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, vol. 155, p. 132-140, 2015.
- KU, Y.; WU, M-H.; SHEN, Y. A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation. *Separation Science and Technology*, vol. 37:3, p. 571-590, 2002.
- LALOR, G. C. Review of cadmium transfers from soil to humans and its health effects in the Jamaican environment. *Science of the Total Environment*, vol. 400, p. 162-172, 2008.
- LEW, R.W. The removal of cobalt from zinc sulphate electrolytes using the copper-antimony process. Canada, 1994. Dissertation (Mater of applied science) - The University of British Columbia, Canada, 1994.
- LI, M.; ZHANG, Y.; WANG, X. H.; YANG, J. G.; QIAO, S.; ZHENG, S. L.; ZHANG, Y. Extraction of copper, zinc and cadmium from copper - cadmium - bearing slag by oxidative acid leaching process. *Rare Metals*, p. 1-10, 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s12598-016-0759-7>.
- LI, M.; ZHENG, S.; LIU, B.; DUO, H.; DREISINGER, D.B.; TAFAGHODI, L.; ZHANG, Y. The leaching kinetics of cadmium from hazardous Cu-Cd zinc plant residues. *Waste Management*, vol. 65, p.128-138, 2017.
- LU, D.; JIN, Z.; SHI, L.; TU, G.; XIE, F.; ASSELIN, E. A novel separation process for detoxifying cadmium-containing residues from zinc purification plants. *Minerals Engineering*, vol. 64, p.1-6, 2014.
- MAJUSTE, D.; MARTINS, E.L.C.; SOUZA, A.D.; NICOL, M.J.; CIMINELLI, V.S.T. Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, vol. 152, p. 190-198, 2015.
- MAJUSTE, D.; BUBANI, F. C.; BOLMARO, R.E.; MARTINS, E.L.C.; CETLIN, P.R.; CIMINELLI, V.S.T. Effect of organic impurities on the morphology and crystallographic texture of zinc electrodeposits. *Hydrometallurgy*, vol. 169, p. 330-338, 2017.
- MAKHLOUFI, L.; SAIDANI, B.; CACHET, C.; WIART, R. Cementation of Ni²⁺ ions from acidic sulfate solutions onto a rotating zinc disc. *Electrochimica Acta*, vol. 43, p. 3159-3164, 1998.

- MARTINS, E.L.C. Investigação dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos. Belo Horizonte, 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.
- MORADKHANI, D.; RASOULI, M.; BEHNIAN, D.; ARJMANDFAR, H.; ASHTARI, P. Selective zinc alkaline leaching optimization and cadmium sponge recovery by electrowinning from cold filter cake (CFC) residue. *Hydrometallurgy*, vol. 115-116, p. 84-92, 2012.
- NELSON, A.; WANG, W.; DEMOPOULOS, G.P.; HOULACHI, G. The Removal of Cobalt from Zinc Electrolyte by Cementation: A Critical Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 20: 4-6, p. 325-356, 2000.
- NICOL, J.M. Electrowinning and electrorefining of metals. Curso oferecido na UFMG, Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Murdoch University (Parker Centre), Brasil, p.1-23, 2005.
- POURBAIX, M.A. (1966). *Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*. Pergamon, Oxford.
- RAGHAVAN, R.; MOHANAN, P. K.; VERMA, S.K. Modified zinc sulphate solution purification technique to obtain low levels of cobalt for the zinc electrowinning process. *Hydrometallurgy*, vol. 51, p. 187-206, 1999.
- RAO, M.D.; MESHARAM, A.; VERMA, H.R.; SINGH, K.K.; MANKHAND, T.R. Study to enhance cementation of impurities from zinc leach liquor by modification the shape and size of zinc dust. *Hydrometallurgy*, vol. 195, 105352, 2020.
- REUTER, M.A.; SUDHOLTER, S.; KRUGER, J.; KOLLER, S. Synthesis of process for the production of environmentally clean zinc. *Minerals Engineering*, vol. 8, p. 201-219, 1994.
- ROCHA, A, F. Cádmio, Chumbo, Mercúrio- A problemática destes metais pesados na saúde pública. Porto, 2009. Monografia (Curso de Ciências da Nutrição) - Universidade do Porto, Porto, 2009.
- SAFARZADEH, M.S.; BAFGHI, M.S.; MORADKHANI, D.; OJAGHI ILKHCHI, M. A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources. *Minerals Engineering*, vol. 20, p. 211-220, 2007a.
- SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D.; ILKHCHI, M.O. Determination of the optimum conditions for the cementation of cadmium with zinc powder in sulfate medium. *Chemical Engineering and Processing*, vol. 46, p. 1332- 1340, 2007b.

- SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D.; ILKHCHI, M.O.; GOLSHAN, N.H. Determination of the optimum conditions for the leaching of Cd-Ni residues from electrolytic zinc plant using statistical design of experiments. *Separation and Purification Technology*, vol. 58, p. 367-376, 2008.
- SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D.; ASHTARI, P. Recovery of zinc from Cd - Ni zinc plant residues. *Hydrometallurgy*, vol. 97, p. 67- 72, 2009a.
- SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D.; ILKHCHI, M.O. Kinetics of sulfuric acid leaching of cadmium from Cd-Ni zinc plant residues. *Journal of Hazardous Materials*, vol. 163, p. 880-890, 2009b.
- SAFARZADEH, M.S.; MORADKHANI, D. The effect of heat treatment on selective separation of nickel from Cd-Ni zinc plant residues. *Separation and Purification Technology*, vol. 73, p. 339-341, 2010.
- SAKATA, M.; IMAI, T.; HORIUCHI, A.; KONDO, Y.; KUSANO, M. Zinc smelters survey. In: *Proceedings of the International Symposium on Lead and Zinc Processing*, Kyoto, Japan, 17-19 October, p.139-202, 2005.
- SCHAACK, G.; UHLE, N. Raman spectra in doped cadmium oxide. *Solid State Communications*, vol. 19, p. 315-318, 1976.
- SINCLAIR, R.J. The extractive metallurgy of zinc. Spectrum Series, vol.13, 2005. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Australian Institute of Mining and Metallurgy.
- SINGH, V. Technological innovation in the zinc electrolyte purification process of a hydrometallurgical zinc plant through reduction in zinc dust consumption. *Hydrometallurgy*, vol. 40, p. 247-262, 1996.
- SHEN, Y.; KU, Y.; WU, M. The cementation of cadmium ion in aqueous solution by a zinc column test. *Separation Science and Technology*, vol. 38:14, p. 3513-3534, 2003.
- SVENS, K.; KERSTIENS; BERND; RUNKEL; MARCUS. Recent Experiences with Modern Zinc Processing Technology. *Erzmetall*, p. 94 -103, 2003.
- TAHA, A.A.; ABD EL-GHANI, S.A.H. Effect of surfactants on the cementation of cadmium. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 280, p. 9-17, 2004.
- TOWAZA, K.; NISHIMURA, T.; AKAHORI, M.; MALAGA, A. Comparison between purification processes for zinc leach solutions with arsenic and antimony trioxides. *Hydrometallurgy*, vol. 30, p. 445-461, 1992.

- U.S. GEOLOGICAL SURVEY- USGS. (2016). Mineral Commodity Summaries.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY- USGS. (2019). Mineral Commodity Summaries.
- U.S. GEOLOGICAL SURVEY- USGS. (2020). Mineral Commodity Summaries.
- UMICORE. Manual de processo e operação de eletrólise. *UM Engineering NR Manual 2102.2-E-700-MBA-9900*, p. 1-54, 2001.
- VAN DER PAS, V.; DREISINGER, D.B. A fundamental study of cobalt cementation by zinc dust in the presence of copper and antimony additives. *Hydrometallurgy*, vol. 43, p. 187-205, 1996.
- WHO. WORLD HEALTH ORGANIZATION. (2010). "Cadmium". Geneva.
- XIN, W.; SRINIVASAKANNAN, C.; XIN-HUI, D.; JIN-HUI, P.; DA-JIN, Y. Leaching kinetics of zinc residues augmented with ultrasound. *Separation and Purification Technology*, vol. 115, p. 66- 72, 2013.
- XIONG, J.; RITCHIE, I. M. A comparative study of different techniques for measuring the rate of the copper (II)/zinc cementation reaction. *Hydrometallurgy*, vol. 16, p. 301-314, 1986.
- XIONG, J.; RITCHIE, I. M. An electrochemical study of the inhibition of the Co(II)/Zn cementation reaction. In: Proceedings of the First International Conference on *Hydrometallurgy (ICHM'88)*, 1988.
- YANG, C.; LIN, S. Improvement of high-rate capability of alkaline Zn-MnO₂ battery. *Journal of power sources*, vol.112, p. 174-183, 2002.
- YANG, D.; XIE, G.; ZENG, G.; WANG, J.; LI, R. Mechanism of cobalt removal from zinc sulfate solutions in the presence of cadmium. *Hydrometallurgy*, vol. 81, p. 62-66, 2006.
- YOUNESI, S.R.; ALIMADADI, H.; ALAMDARI, E.K.; MARASHI, S.P.H. Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions. *Hydrometallurgy*, vol. 84, p. 155-164, 2006.
- ZENG, G.; XIE, G.; YANG, D.; WANG, J.; LI, X.; LI, R. The effect of cadmium ion on cobalt removal from zinc sulfate solution. *Minerals Engineering*, vol. 19, 197-200, 2006.

APÊNDICE A- Diagramas termodinâmicos de solubilidade e Eh-pH nas temperaturas de 25, 45 e 75°C para o cobre, chumbo, cobalto e níquel em diferentes concentrações de sulfato.

Tabela A.1: Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos utilizados para a construção dos diagramas de solubilidade para o zinco, cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel nas temperaturas de 25, 45, 75°C (Fonte: *software HSC Chemistry 6.0*).

Espécies	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 25°C	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 45°C	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 75°C
H ₂ SO ₄ (ia)	-177,947	-175,257	-171,056
HSO ₄ (-a)	-180,667	-178,401	-175,166
SO ₄ (-2a)	-177,947	-175,201	-170,958
OH (-a)	-37,582	-36,400	-34,525
H ₂ O(l)	-56,675	-55,902	-54,757
Zn(+2a)	-35,194	-35,093	-34,932
ZnOH(+a)	-78,872	-80,797	-80,216
Zn(OH) ₃ (-a)	-165,923	-165,943	-161,900
Zn(OH) ₄ (-2a)	-205,191	-205,424	-199,243
Zn(OH) ₂ (ia)	-124,935	-107,851	-104,008
Zn(OH) ₂ (s)	-132,309	-130,891	-128,759
Zn(SO) ₄ .2H ₂ O(s)	-327,443	-323,821	-318,390
Zn(SO) ₄ .7H ₂ O(s)	-612,646	-604,380	-591,965
Cd(+2a)	-18,549	-18,601	-18,640
CdOH(+a)	-62,404	-60,740	-59,554
Cd ₂ OH(+3a)	-81,551	-80,789	-79,766
Cd(OH) ₃ (-a)	-143,571	-	-
Cd(OH) ₄ (-2a)	-181,262	-176,981	-170,965
Cd(OH) ₂ (ia)	-93,714	-91,418	-87,894
Cd(OH) ₂ (s)	-113,193	-111,722	-109,601
CdO(a)	-47,497	-46,663	-45,374
CdO(s)	-54,805	-54,330	-53,619
Cd(SO) ₄ .H ₂ O (s)	-255,480	-252,737	-248,616
3Cd(SO) ₄ .8H ₂ O (s)	-350,180	-345,937	-339,573
Cu(+2a)	15,545	15,547	15,549
CuOH(+a)	-30,210	-29,443	-28,306
Cu(OH) ₃ (-a)	-119,865	-117,277	-113,209
Cu(OH) ₄ (-2a)	-156,970	-152,998	-146,77
Cu(OH) ₂ (ia)	-59,560	-57,206	-53,627
Cu(OH) ₂ (s)	-89,080	-87,833	-85,963

Cu(SO) ₄ (s)	-158,269	-156,517	-153,888
Pb(+2a)	-5,793	-6,189	-6,763
PbOH(+a)	-53,991	-52,973	-51,388
Pb ₃ (OH) ₄ (+2a)	-212,293	-209,881	-206,210
Pb(OH)O(-a)	-81,018	-79,407	-76,810
Pb(OH) ₂ (ia)	-81,011	-79,041	-76,038
Pb(OH) ₂ (s)	-101,04	-99,545	-97,305
Pb(SO) ₄ (s)	-194,319	-192,604	-190,028
Co (+2a)	-13,021	-12,959	-12,853
CoOH(+a)	-56,018	-55,193	-53,984
Co ₂ OH(+3a)	-69,860	-68,642	-66,978
Co(OH)O(-a)	-83,426	-81,175	-77,818
Co(OH) ₂ (ia)	-88,001	-85,607	-81,969
Co(OH) ₂ (s)	-109,479	-108,133	-106,118
Co(SO) ₄ (s)	-187,000	-185,302	-182,756
Ni (+2a)	-10,919	-10,779	-10,549
NiOH(+a)	-54,318	-53,358	-51,957
Ni ₂ OH(+3a)	-65,032	-63,684	-61,833
Ni(OH) ₃ (-a)	-140,321	-136,918	-131,313
Ni(OH) ₂ (ia)	-86,062	-83,583	-79,817
Ni(OH) ₂ (s)	-106,818	-105,491	-103,499
Ni(SO) ₄ (s)	-182,202	-180,428	-177,763

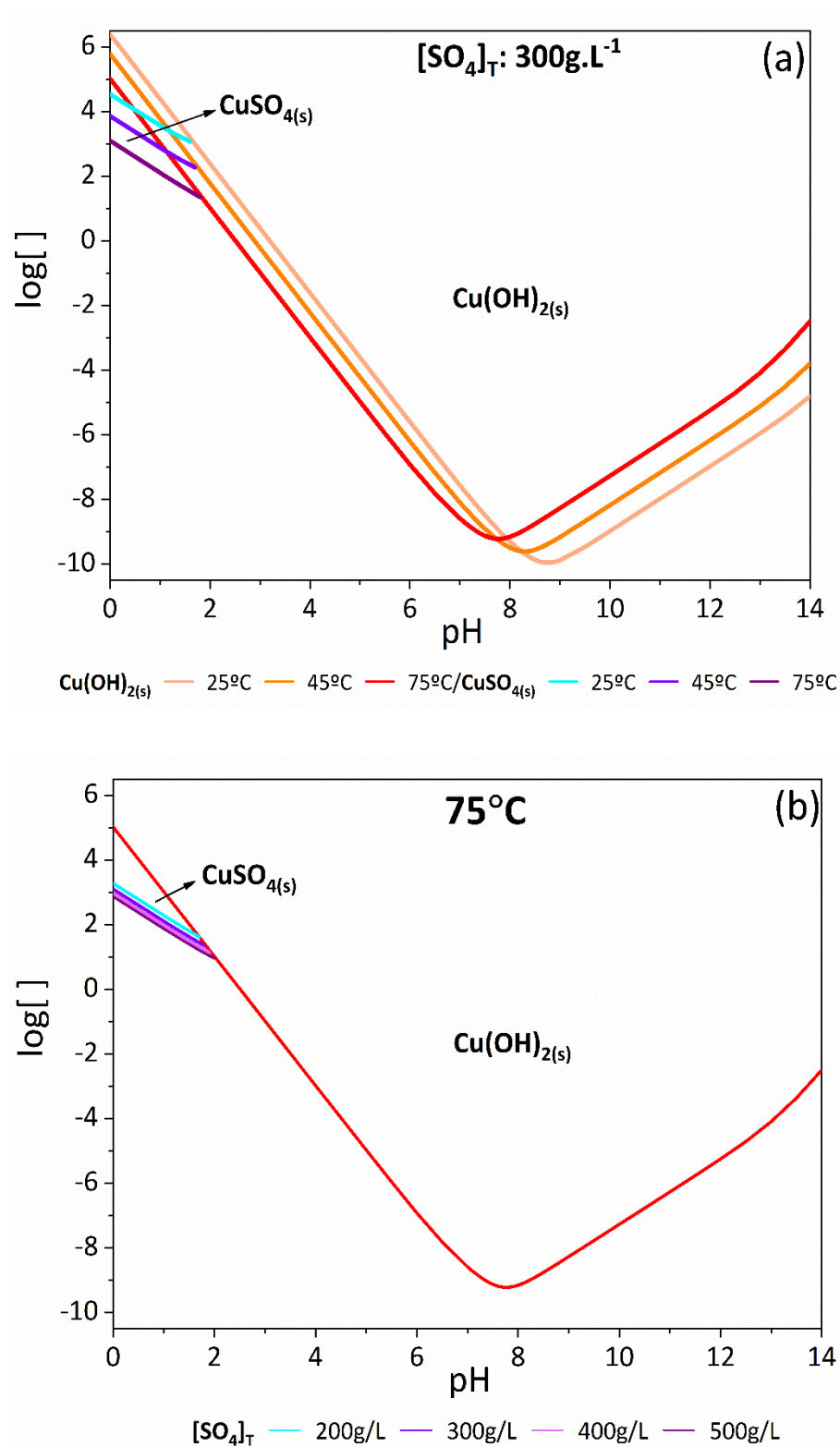


Figura A.1: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Cu-H₂O e Cu-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade.

