

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

Dissertação de Mestrado

**Efeito da densidade de corrente, simulada a partir da variabilidade da irradiância solar, sobre a eficiência da eletrorecuperação de zinco e qualidade do produto**

Autora: Juliana Karla Leite Silva Monteiro

Orientador: Prof. Dr. Daniel Majuste

2022

Juliana Karla Leite Silva Monteiro

**Efeito da densidade de corrente, simulada a partir da variabilidade da irradiância solar, sobre a eficiência da eletrorrecuperação de zinco e qualidade do produto**

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

Área de concentração: Metalurgia Extrativa e Meio Ambiente

Orientador: Prof. Dr. Daniel Majuste

Belo Horizonte  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Escola de Engenharia  
2022

M775e

Monteiro, Juliana Karla Leite Silva.

Efeito da densidade de corrente, simulada a partir da variabilidade da irradiância solar, sobre a eficiência da eletrorrecuperação de zinco e qualidade do produto [recurso eletrônico] / Juliana Karla Leite Silva Monteiro. – 2022.

1 recurso online (xvii, 122 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: Daniel Majuste.

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

Anexos: f. 119-122.

Bibliografia: f.114-118.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia metalúrgica - Teses. 2. Metalurgia extrativa - Teses. 3. Geração de energia fotovoltaica - Teses. 4. Zinco - Teses. 5. Radiação solar - Teses. I. Majuste, Daniel. 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 "**Efeito da Densidade de Corrente, Simulada a Partir da Variabilidade da Irradiância Solar, sobre a Eficiência da Eletrorrecuperação de Zinco e Qualidade do Produto**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Juliana Karla Leite Silva Monteiro**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Daniel Majuste  
Orientador - Dr. (UFMG)

Virginia Sampaio Teixeira Ciminelli  
Dr<sup>a</sup> (UFMG)

Rodrigo Alberto Moreira Gomes  
Dr. (Nexa Resources)

Matheus Pereira  
PortoDr. (UFMG)

---

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 12 de abril de 2022

## DEDICATÓRIA

Ao Senhor Deus, quem me presenteia todos os dias com o fôlego da vida e com sua graça.

Aos meus amados pais, Carlos e Maria José, sempre com muito amor e dedicação deram o melhor deles para mim e para meu irmão Rodrigo, sempre nos incentivando a estudar.

Ao meu amado filho Isaque, que é razão da minha vida, e ao meu esposo Rafael, é por vocês que busco o melhor sempre.

“Nem olhos viram, nem ouvidos ouviram, nem jamais penetrou o coração humano, o que Deus tem preparado para aqueles que O amam”. 1 Coríntios 2.9.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais, marido, filho, irmão, sobrinhos, cunhada e familiares por estarem sempre ao meu lado.

Ao prof. Dr. Daniel Majuste, pela dedicação ao me orientar neste trabalho, peço desculpas pelos momentos que não consegui priorizá-lo devidamente, por ter a missão de ser ao mesmo tempo: mãe, profissional e estudante.

À NEXA, pelo investimento e oportunidade, ao Gerente Geral de Inovação e Energia, Dr. Rodrigo Gomes, e ao Gerente de Inovação Caio Deursen, grandes incentivadores que sempre me deram o apoio necessário para eu conseguir conciliar o trabalho e os estudos.

Ao Gerente Geral de Tecnologia, Dr. Adelson Souza e Gerente de Tecnologia, Éder Martins que também participaram de importantes etapas na minha trajetória profissional, junto a equipe de Três Marias me ensinaram a gostar tanto da “eletrólise”.

Aos colegas e participantes ativos deste trabalho: Saulo, Nilza, Camila, Nelson, Natanael. Todos vocês foram muito importantes para conseguirmos esses resultados.

Ao prof. Dr. Matheus Porto, Alessandro e Kelvin, pela parceria que desenvolvemos neste trabalho, as simulações não teriam sido possíveis sem vocês.

A profa. Dra. Virginia pelo suporte e contribuições ao longo da pesquisa.

Agradeço ao Centro de Microscopia (UFMG), e ao Laboratório de Raios-X (DEMET/UFMG), em especial a Samuel por todas as análises realizadas.

Ao laboratório de ensaios especiais do DEMC.