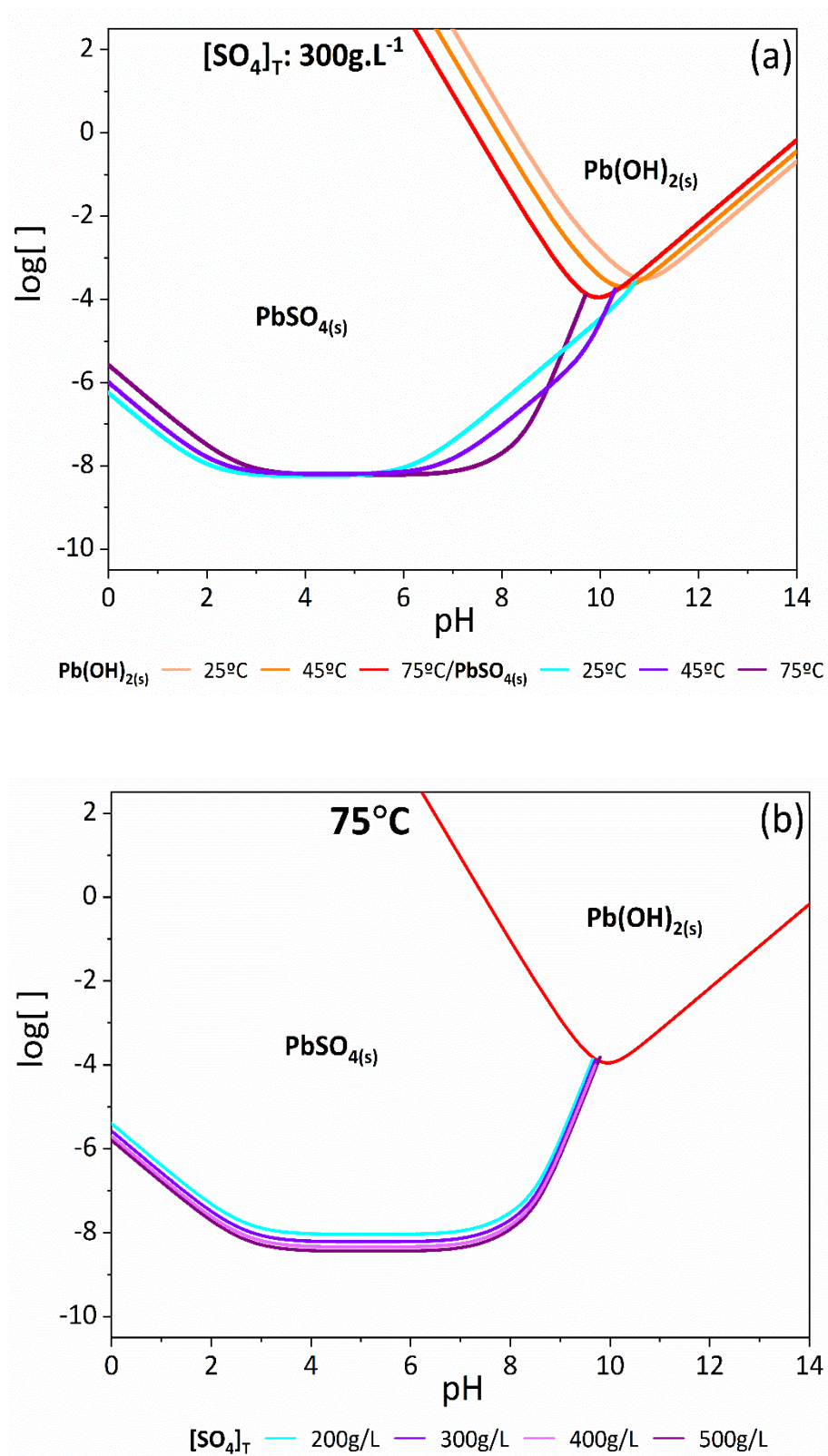


Figura A.2: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300 \text{ g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Pb-H₂O e Pb-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade.

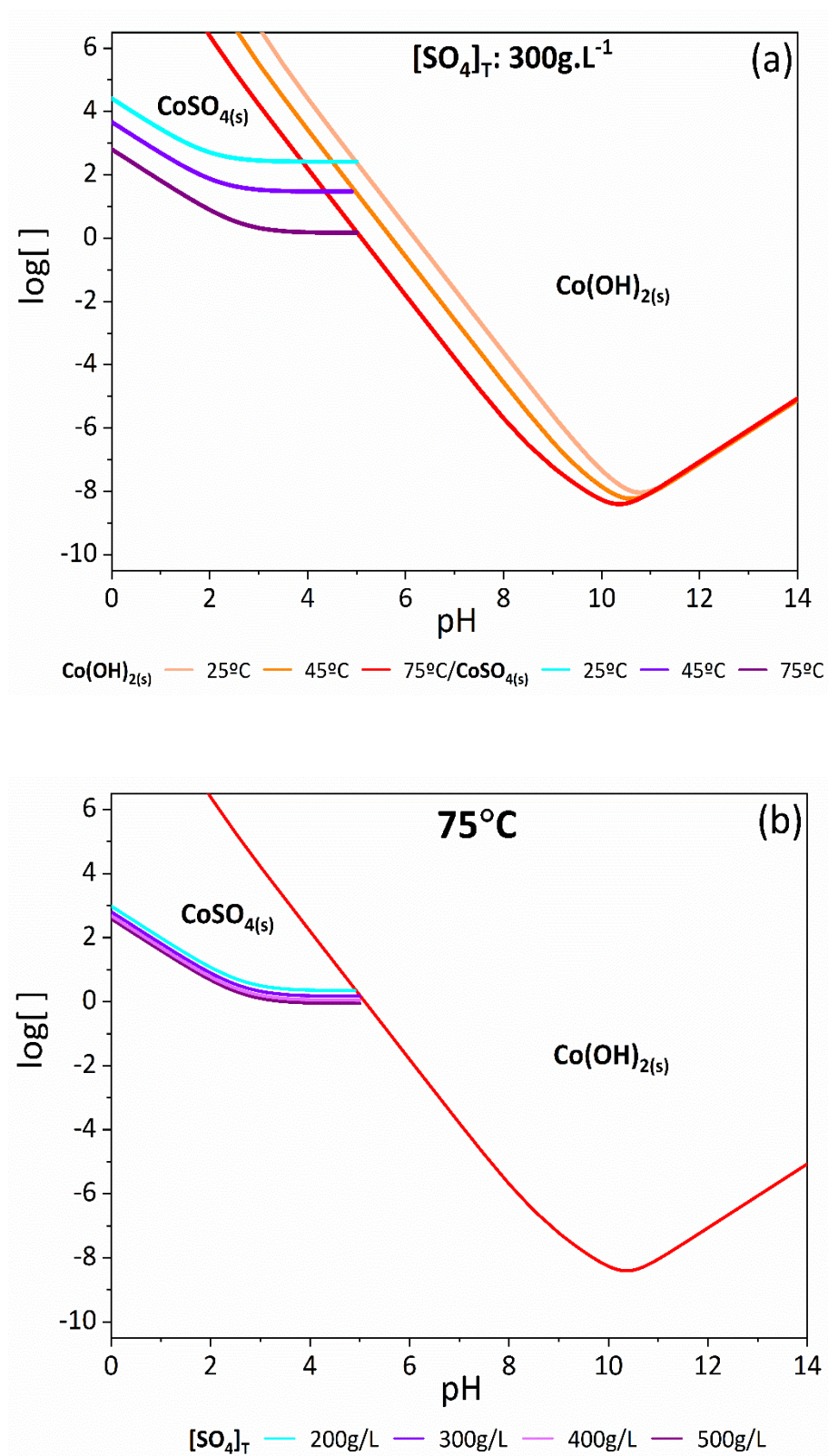


Figura A.3: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g.L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas $\text{Co-H}_2\text{O}$ e $\text{Co-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Não foram considerados desvios da idealidade.

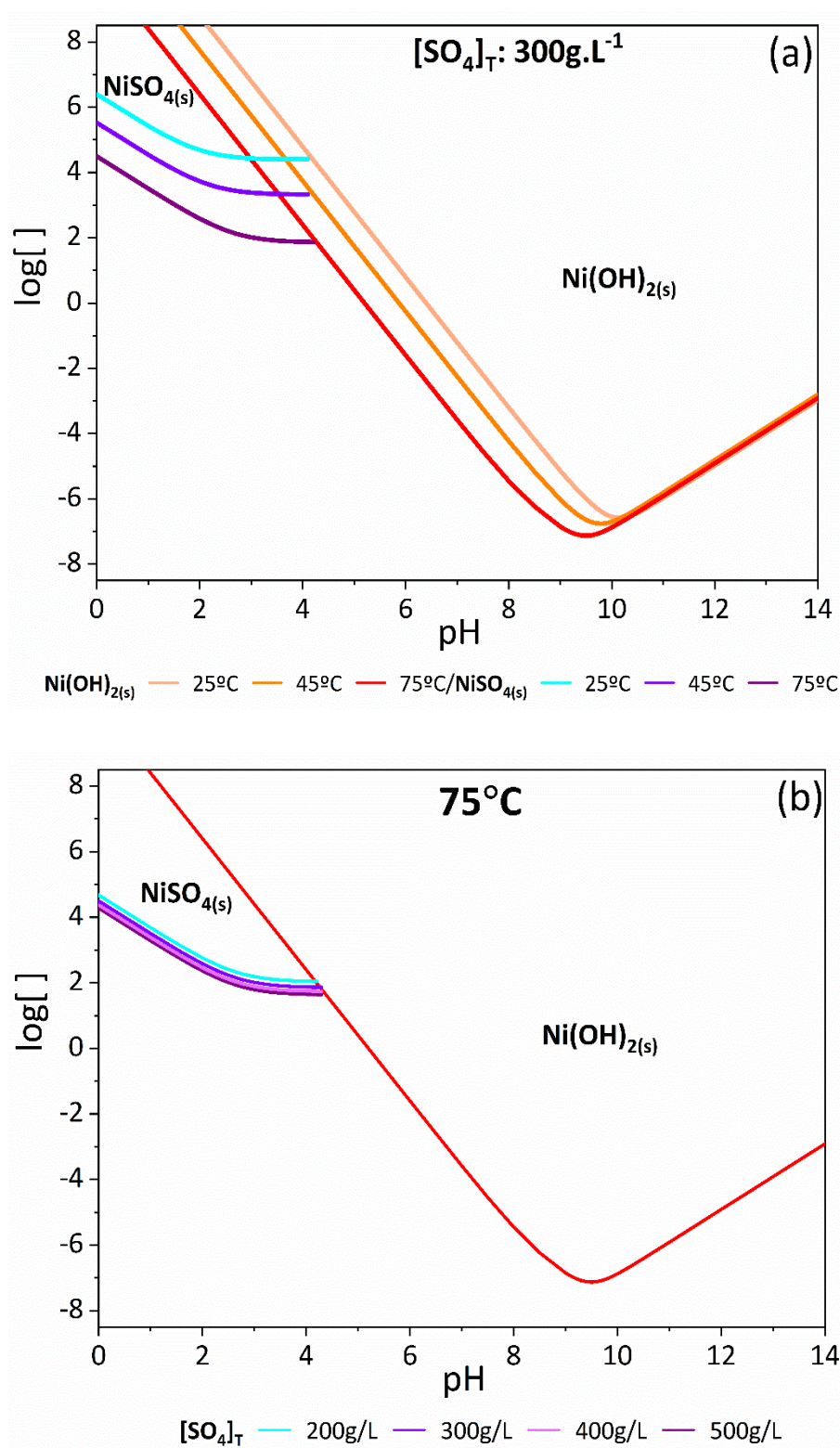


Figura A.4: (a) Efeito da temperatura, $[\text{SO}_4]_{\text{T}} = 300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ e da (b) concentração da concentração total de sulfato $[\text{SO}_4]_{\text{T}}$ em 75°C na solubilidade dos sistemas Ni-H₂O e Ni-SO₄-H₂O. Não foram considerados desvios da idealidade.

Tabela A.2: Efeito da temperatura no pH de precipitação dos hidróxidos de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} nas condições de concentração ($mg.L^{-1}$) aplicadas industrialmente.

Espécies	Concentração ($mg.L^{-1}$/ $mol.L^{-1}$)	pH (25°C)	pH (45°C)	pH (75°C)
$Zn^{2+}/ Zn(OH)_2(s)$	150/ 2,294 ^a	5,77	5,32	4,74
$Cd^{2+}/ Cd(OH)_2(s)$	700/ 6,23.10 ⁻³	7,96	7,52	6,93
$Cu^{2+}/ Cu(OH)_2(s)$	45/ 7,08.10 ⁻⁴	4,77	4,47	4,09
$Pb^{2+}/ Pb(OH)_2(s)$	7/ 3,38.10 ⁻⁵	8,87	8,57	8,19
$Co^{2+}/ Co(OH)_2(s)$	10/1,69.10 ⁻⁴	8,07	7,59	6,98
$Ni^{2+}/ Ni(OH)_2(s)$	5/ 8,52.10 ⁻⁵	8,43	7,90	7,23

^aConcentração em $g.L^{-1}$

Tabela A.3: Espécies selecionadas e os respectivos dados termodinâmicos utilizados para a construção dos diagramas Eh-pH para o zinco, cádmio, cobre, chumbo, cobalto e níquel nas temperaturas de 25, 45, 75°C (Fonte: *software HSC Chemistry 6.0*).

Espécies	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 25°C	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 45°C	ΔG_f° (kcal.mol ⁻¹), 75°C
H ₂ SO ₄ (ia)	-177,947	-175,257	-171,056
HSO ₄ (-a)	-180,667	-178,401	-175,166
SO ₄ (-2a)	-177,947	-175,201	-170,958
Zn(s)	0	0	0
ZnO(s)	-76,751	-76,088	-75,365
ZnO(a)	-67,418	-66,677	-65,529
ZnO ₂ (-2a)	-93,277	-90,650	-86,629
Zn (+2a)	-35,194	-35,093	-34,932
ZnOH(+a)	-78,872	-80,797	-80,216
Zn(OH) ₂ (s)	-132,309	-130,891	-128,759
Cd(s)	0	0	0
CdO(s)	-54,805	-54,330	-53,619
CdO(a)	-47,497	-46,663	-45,374
CdO ₂ (-2a)	-67,325	-65,017	-61,386
Cd (+2a)	-18,549	-18,601	-18,640
CdOH(+a)	-62,404	-60,740	-59,554
Cd ₂ OH(+3a)	-81,551	-80,789	-79,766
Cd(OH) ₄ (-2a)	-181,262	-176,981	-170,965
Cd ₄ (OH) ₄ (+4a)	-93,714	-91,418	-87,894
Cd(OH) ₂ (s)	-113,193	-111,722	-109,601
Cu(s)	0	0	0
CuO(s)	-30,611	-30,167	-29,504
CuO(a)	-20,831	-19,928	-18,552
Cu ₂ O(s)	-35,336	-34,971	-34,423
CuO ₂ (-2a)	-41,220	-38,948	-35,386
Cu (+a)	11,946	11,591	11,032
Cu (+2a)	15,545	15,547	15,549
CuOH(+a)	-30,210	-29,443	-53,627
Cu(OH) ₃ (-a)	-119,865	-117,277	-113,209
Cu(OH) ₄ (-2a)	-156,970	-152,998	-146,77
Cu ₂ OH (+3a)	-16,424	-15,495	-14,248
Cu ₂ (OH) ₂ (+2a)	-67,825	-66,516	-64,621
Cu ₃ (OH) ₄ (+2a)	-151,420	-148,142	-143,258

Cu(OH)O(-a)	-60,096	-58,311	-55,543
Cu(OH) ₂ (s)	-89,080	-87,833	-85,963
Pb(s)	0	0	0
PbO(s)	-45,086	-44,615	-43,912
PbO(a)	-39,332	-38,941	-38,255
PbO ₂ (s)	-53,663	-52,730	-51,333
Pb ₂ O ₃ (s)	-97,180	-95,817	-93,782
Pb ₃ O ₄ (s)	-143,784	-141,909	-139,109
Pb(+2a)	-5,793	-6,189	-6,763
PbOH(+a)	-53,991	-52,973	-51,388
Pb ₃ (OH) ₄ (+2a)	-212,293	-209,881	-206,210
Pb ₄ (OH) ₄ (+4a)	-223,797	-221,704	-218,524
Pb ₆ (OH) ₈ (+4a)	-430,247	-425,238	-418,262
Pb(OH)O(-a)	-81,018	-79,407	-76,810
Pb(OH) ₂ (s)	-101,04	-99,545	-97,305
Pb(SO) ₄ (s)	-194,319	-192,604	-190,028
Co(s)	0	0	0
CoO(s)	-51,195	-50,816	-50,256
CoO(a)	-44,043	-43,050	-41,552
CoO ₂ (-2a)	-63,179	-60,744	-56,977
Co(+2a)	-13,021	-12,959	-12,853
CoOH(+a)	-56,018	-55,193	-53,984
CoOH(+2a)	-23,017	-22,133	-20,782
Co ₂ OH(+3a)	-69,860	-68,642	-66,978
Co ₄ (OH) ₄ (+4a)	-239,137	-235,579	-230,339
Co(OH)O(-a)	-83,426	-81,175	-77,818
Co(OH) ₂ (s)	-109,479	-108,133	-106,118
Co(OH) ₂ (a)	-101,280	-99,667	-97,199
Ni(s)	0	0	0
NiO(s)	-50,570	-50,120	-49,445
NiO ₂ (-2a)	-64,148	-61,598	-57,687
Ni(+2a)	-10,919	-10,779	-10,549
NiOH(+a)	-54,318	-53,358	-51,957
Ni ₂ OH(+3a)	-65,032	-63,684	-61,833
Ni ₄ (OH) ₄ (+4a)	-140,321	-136,918	-131,313
Ni(OH) ₃ (-a)	-140,321	-136,918	-131,313
Ni(OH) ₂ (s)	-106,818	-105,491	-103,499

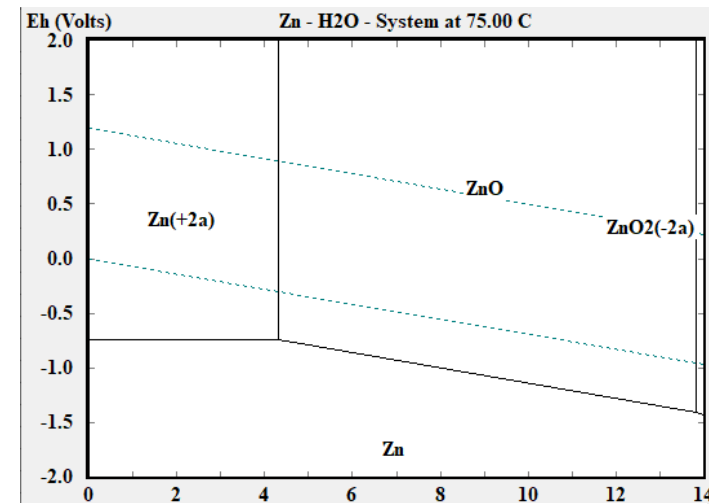
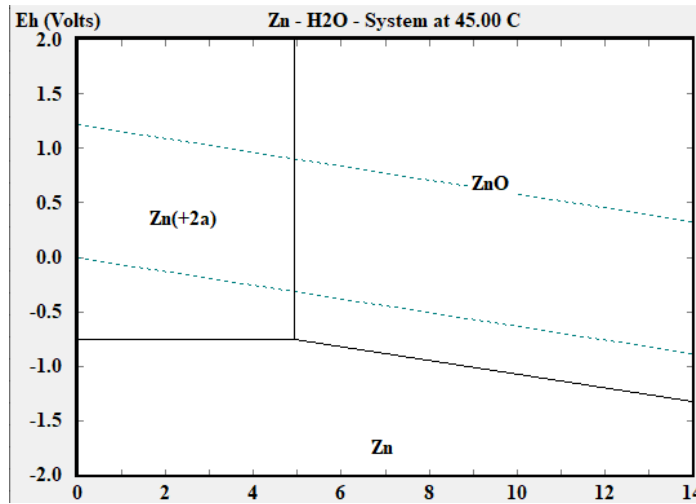
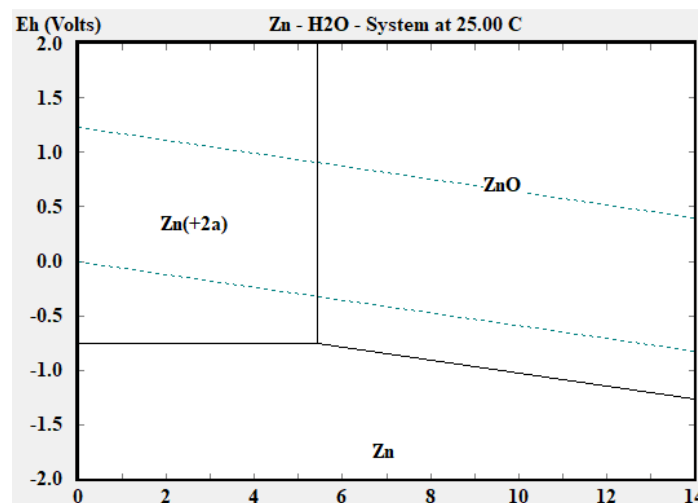
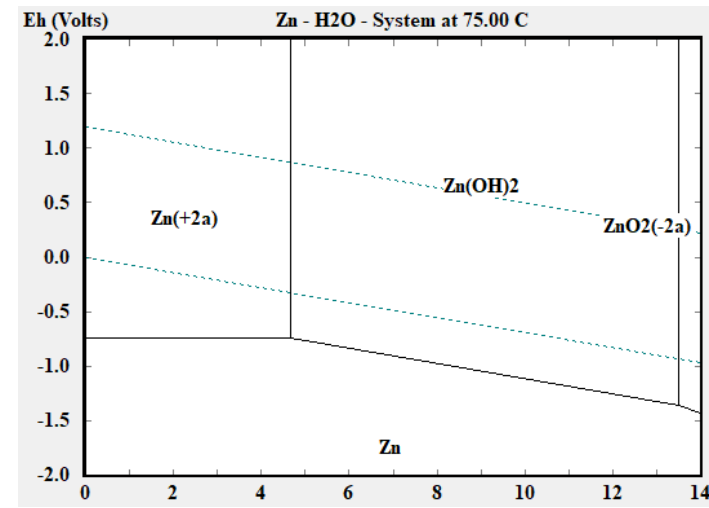
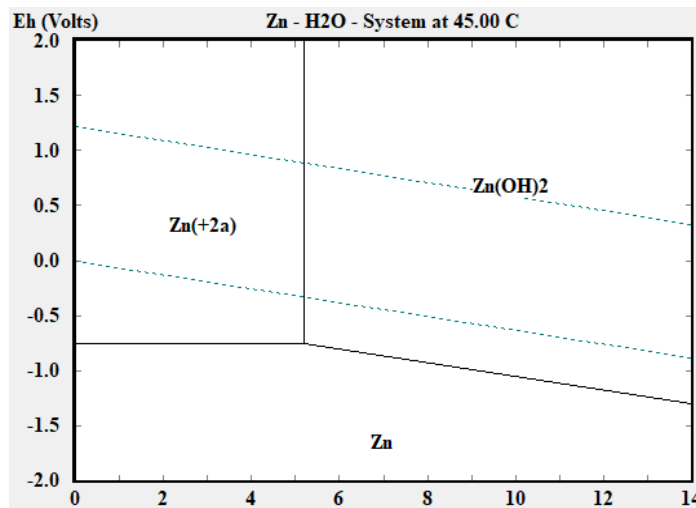
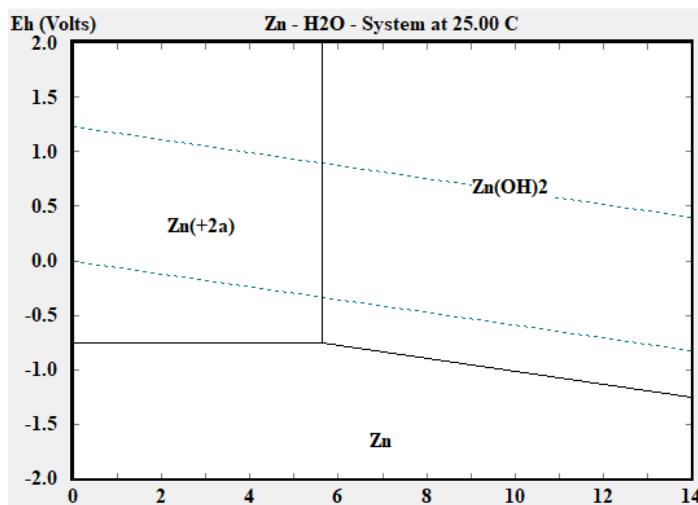


Figura A.5: Diagramas Eh-pH para o sistema Zn-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Zn]_T: 150g.L⁻¹ (2,294mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

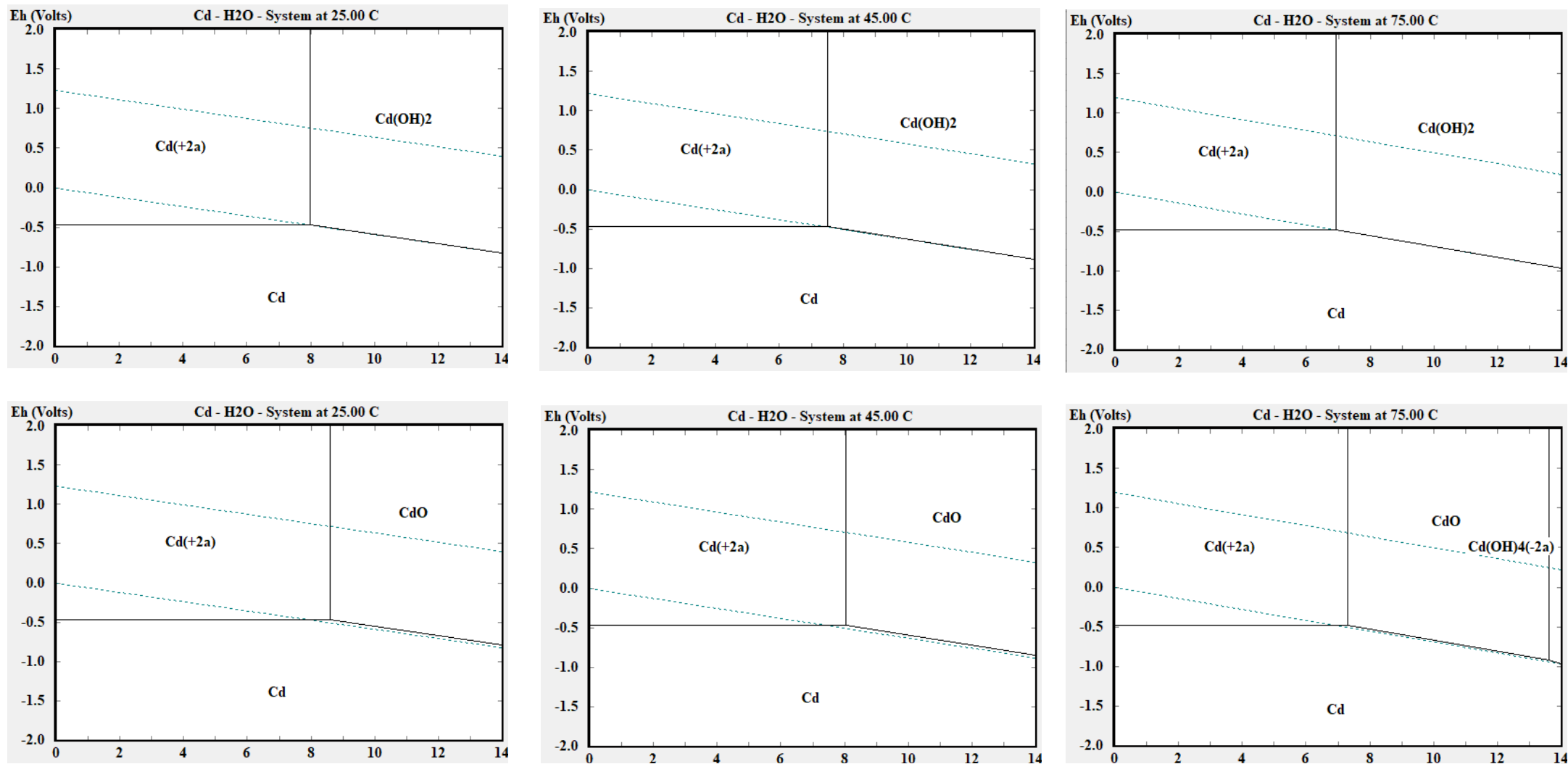


Figura A.6: Diagramas Eh-pH para o sistema Cd-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Cd]_T: 700mg.L⁻¹ ($6,227 \cdot 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