## Resumo

A presente dissertação de mestrado discute os efeitos da densidade de corrente, fixa ou altamente variável, sobre a eficiência energética do processo de eletrorrecuperação de zinco e qualidade do produto. Tendo em vista as incertezas acerca do preço futuro e disponibilidade de energia elétrica, faz-se necessário avaliar o uso de fontes renováveis, como a energia solar, para alimentação de processos metalúrgicos. Diferentes perfis de corrente elétrica foram simulados a partir da variabilidade da irradiância solar, o que depende da revolução e rotação da Terra e da movimentação de diferentes tipos de nuvens na atmosfera. A abordagem experimental adotada consistiu na adoção de procedimento multiparâmetros para classificação dos dias conforme a variabilidade da irradiância solar e uso de algoritmo consolidado para simular o desempenho de sistemas fotovoltaicos. A corrente elétrica contínua, gerada a partir de simulações numéricas, foi aplicada à eletrodeposição de zinco, processo selecionado devido ao consumo intensivo de energia. As simulações resultaram em densidades de corrente médias na faixa 261 a 809 Am<sup>-2</sup>. As eficiências de corrente e consumos específicos de energia calculados para o processo foram satisfatórios (>90% e <3000 kWh<sup>-1</sup>, respectivamente). A caracterização dos depósitos de zinco, normalmente porosos devido a reação secundária típica (i.e., evolução de hidrogênio), revelou que os materiais produzidos com densidade de corrente altamente variável são visivelmente mais rugosos. A medição da resistência à flexão dos depósitos indicou resistências crescentes com o aumento da densidade de corrente média, o que, no entanto, não causou a sua fratura ou quebra durante o estripamento. Ensaios de eletrorrecuperação de zinco a partir de eletrólito contendo íons magnésio (Mg<sup>2+</sup>), impureza tipicamente presente na solução industrial, demonstraram uma pequena diminuição gradual da eficiência de corrente e aumento do consumo de energia, com a elevação da concentração dessa impureza. O aumento de íons Mg<sup>2+</sup> no eletrólito aumentou a quantidade de poros nos depósitos de zinco e nódulos foram observados, o que não alterou significativamente o comportamento mecânico do material durante os ensaios de dobramento. Portanto, os resultados obtidos no presente trabalho sugerem a aplicabilidade de uma densidade de corrente altamente variável, obtida a partir de sistemas fotovoltaicos, para a produção de zinco com eficiência e qualidade adequadas a produção industrial.

**Palavras-chave:** energia solar fotovoltaica; irradiância solar; corrente contínua simulada; eletrodeposição; zinco.

## Abstract

The present work evaluates the effects of current density at fixed or highly-variable intensities on the energy efficiency of the zinc electrowinning process and quality of the final product. Considering the uncertainties regarding the availability and future price of electricity, it is demanding to evaluate the use of renewable sources, such as solar energy, in metallurgical processes. Different current profiles were simulated from the variability of solar irradiance, which depends on the Earth's revolution and rotation and movement of different types of clouds in the atmosphere. The approach followed in this work consisted in the use of multiparameter procedure for classifying days according to the variability of solar irradiance and use of classical algorithm to simulate the performance of photovoltaic systems. The simulated direct current (DC), generated from numerical simulations, was then applied to the zinc electrodeposition process, which was selected as a case study mainly due to its intensive energy consumption. The simulations resulted in average current densities in the range 261-809Am<sup>-2</sup>. The current efficiencies and specific energy consumptions calculated for the process were considered satisfactory (>90% and <3000kWh<sup>t</sup><sup>-1</sup>). The characterization of zinc deposits, which are porous due to typical secondary cathodic reaction (i.e., hydrogen evolution), revealed that the products obtained with highly-variable current density are rougher than those produced with constant current density. Bending measurements of different samples revealed increasing resistances by increasing the average current density, which, however, did not lead to their fracture or breakage during the stripping. Zinc electrowinning tests from electrolytes containing magnesium ions (Mg<sup>2+</sup>), an impurity commonly present in the industrial solution, indicated a small and gradual decrease of current efficiency and increase of energy consumption by increasing the impurity concentration in the solution. Regarding the main features of zinc deposits obtained from electrolytes containing Mg<sup>2+</sup> ions, increases in the amount of pores and nodules were observed, which, however, did not affect their behavior during the bending tests. Hence, the results obtained in this work suggest the applicability of highly-variable current density, obtained from PV systems, for producing zinc with efficiency and quality suitable for industrial production.