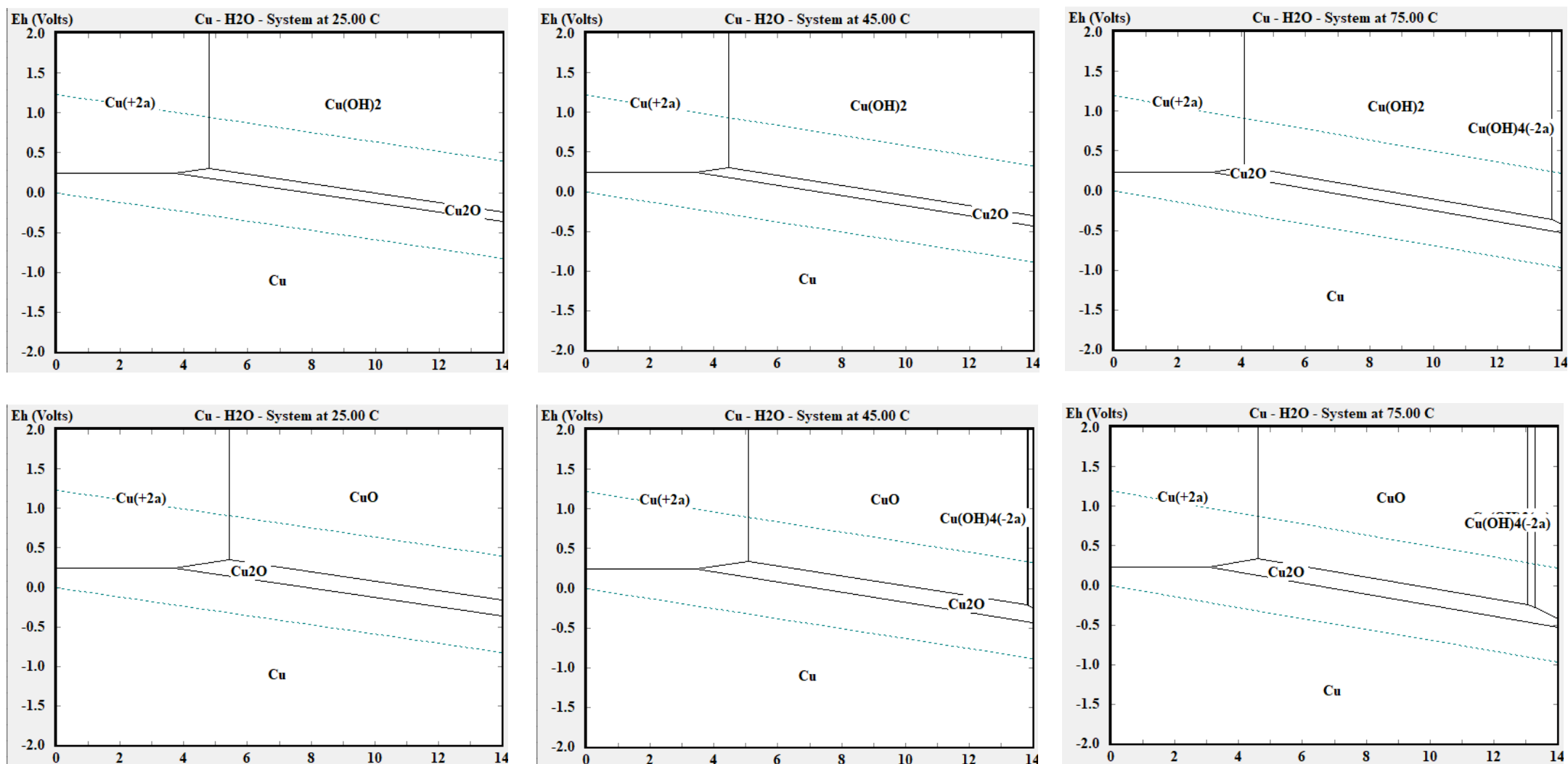


Figura A.7: Diagramas Eh-pH para o sistema Cu-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1 atm, [Cu]_T: 45mg·L⁻¹ (7,081·10⁻⁴mol·L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

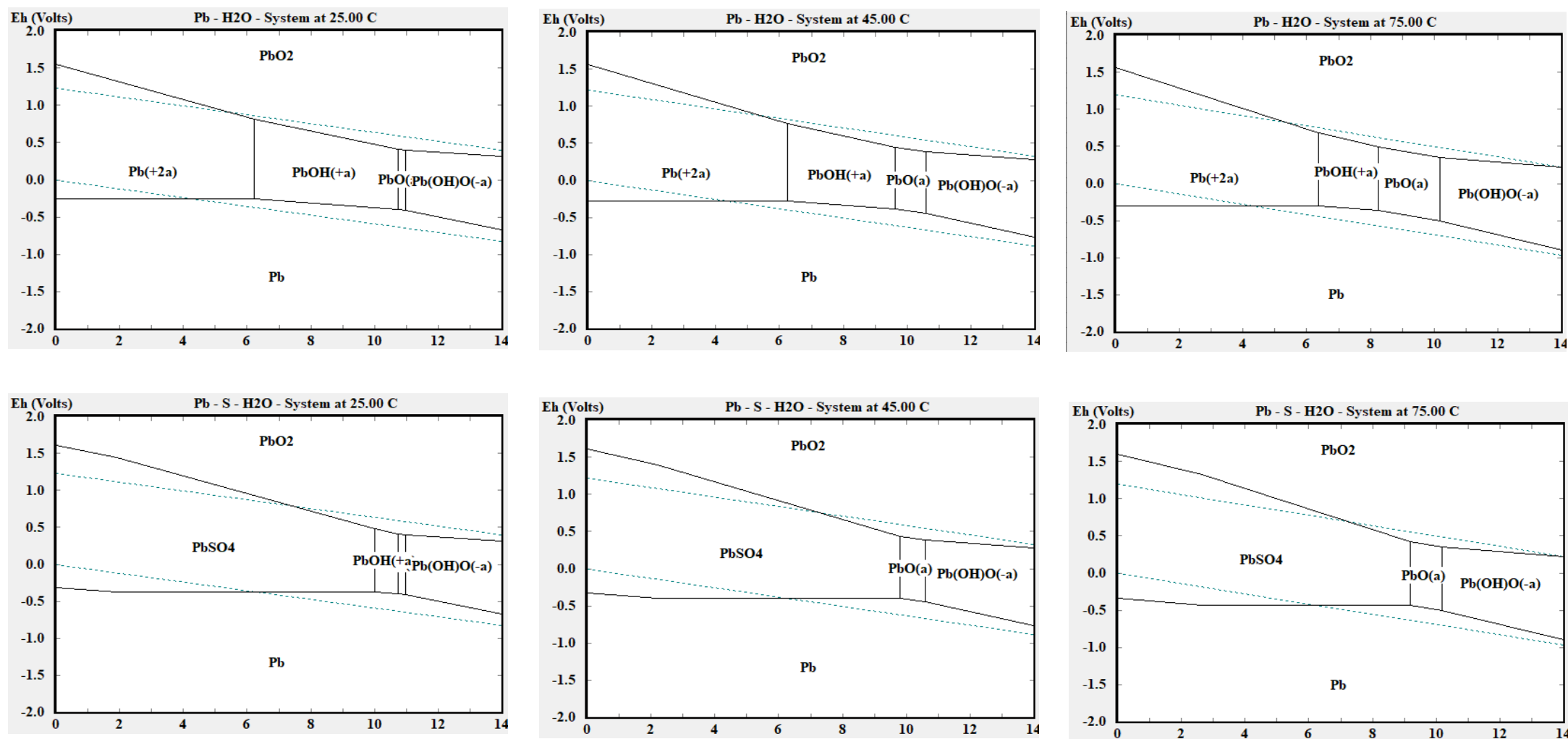


Figura A.8: Diagramas Eh-pH para o sistema Pb-H₂O e Pb-SO₄-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Pb]_T: 7mg.L⁻¹ ($3,378 \cdot 10^{-5} \text{mol.L}^{-1}$), [SO₄]_T: 3,12mol.L⁻¹. As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

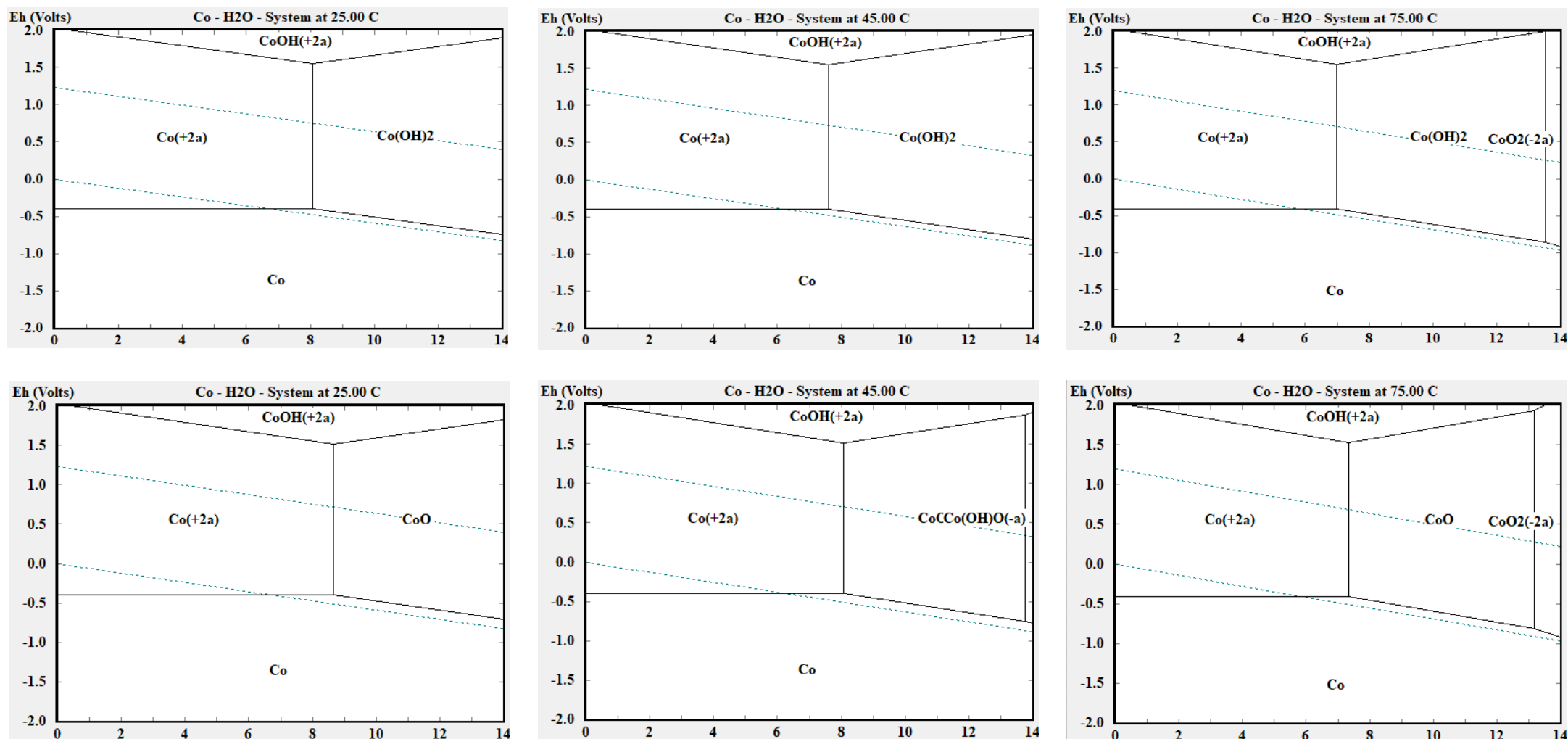


Figura A.9: Diagramas Eh-pH para o sistema Co-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Co]_T: 10mg.L⁻¹ (1,696.10⁻⁴mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

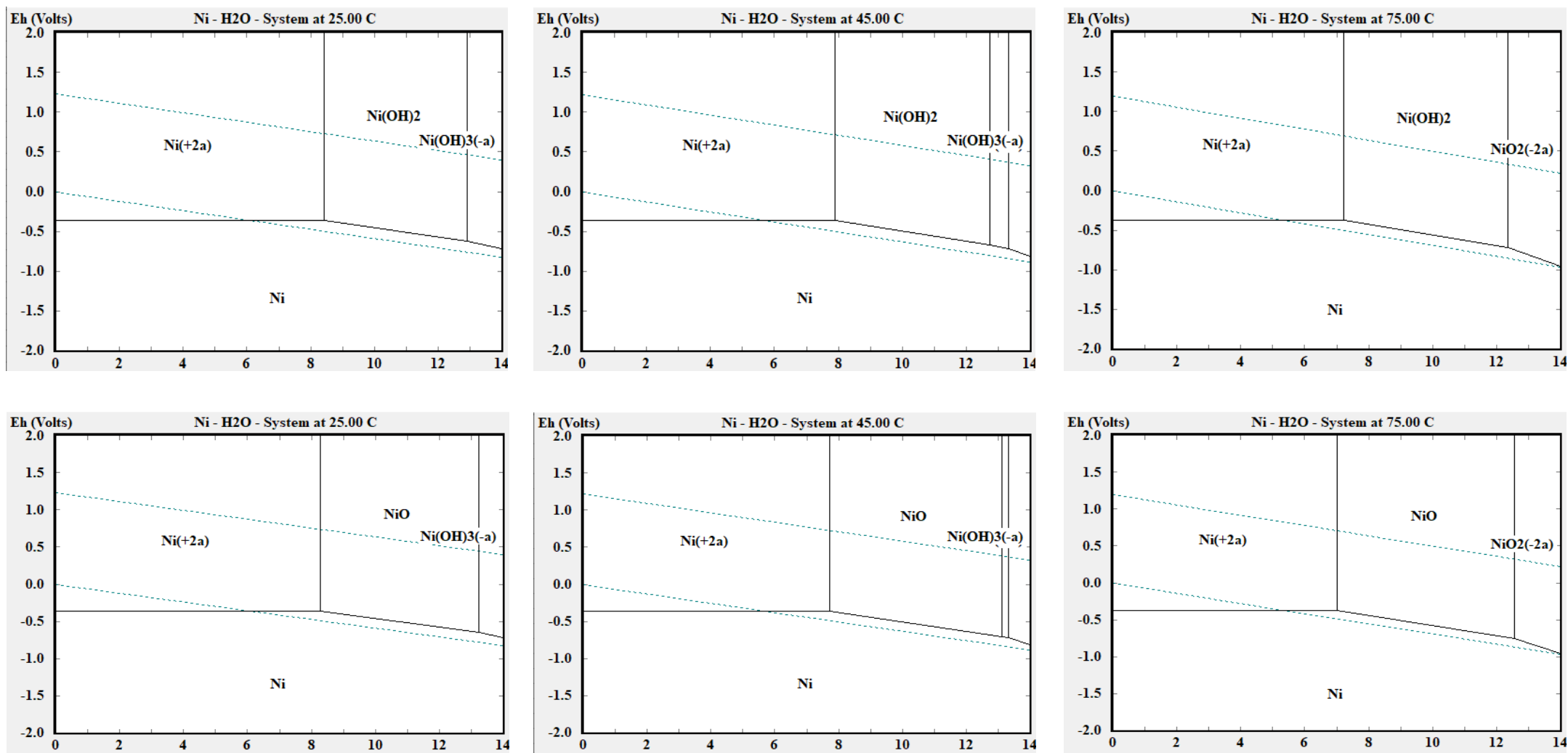


Figura A.10: Diagramas Eh-pH para o sistema Ni-H₂O nas temperaturas 25°C, 45°C e 75°C, 1atm, [Ni]_T: 5mg.L⁻¹ ($8,52 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹). As linhas tracejadas limitam a região de estabilidade da água.

APÊNDICE B- Efeito da granulometria do pó de zinco, da relação molar Zn/Cd e da concentração de cádmio na cementação em eletrólito sintético

Primeiramente, para melhor entendimento do processo de cementação foram realizados ensaios com solução sintética contendo apenas cádmio. Duas amostras de pó de zinco, com granulometrias distintas, foram cedidas pela Nexa Resources, unidade Três Marias (NR-TM) e Juiz de Fora (NR-JF) e utilizadas nos ensaios. Na Tabela B.1 observa-se o parâmetro comparativo d50 (diâmetro mediano das partículas) das diferentes amostras, que evidencia a granulometria mais fina da amostra NR-TM.

Tabela B.1: Distribuição granulométrica (mm) das amostras de pó de zinco utilizadas nos ensaios preliminares.

Amostra	d10	d50	d90
NR-JF	0,043	0,072	0,116
NR-TM	0,016	0,042	0,084

A Figura B.1 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das duas amostras de pó de zinco. Em B.1(a), é possível verificar a presença de partículas alongadas e homogêneas em relação a forma e tamanho. Em B.1(b), a heterogeneidade da amostra é evidente. Inúmeras partículas maiores estão dispersas em meio a partículas menores, com formas bem irregulares. Estas diferenças na morfologia do pó de zinco podem estar associadas às diversas condições aplicadas, como temperatura, pressão (atomização, linha, recalque), potência do forno, tempo de fusão no processo de produção do material que ocorre por atomização (FILHO, 2007; YANG e LIN, 2002).

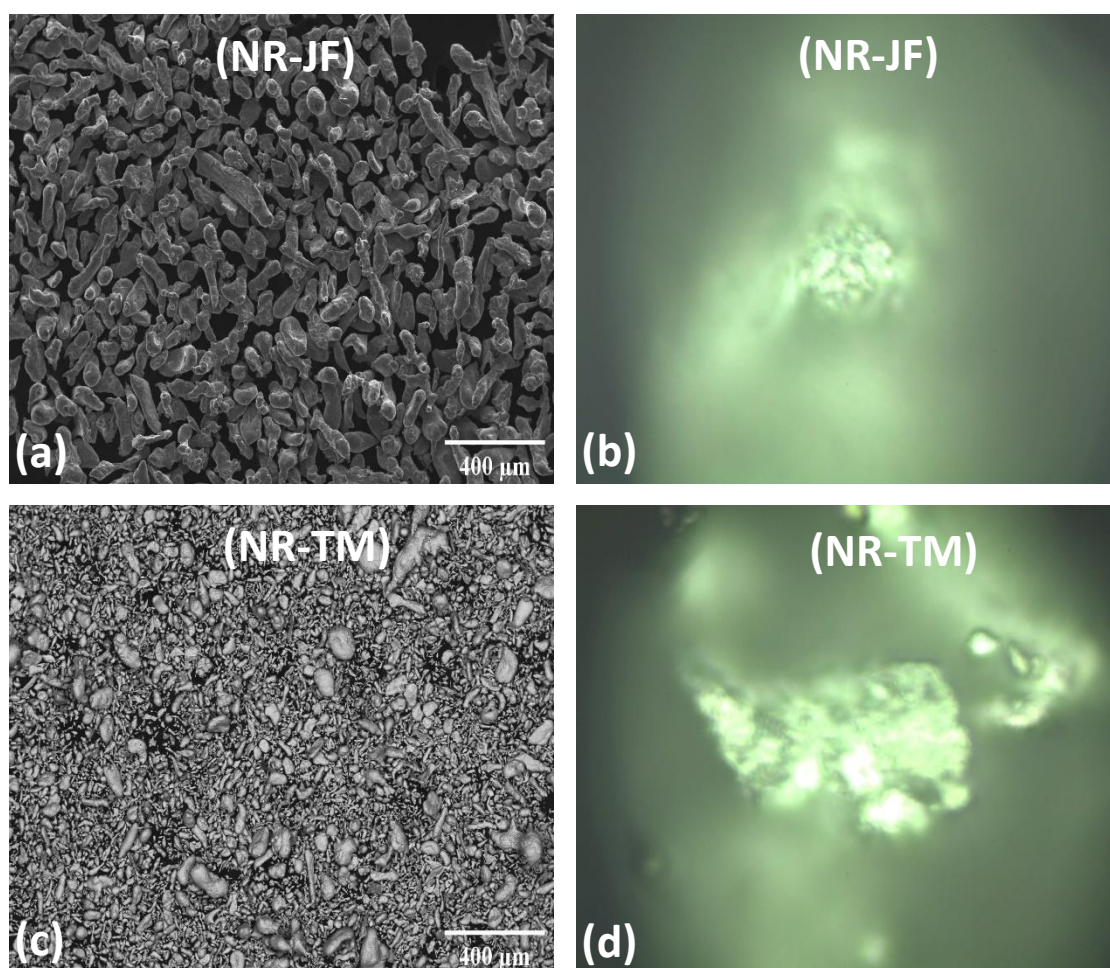


Figura B.1: (a) Imagem de SE da amostra de pó de zinco NR-JR; (b) Imagem microscópio óptico obtido durante a espectroscopia Raman da amostra de pó de zinco NR-JF; (c) Imagem de BSE da amostra de pó de zinco NR-TM; (d) Imagem microscópio óptico obtido durante a espectroscopia Raman da amostra de pó de zinco NR-TM. Aumento 60x, tensão de aceleração 20kV.

A composição química das amostras de pó de zinco obtidas por FRX e ICP-OES pode ser vista na Tabela B.2. As condições de análise estão presentes no ANEXO A (p.134-135). Elevado percentual de zinco é observado em ambas as amostras, sendo enxofre, cobre, cálcio, potássio, ferro, manganês e alumínio, os elementos minoritários associados.

Tabela B.2: Composição química (%) das amostras de pó de zinco NR-JF e NR-TM.

Elementos	NR-JF		NR-TM	
	FRX	ICP-OES	FRX	ICP-OES
Zn	99,67	96,84	99,77	97,17
S	0,19	< 0,01	0,05	< 0,01
Cu	0,08	< 0,0004	0,09	< 0,0004
Ca	-	0,005	0,06	0,01
K	0,05	0,001	-	0,001
Fe	0,008	< 0,01	0,02	< 0,01
Mn	0,006	-	0,01	-
Al	-	< 0,01	-	< 0,01

A Figura B.2 ilustra a influência da relação molar Zn/Cd nas diferentes concentrações iniciais de cádmio, sendo elas, 170mg.L^{-1} e 500mg.L^{-1} . O perfil de cementação, C/Co é avaliado em função do tempo. Os valores 170 e 500mg.L^{-1} foram escolhidos inicialmente, por se aplicarem nas unidades da Nexa Resources em Três Marias (NR-TM) e Juiz de Fora (NR-JF), nesta ordem. A dosagem de pó de zinco nas duas unidades é similar, $2,5\text{g.L}^{-1}$. Dessa forma, os excessos molares de zinco em relação ao cádmio (Zn/Cd) na solução sintética foram de aproximadamente 2400% para a condição de 170mg.L^{-1} e de 760% para a condição de 500mg.L^{-1} .

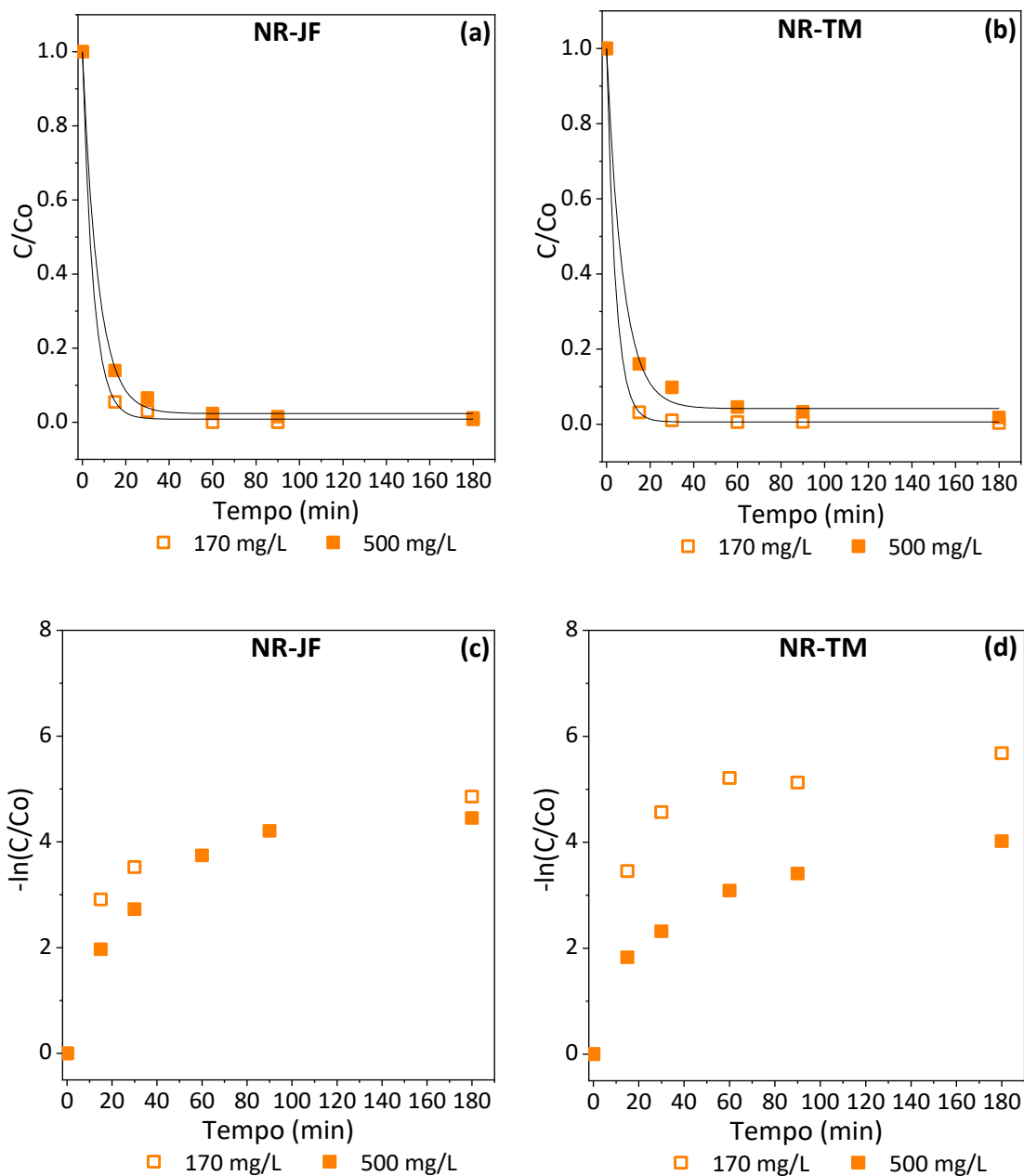


Figura B.2: Perfil de concentração do cádmio em função do tempo (C e C_0 são concentrações no tempo t e $t=0$, respectivamente) e ajuste a equação cinética de primeira ordem (a, c) NR-JF, $-0,074+0,053\text{mm}$ e (b, d) NR-TM em solução sintética contendo 170 e $500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de cádmio. Condições: $2,5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ pó de zinco; excesso estequiométrico molar Zn/Cd: 2400% ($170\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e 760% ($500\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); temperatura $70\text{-}75^\circ\text{C}$; pH 4,0-4,5; 180min. Pontos representam a média de ensaios em duplicata.

De acordo com a análise da Figura B.2, é possível perceber que a cinética da reação de cementação é favorecida na concentração de 170mg.L^{-1} em relação a 500mg.L^{-1} nos primeiros 60min nas duas amostras de pó de zinco. Isto está relacionado, principalmente, a disponibilidade de zinco no sistema. Em 170mg.L^{-1} , o excesso estequiométrico Zn/Cd é de 2400%, quantidade superior em 3,2 vezes a condição de 500mg.L^{-1} (760%). Neste caso, quanto maior a relação molar Zn/Cd, maior a área de superfície do zinco disponível para a cementação.

O efeito da concentração inicial de cádmio ainda não é bem compreendido na literatura. Segundo TAHA e ABD EL-GHANI (2004), a taxa de cementação aumenta com a concentração de cádmio em solução. Isto pode estar relacionado com alterações na morfologia do depósito. Com o aumento na concentração, a estrutura do depósito inicialmente fina, compacta e pouco porosa tende a se tornar uma estrutura porosa e mais grosseira, aumentando a rugosidade da superfície. Este aumento na rugosidade é responsável pela elevação na taxa de transferência de massa. No entanto, segundo AMIN *et al.* (2007) o coeficiente de transferência de massa diminui com o aumento na concentração dos íons cádmio em solução. Isto pode ser atribuído a dois fatores: (i) em baixa concentração inicial, a fina camada de cádmio precipitado não impede a taxa de difusão na superfície do zinco. Maiores concentrações formam um precipitado mais denso, provocando uma resistência adicional à transferência de massa; (ii) A força iônica da solução aumenta com a concentração de íons cádmio (Cd^{2+}) em solução, isto leva à redução da difusão destes íons do bulk da solução para a superfície do metal. A faixa de concentração utilizada pelos diversos autores é bem ampla, desde 25mg.L^{-1} a 7500mg.L^{-1} (AMIN *et al.*, 2007; SAFARZADEH *et al.*, 2007b; YOUNESI *et al.*, 2006; AUROUSSEAU *et al.*, 2004; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; SHEN *et al.*, 2003; KU *et al.*, 2002; KARAVASTEVA, 1998; KARAVASTEVA, 1997).

Em B.2(a), os percentuais de remoção em 180min foram de 99,2% e 98,8% em 170mg.L^{-1} e 500mg.L^{-1} de cádmio, respectivamente. Em B.2(b), os valores obtidos foram de 99,7% em 170mg.L^{-1} e 98,2% em 500mg.L^{-1} de cádmio. Industrialmente, após a etapa de purificação por cementação, a concentração de cádmio no eletrólito deve ser inferior a 1mg.L^{-1} . Este limite foi alcançado apenas na concentração inicial de cádmio de 170mg.L^{-1} e pó de zinco NR-TM. Neste momento, a concentração de cádmio remanescente em

solução foi de $0,56\text{mg.L}^{-1}$. Na condição inicial de 500mg.L^{-1} , as concentrações de cádmio após 180min corresponderam a $5,9\text{mg.L}^{-1}$ e $8,9\text{mg.L}^{-1}$, para as amostras de pó de zinco NR-JF ($-0,074+0,053\text{mm}$) e NR-TM, nesta ordem. O parâmetro granulometria do pó de zinco se mostrou relevante e deve ser melhor avaliado, inclusive em faixas granulométricas mais distintas.

As Figuras B.2(c) e B.2(d) indicam que a cementação do cádmio com o pó de zinco é uma reação de primeira ordem apenas nos primeiros minutos. Isto corrobora com os resultados obtidos por YOUNESI *et al.* (2006). Estes autores concluíram que em concentrações iniciais de cádmio inferiores a 500mg.kg^{-1} , a inclinação $-\ln(C/C_0)$ em função do tempo foi linear apenas nos primeiros 15min. Neste momento, modelos de difusão no filme e controle por reação química para partículas esféricas prevaleceram. Em concentrações superiores a 1000mg.kg^{-1} , a linearidade foi obedecida apenas nos primeiros 5min, e controle por difusão na camada de produto e controle químico foram observados para partículas esféricas. Um período de transição aconteceu entre 500 e 1000mg.kg^{-1} , não sendo possível estabelecer qual mecanismo cinético esteve presente.