**Keywords:** Photovoltaic solar energy; solar irradiance; simulated direct current; electro-suggestion; zinc



## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Varição da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado silicatado de Vazante, nos anos de 2019 e 2020.....	26
Figura 3.2	Varição da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado sulfetado de Morro Agudo, nos anos de 2019 e 2020.....	26
Figura 3.3	Fluxograma de processo da usina de Três Marias (MG).....	28
Figura 3.4	Varição da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado tratado nas autoclaves.....	29
Figura 3.5	Varição da concentração de magnésio (em $\text{gL}^{-1}$ ) na solução purificada utilizada na preparação do eletrólito que alimenta as células de eletrorrecuperação de zinco.....	30
Figura 3.6	Diagrama esquemático $i/i_L$ x sobrepotencial catódico destacando as diferenças nas características do depósito metálico ( <a href="#">Adaptado de Nicol, 2007</a> ) .....	37
Figura 3.7	Efeito da concentração de magnésio na eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação de zinco ( <a href="#">Majuste et al., 2017</a> ) .....	39
Figura 3.8	Efeito da concentração de magnésio no sobrepotencial de deposição de zinco ( <a href="#">Majuste et al., 2017</a> ) .....	40
Figura 3.9	Imagens típicas obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos a $530\text{Am}^{-2}$ em eletrólitos contendo $0\text{--}30\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio ( <a href="#">Majuste et al., 2017</a> ).....	41
Figura 3.10	Tipos de variabilidade ao longo do período de luminosidade solar ( <a href="#">Adaptado de Blaga e Paulescu, 2018</a> ).....	44
Figura 4.1	Dimensões do catodo de alumínio e anodo de $\text{Pb-0,5\%mm}^{-1}$ Ag usados nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco. Dimensões em mm.....	48
Figura 4.2	Fonte de corrente elétrica contínua utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco.....	48
Figura 4.3	Aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco: (a) fonte de corrente contínua, (b) bomba peristáltica, (c) banho	

	de vidro temperado, (d) multímetro digital, (e) célula de polipropileno, (f) galão de plástico para armazenamento de solução exaurida de zinco, (g) termostato .....	50
Figura 4.4	Estação solarimétrica-meteorológica instalada na Escola de Engenharia da UFMG.....	52
Figura 4.5	Curva corrente <i>versus</i> tensão de módulos fotovoltaicos típicos para diferentes valores de irradiação ( <a href="#">Datasheet: Risen Solar Technology – modelo RSM72-6-340M</a> ) .....	56
Figura 4.6	Dispositivo de dobramento customizado ( <a href="#">Majuste et al., 2017a</a> ) .....	60
Figura 5.1	Efeito da concentração de magnésio no eletrólito industrial no sobrepotencial de nucleação e na taxa de deposição de zinco.....	63
Figura 5.2	Tensão da célula de eletrorrecuperação (em Volts) em função dos níveis de densidade de corrente ( $450\text{Am}^{-2}$ , $550\text{Am}^{-2}$ e $650\text{Am}^{-2}$ ) e concentração de íons magnésio na solução ( $1\text{gL}^{-1}$ , $15\text{gL}^{-1}$ e $30\text{gL}^{-1}$ )....	65
Figura 5.3	Fotografias típicas de depósitos de zinco produzidos em diferentes condições operacionais: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito.....	67
Figura 5.4	Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos em diferentes densidades de corrente ( $450\text{Am}^{-2}$ a $650\text{Am}^{-2}$ ) em eletrólitos contendo $1\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio.....	68
Figura 5.5	Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidas com densidades de corrente constante contendo $1\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio. Legenda: (a-b) $450\text{Am}^{-2}$ ; (c) $550\text{Am}^{-2}$ ; (d) $650\text{Am}^{-2}$ .....	69
Figura 5.6	Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos em uma densidade de corrente de $550\text{Am}^{-2}$ e diferentes concentrações de íons magnésio. Legenda: (a) $1\text{gL}^{-1}$ ; (b) $15\text{gL}^{-1}$ ; (c) $30\text{gL}^{-1}$ .....	70
Figura 5.7	Difratogramas obtidos para os depósitos de zinco produzidos nas seguintes condições operacionais: $1\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio e DC (a) $450\text{Am}^{-2}$ , (b) $550\text{Am}^{-2}$ e (c) $650\text{Am}^{-2}$ ; $15\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio e DC (d) $550\text{Am}^{-2}$ ; e $30\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio e DC (e) $450\text{Am}^{-2}$ , (f) $550\text{Am}^{-2}$ e (g) $650\text{Am}^{-2}$ .....	73
Figura 5.8	Curvas momento <i>versus</i> ângulo de dobramento obtidas para depósitos de zinco produzidos em diferentes densidades de corrente	