Ao final dos ensaios de cementação, o sólido (cimento) foi recolhido, armazenado e encaminhado para análises de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura. Na Figura B.3 comparou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) dos diferentes produtos de cementação nas condições avaliadas.

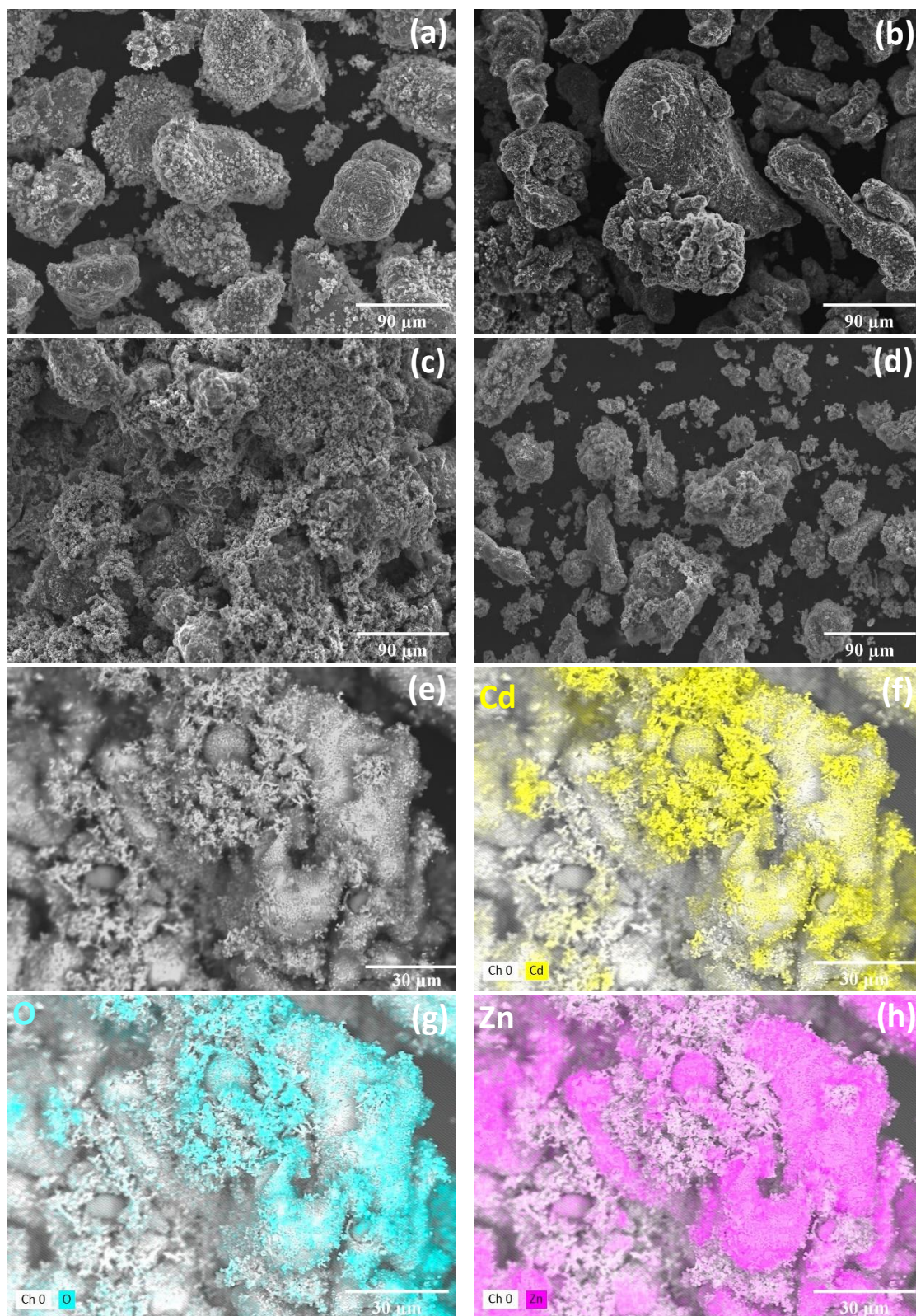
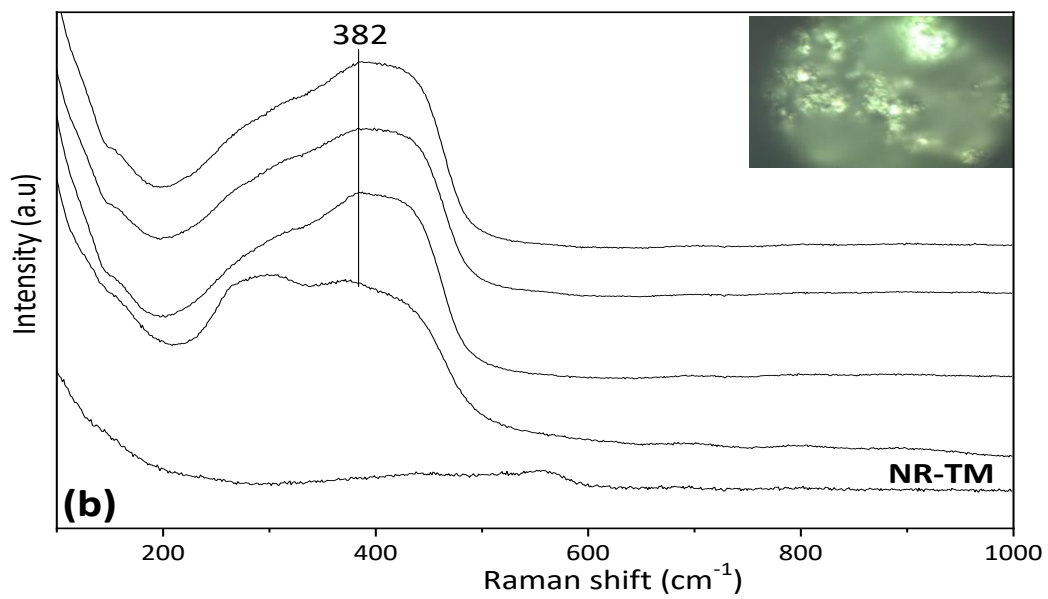
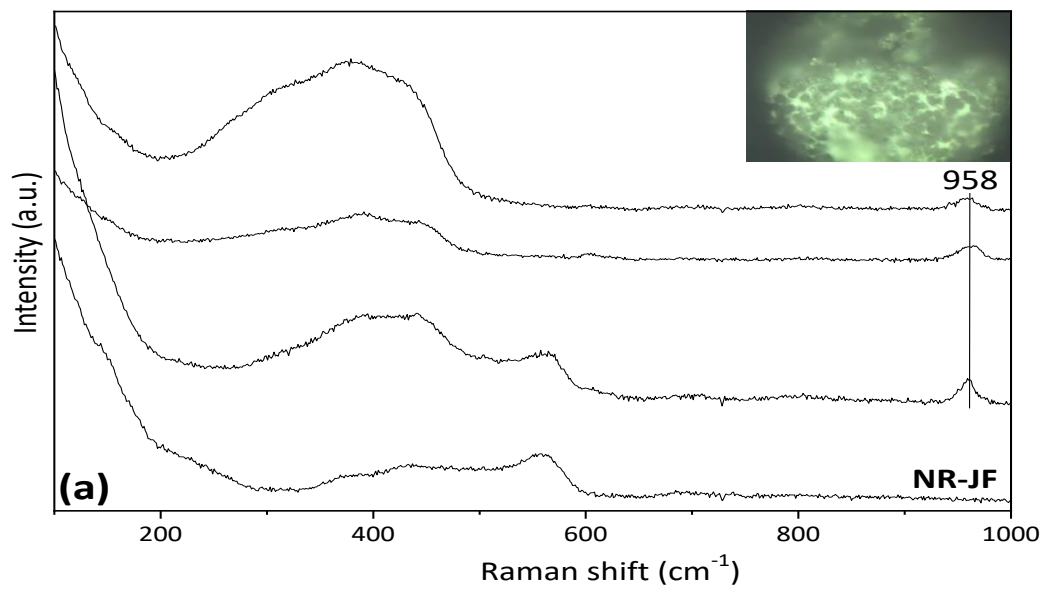


Figura B.3: Imagem de SE dos produtos de cementação nas condições (a) 170mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm); (b) 170mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-TM; (c) 500mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco NR-JF (-0,074+0,053mm); (d) 500mg.L⁻¹ Cd e pó de zinco

NR-TM. Mapeamento químico em BSE do produto de cementação na condição (e) 170mg.L^{-1} Cd e pó de zinco NR-TM; (f) Cd; (g) O; (h) Zn.

De acordo com a análise das Figuras B.1(a, b) e B.3(a, b, c, d), é possível se comparar a morfologia de uma superfície não-reagida com as diferentes superfícies obtidas após a reação de cementação. Os produtos encontrados a partir dos ensaios com concentração inicial de cádmio de 170mg.L^{-1} para as duas amostras de pó de zinco, NR-JF e NR-TM (Figs. B.3(a, b)), são similares quanto a forma e tamanho. De forma geral, as partículas são heterogêneas com irregularidades na superfície. Produtos bem distintos podem ser vistos na condição inicial de 500mg.L^{-1} de cádmio (Figs. B.3(c, d)). Neste caso, as partículas não são bem definidas quanto à morfologia. Em B.3(e) é apresentado o mapeamento químico em BSE do produto de cementação obtido na condição inicial de 170mg.L^{-1} de cádmio e pó de zinco NR-TM. É evidente a presença de um substrato de zinco em B.3(h). Isto nos permite inferir que as partículas de zinco são cobertas por cádmio e oxigênio (Figs. B.3(f, g)) com o progresso da reação.

A espectroscopia Raman nos permite identificar compostos químicos e fases mineralógicas (cristalinas ou amorfas) em amostras sólidas, especialmente e de forma não destrutiva. Na Figura B.4, são apresentados os espectros dos produtos de cementação, nas diferentes concentrações e granulometrias do pó de zinco. De forma geral, os espectros são bem distintos, com variações de intensidade e da relação largura/intensidade das bandas. Observa-se ainda pequenos desvios na posição de algumas bandas, em diferentes regiões.



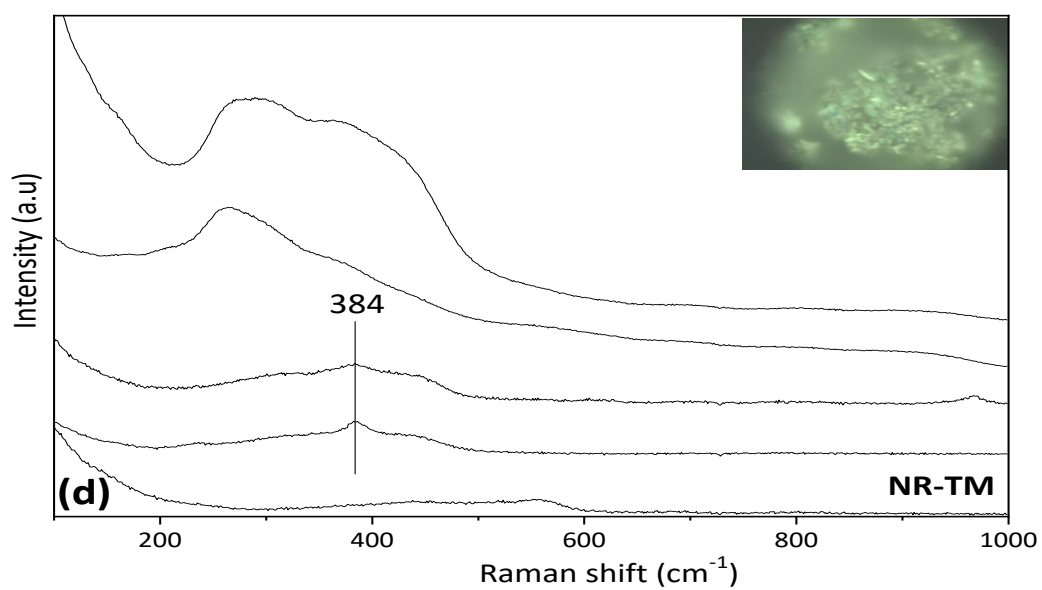
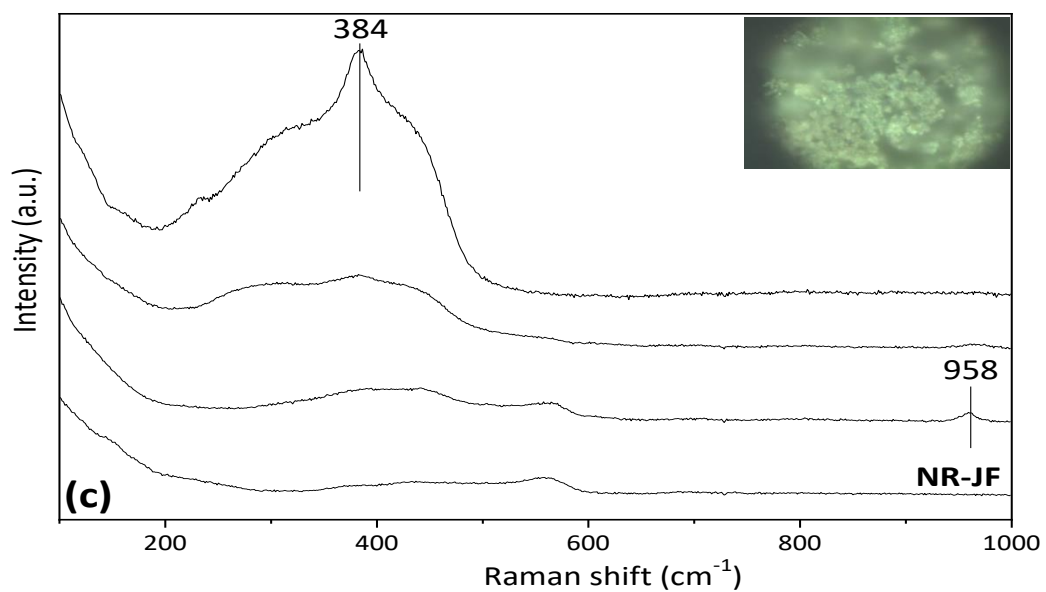


Figura B.4: Espectros Raman dos produtos de cementação obtidos nas condições (a) 170mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-JR, $-0,074+0,053\text{mm}$), (b) 170mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-TM), (c) 500mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-JR, $-0,074+0,053\text{mm}$), (d) 500mg.L^{-1} Cd e pó de Zn (NR-TM).

As curvas presentes em cada espectro Raman representam diferentes regiões da amostra. As bandas Raman encontradas nas amostras (382, 384, 958 cm^{-1}) referem-se ao óxido de cádmio, CdO (SCHAACK e UHLE,1976), único composto identificado. Fases metálicas não podem ser determinadas neste tipo de análise, pela ausência de sinal. Os diversos produtos de cementação, sejam eles, sintéticos ou industriais necessitam maior investigação. Em sua grande maioria, os autores identificam o cádmio, apenas em sua forma metálica (AMIN *et al.*, 2007; YOUNESI *et al.*, 2006; TAHA e ABD EL-GHANI, 2004; KU *et al.*, 2002). Dentre as principais consequências da presença de oxigênio no processo de cementação, têm-se a redissolução dos metais cementados, bem como a oxidação do zinco metálico. Esta oxidação leva ao aumento no consumo do metal (Zn). A precipitação de óxidos, hidróxidos e sais básicos é favorecida pela reação de evolução de hidrogênio, com o aumento do pH na superfície do zinco. Em estudos sobre a cementação do cobalto a partir de soluções sintéticas, BØCKMAN *et al.* (2000) concluíram por espectroscopia Raman, que grande parte do produto estava presente como uma mistura de óxidos e hidróxidos. Estas fases corroboram com aquelas identificadas por KARLSSON *et al.* (2018), FEIJÓ (2007), YANG *et al.* (2006) e BØCKMAN e ØSTVOLD (2000a) na cementação do cobalto. O efeito da presença de oxigênio não foi avaliado neste trabalho.

- Resultados dos ensaios de cementação a partir de solução sintética contendo cádmio

Tabela B.3: Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 170mg.L^{-1} , temperatura $70-75^{\circ}\text{C}$, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-JF ($-0,074+0,053\text{mm}$) na dosagem de $2,5\text{g.L}^{-1}$. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	% remoção	C/Co
0	167,90	0,00	1,00
15	9,15	94,55	0,05
30	4,96	97,04	0,03
60	0,00	100,0	0,00
90	0,00	100,0	0,00
180	1,31	99,22	0,01

Tabela B.4: Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 500mg.L^{-1} , temperatura $70-75^{\circ}\text{C}$, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-JF ($-0,074+0,053\text{mm}$) na dosagem de $2,5\text{g.L}^{-1}$. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	% remoção	C/Co
0	502,61	0,00	1,00
15	70,24	86,03	0,14
30	32,89	93,46	0,07
60	11,90	97,63	0,02
90	7,49	98,51	0,01
180	5,86	98,83	0,01

Tabela B.5: Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 170mg.L^{-1} , temperatura $70-75^{\circ}\text{C}$, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-TM na dosagem de $2,5\text{g.L}^{-1}$. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	% remoção	C/Co
0	163,36	0,00	1,00
15	5,16	96,84	0,03
30	1,69	98,96	0,01
60	0,89	99,46	0,01
90	0,97	99,41	0,01
180	0,56	99,66	0,00

Tabela B.6: Resultados da remoção de cádmio em função do tempo para os ensaios realizados em concentração inicial de 500mg.L^{-1} , temperatura $70-75^{\circ}\text{C}$, pH 4,0-4,5, pó de zinco NR-TM na dosagem de $2,5\text{g.L}^{-1}$. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	% remoção	C/Co
0	498,48	0,00	1,00
15	80,03	83,95	0,16
30	49,00	90,17	0,10
60	22,71	95,45	0,05
90	16,49	96,69	0,03
180	8,93	98,21	0,02

APÊNDICE C - Resultados da avaliação dos parâmetros cinéticos na cementação

1. Efeito da Temperatura

- Temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$

Tabela C.1: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	681,98	8,71	44,36	5,31	6,76
15	391,69	8,68	26,20	5,21	3,78
30	238,56	8,35	15,58	4,92	2,31
60	78,00	8,32	5,39	4,71	1,20
90	20,78	8,11	1,57	4,34	0,51
180	0,59	8,10	0,13	3,98	0,28

- Temperatura 45°C

Tabela C.2: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 45°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	661,58	8,48	46,01	5,45	7,59
15	287,08	8,28	19,43	5,03	3,79
30	114,40	8,27	7,56	4,59	1,47
60	9,55	8,04	0,68	3,67	0,95
90	0,66	7,71	0,08	3,04	0,59
180	0,00	8,00	0,06	2,14	0,92

- Temperatura 75°C

Tabela C.3: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L ⁻¹	[Co] mg.L ⁻¹	[Cu] mg.L ⁻¹	[Ni] mg.L ⁻¹	[Pb] mg.L ⁻¹
0	679,71	8,97	46,21	5,47	6,56
15	82,75	8,88	5,58	3,54	0,80
30	5,40	8,60	0,42	2,24	0,10
60	0,22	8,31	0,12	1,37	0,00
90	0,11	8,08	0,12	1,09	0,22
180	0,08	7,39	0,12	1,01	0,27

2. Remoção Seletiva de Cádmio: Efeito do excesso estequiométrico do pó de zinco

- 1:5, 400%

Tabela C.4: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente 27±2°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L ⁻¹	[Co] mg.L ⁻¹	[Cu] mg.L ⁻¹	[Ni] mg.L ⁻¹	[Pb] mg.L ⁻¹
0	681,98	8,71	44,36	5,31	6,76
15	391,69	8,68	26,20	5,21	3,78
30	238,56	8,35	15,58	4,92	2,31
60	78,00	8,32	5,39	4,71	1,20
90	20,78	8,11	1,57	4,34	0,51
180	0,59	8,10	0,13	3,98	0,28

- 1:3, 200%

Tabela C.5: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	724,91	10,09	46,91	5,69	7,81
15	519,79	10,03	33,50	5,73	5,94
30	374,44	9,68	23,82	5,33	3,21
60	203,25	9,49	12,66	5,06	1,58
90	93,46	9,38	5,86	4,84	0,55
180	7,80	9,21	0,48	4,30	0,00

- 1:1, 0%

Tabela C.6: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 0%. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	686,79	9,79	46,29	5,46	7,97
15	593,69	9,59	40,43	5,43	6,90
30	535,70	9,67	37,40	5,34	6,02
60	396,78	9,32	26,68	5,12	3,53
90	298,77	9,37	19,63	5,14	2,29
180	102,19	9,12	5,88	4,77	0,94

- 1:0,8, subestequiométrico

Tabela C.7: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e relação molar Zn/Metais de 1:0,8. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	690,45	9,98	47,30	5,71	7,82
15	604,53	9,89	41,14	5,64	6,83
30	535,56	9,67	36,37	5,44	6,00
60	424,02	9,28	28,08	5,12	4,10
90	308,55	9,35	20,51	5,04	3,06
180	149,96	9,08	5,66	4,71	0,77

- 1:0,5, subestequiométrico

Tabela C.8: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e relação molar Zn/Metais de 1:0,5. Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	672,45	9,54	45,98	5,39	7,40
15	609,50	9,53	43,47	5,32	6,84
30	557,72	9,46	39,82	5,33	6,75
60	476,97	9,27	34,19	5,17	5,29
90	400,45	9,06	27,34	4,96	4,10
180	327,96	8,98	10,18	4,91	1,58

3. Remoção Seletiva de Cádmio: Efeito da adição estagiada do pó de zinco

- Excesso estequiométrico 200%, Única adição em t= 0min

Tabela C.9: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente 27±2°C e excesso molar Zn/Metais de 200%. Única adição do pó de zinco (200% em t= 0min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L ⁻¹	[Co] mg.L ⁻¹	[Cu] mg.L ⁻¹	[Ni] mg.L ⁻¹	[Pb] mg.L ⁻¹
0	724,91	10,09	46,91	5,69	7,81
15	519,79	10,03	33,50	5,73	5,94
30	374,44	9,68	23,82	5,33	3,21
60	203,25	9,49	12,66	5,06	1,58
90	93,46	9,38	5,86	4,84	0,55
180	7,80	9,21	0,48	4,30	0,00

- Excesso estequiométrico 200%, Ensaio 1: 33,3% em t= 0, 90 e 180min

Tabela C.10: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L⁻¹) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente 27±2°C e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (33,3% em t= 0, 90 e 180min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L ⁻¹	[Co] mg.L ⁻¹	[Cu] mg.L ⁻¹	[Ni] mg.L ⁻¹	[Pb] mg.L ⁻¹
0	697,47	9,29	45,71	4,78	6,80
30	556,29	9,21	35,71	4,73	5,22
60	404,17	8,98	26,21	4,55	3,46
120	153,68	8,86	10,10	4,23	1,30
180	41,64	8,79	2,85	4,01	0,10
240	6,34	8,63	0,38	3,72	0,00

- Excesso estequiométrico 200%, Ensaio 2: 50% em t= 0 e 120min

Tabela C.11: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (50% em t= 0 e 120min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	700,16	9,41	45,91	4,87	6,86
30	489,31	9,12	31,56	4,63	4,53
60	320,55	9,03	21,05	4,50	2,70
120	121,49	8,97	7,74	4,21	0,63
180	17,61	8,80	1,20	3,83	0,11
240	2,91	8,67	0,17	3,57	0,00

- Excesso estequiométrico 200%, Ensaio 3: 66,7% em t= 0 e 33,3% em t= 120min

Tabela C.12: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 200%. Adição estagiada do pó de zinco (66,7% em t= 0 e 33,3% em t= 120min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	704,41	9,51	47,37	4,92	6,83
30	443,07	9,29	29,52	4,73	4,15
60	265,79	9,15	16,39	4,49	2,20
120	71,52	8,91	4,81	4,13	0,23
180	8,54	8,90	0,53	3,82	0,05
240	1,27	8,63	0,07	3,57	0,00

-Excesso estequiométrico 300%, Ensaio 4: 50% em t= 0 e 25% em t= 90 e t= 180min

Tabela C.13: Concentração de Cd, Co, Cu, Ni e Pb (mg.L^{-1}) em função do tempo (min) para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura ambiente $27\pm 2^\circ\text{C}$ e excesso molar Zn/Metais de 300%. Adição estagiada do pó de zinco (50% em t= 0 e 25% em t= 90 e t= 180min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Cd] mg.L^{-1}	[Co] mg.L^{-1}	[Cu] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Pb] mg.L^{-1}
0	669,73	8,98	44,22	5,38	7,04
30	409,99	8,78	26,11	5,20	4,03
60	238,28	8,79	14,97	5,06	2,33
120	47,72	8,40	3,16	4,64	0,68
180	6,80	8,24	0,52	4,29	0,46
240	0,64	8,16	0,13	4,01	0,30

4. Remoção de Cobalto e Níquel: Efeito do Cobre na presença de Antimônio

- Concentração inicial de cobre: 0mg.L^{-1}

Tabela C.14: Concentração de Co, Ni e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni, 10mg.L^{-1} Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em t= 0min), em granulometria ($-0,074+0,053\text{mm}$). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}	[Sb] mg.L^{-1}
0	8,89	5,23	6,61
15	7,48	4,31	3,98
30	7,62	4,38	3,46
60	7,55	4,13	2,87
90	7,19	3,71	2,46
180	7,55	4,00	2,87

- Concentração inicial de cobre: 40mg.L⁻¹

Tabela C.15: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni, 40mg.L⁻¹ Cu, 10mg.L⁻¹ Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em t= 0min), em granulometria (-0,074+0,053mm). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹	[Cu] mg.L⁻¹	[Sb] mg.L⁻¹
0	9,63	5,48	40,03	8,03
15	7,45	3,89	20,84	3,76
30	7,49	3,51	15,35	2,06
60	7,42	3,08	7,72	0,78
90	7,54	2,86	3,64	0,61
180	7,69	3,63	2,99	0,91

- Concentração inicial de cobre: 100mg.L⁻¹

Tabela C.16: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni, 100mg.L⁻¹ Cu, 10mg.L⁻¹ Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em t= 0min), em granulometria (-0,074+0,053mm). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹	[Cu] mg.L⁻¹	[Sb] mg.L⁻¹
0	9,12	5,43	103,06	7,64
15	5,53	2,65	15,64	0,80
30	5,65	2,36	14,10	0,43
60	6,02	2,41	9,10	0,41
90	6,42	2,83	4,49	0,37
180	6,51	3,15	2,72	0,40

- Concentração inicial de cobre: 200mg.L⁻¹

Tabela C.17: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni, 200mg.L⁻¹ Cu, 10mg.L⁻¹ Sb), temperatura 75°C e excesso molar Zn/Metais de 400%. Única adição do pó de zinco (400% em t= 0min), em granulometria (-0,074+0,053mm). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹	[Cu] mg.L⁻¹	[Sb] mg.L⁻¹
0	9,27	5,68	198,04	7,19
15	2,52	0,79	4,42	0,14
30	3,03	1,17	3,14	0,20
60	4,50	1,88	4,30	0,48
90	5,21	2,22	7,38	0,57
180	5,76	2,66	7,31	0,50

5. Remoção de Cobalto e Níquel: Efeito da pré-ativação do pó de zinco

- Adição do pó de zinco fresco: FD (6 adições)

Tabela C.18: Concentração de Co, Ni, Cu e Sb em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni, 200mg.L⁻¹ Cu, 10mg.L⁻¹ Sb), temperatura 85°C, dosagem do pó de zinco de 8g.L⁻¹, massa 4g (500mL de solução), em granulometria (-0,053mm). Adição estagiada do pó de zinco fresco (16,7% em t= 0, 15, 30, 45, 60, 75min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹	[Cu] mg.L⁻¹	[Sb] mg.L⁻¹
0	9,19	5,49	188,29	10,11
15	0,89	0,26	1,08	0,10
30	1,95	0,77	0,80	0,17
45	1,88	0,75	0,48	0,17
60	1,42	0,48	0,26	0,12
75	1,07	0,35	0,16	0,08
90	0,98	0,34	0,21	0,08
120	1,17	0,42	0,20	0,12

- Adição do pó de zinco ativado e fresco: AD + FD (6 adições)

Tabela C.19: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 4g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 2g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Adição estagiada do pó de zinco ativado (2g) e fresco (2g) de forma alternada (16,7% de AD em $t=0$, FD em 15, AD em 30, FD em 45, AD em 60, FD em 75min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}
0	7,76	4,76
15	3,31	1,62
30	2,31	0,84
45	1,46	0,47
60	1,30	0,40
75	0,83	0,25
90	0,70	0,22
120	0,67	0,23

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (6 adições)

Tabela C.20: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L^{-1} Co, 5mg.L^{-1} Ni), temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($-0,053\text{mm}$), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Adição estagiada do pó de zinco ativado (16,7% em $t=0$, 15, 30, 45, 60, 75min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}
0	8,14	5,13
15	2,74	1,40
30	1,29	0,47
45	0,68	0,22
60	0,46	0,17
75	0,24	0,11
90	0,13	0,07
120	0,26	0,13

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (Única adição em t= 0min)

Tabela C.21: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni), temperatura 85°C. Ativação: 8g.L⁻¹ de pó de zinco (-0,053mm), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L⁻¹ Sb e 200mg.L⁻¹ Cu, 75-85°C, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado (t= 0min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹
0	7,88	4,97
15	0,26	0,10
30	0,20	0,07
45	0,23	0,09
60	0,28	0,10
75	0,32	0,11
90	0,36	0,10
120	0,42	0,11

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (Dupla adição, 50% em t= 0min e 50% em t= 60min)

Tabela C.22: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni), temperatura 85°C. Ativação: 8g.L⁻¹ de pó de zinco (-0,053mm), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L⁻¹ Sb e 200mg.L⁻¹ Cu, 75-85°C, pH 4,3-4,6, por 30min. Dupla adição do pó de zinco ativado (50% em t= 0 e 50% em t= 60min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹
0	8,06	4,97
15	1,11	0,47
30	1,01	0,35
45	1,01	0,35
60	1,05	0,35
75	0,59	0,18
90	0,55	0,13
120	0,46	0,09

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (Única adição em t= 0min) em tamanho de partículas mais fino (d50: 0,012mm)

Tabela C.23: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução sintética (10mg.L⁻¹ Co, 5mg.L⁻¹ Ni), temperatura 85°C. Ativação: 8g.L⁻¹ de pó de zinco (d50: 0,012mm), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L⁻¹ Sb e 200mg.L⁻¹ Cu, 75-85°C, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado (t= 0min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹
0	6,96	4,35
15	0,03	0,03
30	0,03	0,03
45	0,04	0,04
60	0,04	0,04
75	0,05	0,05
90	0,06	0,06
120	0,10	0,08

6. Remoção de Cobalto e Níquel a partir de eletrólitos industriais

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (Única adição em $t=0$ min) em tamanho de partículas mais grosseiro ($d_{50}: 0,14$ mm)

Tabela C.24: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 85°C . Ativação: 8g.L^{-1} de pó de zinco ($d_{50}: 0,14$ mm), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L^{-1} Sb e 200mg.L^{-1} Cu, $75-85^{\circ}\text{C}$, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado ($t=0$ min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L^{-1}	[Ni] mg.L^{-1}
0	8,89	4,10
15	1,26	0,80
30	0,20	0,66
45	0,12	0,57
60	0,10	0,50
75	0,09	0,58
90	0,09	0,55
120	0,09	0,63

- Adição do pó de zinco pré-ativado: AD (Única adição em t= 0min) em tamanho de partículas mais fino (d50: 0,012mm)

Tabela C.25: Concentração de Co e Ni em função do tempo para os ensaios realizados em solução industrial, temperatura 85°C. Ativação: 8g.L⁻¹ de pó de zinco (d50: 0,012mm), massa 4g (500mL de solução), em contato com 10mg.L⁻¹ Sb e 200mg.L⁻¹ Cu, 75-85°C, pH 4,3-4,6, por 30min. Única adição do pó de zinco ativado (t= 0min). Valores representam a média de ensaios em duplicata.

Tempo (min)	[Co] mg.L⁻¹	[Ni] mg.L⁻¹
0	9,14	4,20
15	1,44	0,93
30	0,19	0,66
45	0,10	0,65
60	0,09	0,67
75	0,08	0,60
90	0,15	0,66
120	0,72	0,73

ANEXO A

Digestion Procedure for zinc dust samples of Appendix B

Acqua regia solutions prepared by mixing analytical grade 37% HCl and 65% HNO₃ (*Química Moderna Indústria and Comércio Ltda*, São Paulo, Brazil) in a v/v ratio of 3:1.

An amount of 0.2g of sample (in duplicate), 1mL of HNO₃ and 3mL HCl were weighed into Teflon digestion vessels and digested. An amount of 0.2g of standard reference material (2710A-1, 2710A-2, MP1B-1, MP1B-2), 1mL of HNO₃ and 3mL HCl were weighed into Teflon digestion vessels and digested. An amount of 0.5g of standard reference material (2710A-3, 2710A-4, MP1B-3, MP1B-4), 1mL of HNO₃ and 3mL HCl were weighed into Teflon digestion vessels and digested. The materials were placed in a water bath for 2h and approximately 80°C. After reaching room temperature (~25°C), the extracted solutions were transferred to Falcon™ tubes, and made up to 20mL with deionized 18MΩ.cm water. The vessels were washed at least three times with deionized water to ensure the complete recovery of the extracted solution. Zinc was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) (Perkin Elmer, modelo Optima 7300DV, Shelton, CT USA) according to the conditions described in Table S1. Lutetium (1mg.L⁻¹) was used as an internal standard element to monitor matrix effects and sensitivity drifts of the ICP-OES instrument.

Condições instrumentais das análises por ICP-OES e FRX

Tabela AA.1: Condições instrumentais (ICP-OES) para as amostras de pó de zinco (NR-JF e NR-TM) do Apêndice B.

Parameter	Condition
Radiofrequency (W)	1300
Internal Spike	Lu 1mg.kg ⁻¹
Nebulizer	Burgener MiraMist
Chamber	Cyclonic Spray
Nebulizer Ar flow (mL.min ⁻¹)	0,8
Alumina injector (mm)	2,0
Plasma Ar flow (L.min ⁻¹)	15
Auxiliary Ar gas (mL.min ⁻¹)	0,8
Sample flow (mL.min ⁻¹)	1,3
λ (nm)	Zn 206,2a

Tabela AA.2: Condições instrumentais (ICP-OES) para os ensaios de cementação a partir de solução sintética contendo apenas cádmio do Apêndice B.

Parameter	Condition
Radiofrequency (W)	1300
Internal Spike	Lu 1mg.kg ⁻¹
Nebulizer	LowFlow
Chamber	Scott
Nebulizer Ar flow (mL.min ⁻¹)	0,6
Alumina injector (mm)	2,0
Plasma Ar flow (L.min ⁻¹)	15
Auxiliary Ar gas (mL.min ⁻¹)	1,0
Sample flow (mL.min ⁻¹)	1,3
λ (nm)	Cd 214,440r
Curve dilution and sample	HNO ₃ 2% (v/v)

Tabela AA.3: Condições instrumentais (ICP-OES) adotadas na análise das soluções sintéticas e industriais.

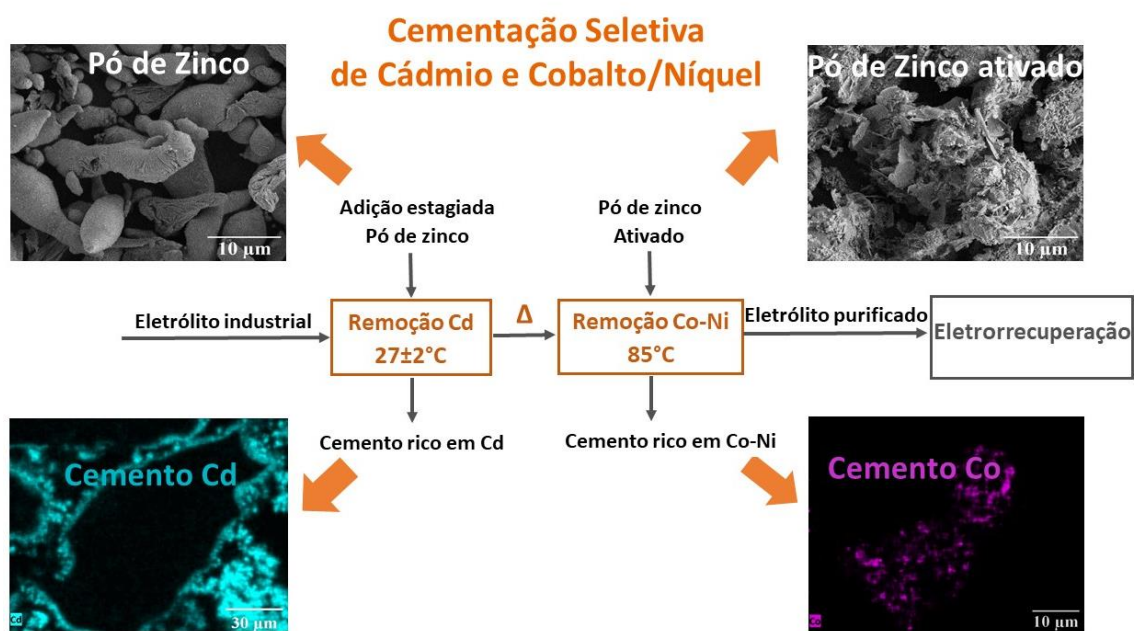
Parameter	Condition
Radiofrequency (W)	1300
Internal Spike	Lu 1mg.kg ⁻¹
Nebulizer	Burgener MiraMist
Chamber	Scott
Nebulizer Ar flow (mL.min ⁻¹)	0,8
Alumina injector (mm)	2,0
Plasma Ar flow (L.min ⁻¹)	15
Auxiliary Ar gas (mL.min ⁻¹)	1,0
Sample flow (mL.min ⁻¹)	1,3
Flush time (s)	30
Wash between samples	45s at 2.5mL.min ⁻¹
λ (nm)	Cd 226,502a; Co 228,616r; Cu 327,396a; Ni 231,606r, a; Pb 220,353r; Sb 217,582a; Zn 206,198r
Curve dilution and sample	HNO ₃ 5% (v/v)

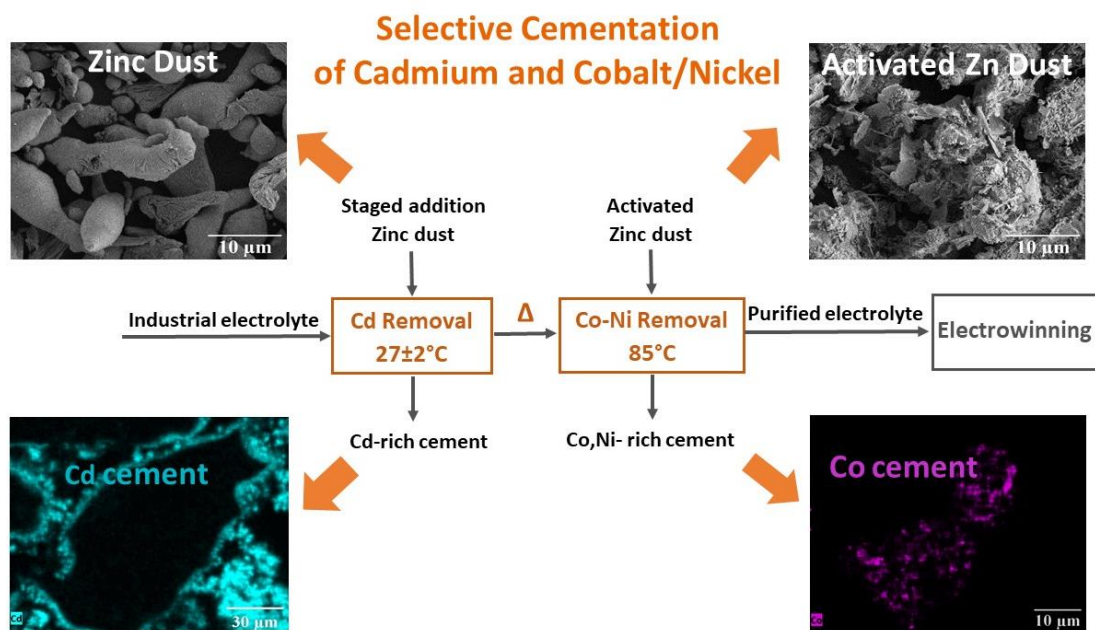
Tabela AA.4: Condições instrumentais (FRX) adotadas na análise das amostras de pó de zinco e dos produtos da cementação.

Parameter	Condition
Cell	Polypropylene 5 μ m
Collimator (mm)	10
Atmosphere	He, Air
Channels	Na-Sc, Al-U, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd, Pb, S, Co, Ni, Cu
Filters	#1, #2, #3, #4, #5
Acquisition time (s)	300
Tube tension (kV)	15, 30, 50
Current (μ A)	100

ANEXO B

Publication

RESUMO GRÁFICO (GONÇALVES *et al.*, 2021)

GRAPHICAL ABSTRACT (GONÇALVES *et al.*, 2021)



Improvements in the selective cementation of Cd and Ni/Co from zinc industrial electrolyte

Daísa C.A. Gonçalves^{a,b}, Daniel Majuste^{a,b}, Virginia S.T. Ciminelli^{a,b,*}

^a Graduate Program in Metallurgical, Materials and Mining Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, MG, Brazil

^b National Institute of Science and Technology on Minerals Resources, Water and Biodiversity, INCT-Aqua, Department of Metallurgical and Materials Engineering-UFMG, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Selective cementation
Cadmium recovery
Cobalt/nickel recovery
Staged addition of zinc dust
Pre-activation of zinc dust

ABSTRACT

The selective cementation of cadmium, cobalt, and nickel from synthetic and an industrial zinc sulfate (150–160 g.L⁻¹) electrolyte was investigated. The desired cadmium removal (from 640 to 740 mg.L⁻¹ to <1 mg.L⁻¹) was achieved at ambient temperature, with staged addition of zinc dust, using a Zinc/Metals molar ratio in excess of 300%, which is about 50% lower than typical ratios used in industries. An enriched Cd cement (29% wt. vs. app. 7% wt. in industrial samples) with low nickel (0.05% wt.) content was produced in one purification stage. The zinc content in the Cd cement was 20% lower relative to that in the industrial cement. In a second stage, fast and high cobalt and nickel removals were obtained after the pre-activation of zinc dust with copper and antimony. The presence of 150–160 g.L⁻¹ Zn did not affect cobalt removal but made it difficult for nickel cementation. The industrial specification for the purified solution that feed the zinc electrowinning process was achieved for cobalt (< 0.2 mg.L⁻¹) and nickel (< 0.5 mg.L⁻¹), after 60 min of reaction time. The nature, morphology, and chemical composition of the cementation products were evaluated by X-ray diffraction analyses and electron microscopy techniques. Finally, an alternative two-stage purification flowsheet was proposed to produce a rich cadmium cement with low nickel content (0.05% wt.), and a cobalt-nickel cement. The process allows for a reduction in the consumption of zinc dust and energy, as well as the reaction time.

1. Introduction

Zinc is the fourth most consumed metal, after iron, aluminum, and copper. In 2019, about 13.5 million tons of zinc were produced (ILZSG, 2020; USGS, 2019). The production of this metal occurs by two routes: pyrometallurgical and hydrometallurgical, the latter being responsible for more than 80% of the worldwide production (Sinclair 2005). The process RLE, “Roasting-Leaching-Electrowinning”, represents the main hydrometallurgical route. The purification stage is a critical point in this process, as the presence of impurities such as cadmium, cobalt, copper, nickel, lead, among others, may cause a decrease in the current efficiency of zinc electrowinning and affect the deposit quality (Majuste *et al.* 2017; Majuste *et al.* 2015; Feijó *et al.* 2008; Dib and Makhloufi 2006; Casaroli *et al.* 2005; Dreher *et al.* 2001; Raghavan *et al.* 1999).

In the production of zinc via RLE, ionic precipitation and cementation represent the main processes applied to solution purification following leaching. The nature and concentration of impurities, amount and surface area of the zinc dust, temperature, agitation rate, and pH are

factors that affect the efficiency of removing impurities and the consumption of metal (Karlsson *et al.* 2018; Krause and Sandenbergh 2015; Amin *et al.* 2007; Demirkiran *et al.* 2007; Younesi *et al.* 2006; Casaroli *et al.* 2005; Boyanov *et al.* 2004; Xiong and Ritchie 1986).

Several investigations were carried out in the last decades with a focus on the cementation of cadmium from synthetic electrolytes, mostly in the presence of surfactants (Taha and Abd El-Ghani 2004; Ku *et al.* 2002; Karavasteva 1998; Karavasteva 1997). Few works deal with Cd removal from industrial solutions (Krause and Sandenbergh 2015; Boyanov *et al.* 2004; Raghavan *et al.* 1999; Singh 1996), of which only Singh (1996) evaluated selective removal of cadmium in the first stage, at temperatures between 50 and 90 °C. Still, the purified solution contained 5 mg.L⁻¹ of Cd, which is larger than the industrial specification for Cd concentration. Safarzadeh *et al.* (2009a) proposed a new approach to selectively recover high purity Cd sponge from a Cd–Ni residue treatment. Zinc plates were used to favor the process’s selectivity, which was found difficult to achieve by using zinc dust (Safarzadeh *et al.* 2008; Safarzadeh *et al.* 2007a, 2007b). The process proved

* Corresponding author at: Department of Metallurgical and Materials and Mining Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, MG, Brazil.
E-mail address: ciminelli@demet.ufmg.br (V.S.T. Ciminelli).

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105572>

Received 4 September 2020; Received in revised form 22 January 2021; Accepted 9 February 2021

Available online 16 February 2021

0304-386X/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.