	usando o eletrólito contendo $1\text{gL}^{-1}$ de magnésio (a) e eletrólito contendo $30\text{gL}^{-1}$ de magnésio (b).....	75
Figura 5.9	Micrografias ópticas típicas de depósitos de zinco produzidos com corrente DC constante. Superfície superior dos materiais. Legenda: (a) densidade de corrente fixa $450\text{mA}^{-2}$ e $[\text{Mg}^{+2}] = 1\text{gL}^{-1}$ ; (b) densidade de corrente fixa $650\text{mA}^{-2}$ e $[\text{Mg}^{+2}] = 1\text{gL}^{-1}$ ; (c) densidade de corrente fixa $650\text{mA}^{-2}$ e $[\text{Mg}^{+2}] = 15\text{gL}^{-1}$ .....	77
Figura 5.10	Classificação dos dias do ano de 2019 de acordo com os diferentes níveis de estabilidade e tipos de variabilidade.....	79
Figura 5.11	Classificação dos dias selecionados de 2019 de acordo com os indicadores padronizados. Os valores limitem para dias estáveis (-0,675) e altamente instáveis (+0,675) são indicados com linhas tracejadas. Legenda: Fr (número de frentes), I (distribuição acumulada e integrada), SSSN (número de estabilidade de brilho solar), $\sigma dk$ (desvio padrão dos incrementos de índice de claridade), e SI (índice de estabilidade) .....	79
Figura 5.12	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia estável: referente ao dia 11/07/2019.....	81
Figura 5.13	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia estável: referente ao dia 09/09/2019.....	82
Figura 5.14	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia muito instável: referente ao dia 09/01/2019.....	83
Figura 5.15	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia muito instável: referente ao dia 28/01/2019.....	84
Figura 5.16	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de flutuação: referente ao dia 01/02/2019.....	85
Figura 5.17	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de flutuação: referente ao dia 04/03/2019.....	86
Figura 5.18	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de espinho: referente ao dia 09/05/2019.....	87
Figura 5.19	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de espinho: referente ao dia 9/12/2019.....	88
Figura 5.20	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de intermitência: referente ao dia 09/03/2019 .....	89
Figura 5.21	Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de intermitência: referente ao dia 17/12/2019.....	90

Figura 5.22	Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação nas das condições simuladas: (a) dia estável 11/07/2019, (b) dia estável 09/09/2019.....	91
Figura 5.23	Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação nas das condições simuladas: (a) dia instável 09/01/2019, (b) dia instável 28/01/2019.....	91
Figura 5.24	Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação nas das condições simuladas: (a) dia flutuação 01/02/2019; e (b) dia flutuação 04/03/2019.....	92
Figura 5.25	Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação nas das condições simuladas: (a) dia espinho 09/05/2019; e (b) dia espinho 09/12/2019.....	92
Figura 5.26	Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação nas das condições simuladas: (a) dia intermitência 09/03/2019; e (b) dia intermitência 17/12/2019.....	92
Figura 5.27	Fotografias típicas de depósitos de zinco produzidos em diferentes condições operacionais: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito, de acordo com cada tipo de dia selecionado. Legenda: (a) dia estável, 11/07/2019; (b) dia estável, 09/09/2019; (c) dia estável, 09/09/2019, e $15\text{gL}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ ; (d) dia instável, 09/01/2019; (e) dia instável, 28/01/2019; (f) dia instável, 28/01/2019, e $15\text{gL}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ ; (g) dia intermitência, 17/12/2019; (h) dia intermitência, 09/03/2019; (i) dia intermitência, 09/03/2019, e $15\text{gL}^{-1} \text{Mg}^{2+}$ ; (j) dia espinho, 09/05/2019; (k) dia espinho, 09/12/2019; (l) dia flutuação, 01/02/2019; e (m) dia flutuação, 04/03/2019.....	99
Figura 5.28	Micrografias eletrônicas típicas adquiridas de zonas centrais de depósitos de zinco produzidos com corrente contínua simulada. Legenda: (a) estável, 09/09/2019; (b) instável, 28/01/2019; (c) intermitente, 17/12/2019; (d) flutuação, 01/02/2019; e (e) espinhos, 09/12/2019.....	101
Figura 5.29	Difratogramas dos experimentos realizados nas condições (a) Estável 11/07/2019, (b) Estável 09/09/2019, (c) Estável 09/09/2019 com adição de $15\text{gL}^{-1}$ de magnésio, (d) Instável 09/01/2019, (e) Instável 28/01/2019, (f) Instável 28/01/2019 com adição de $15\text{gL}^{-1}$ de magnésio, (g) Intermitência 17/12/2019, (h) Intermitência 09/03/2019, (i) Intermitência 09/03/2016 com adição de $15\text{gL}^{-1}$ de magnésio, (j)	

	Flutuação 01/02/2019, (k) Flutuação 04/03/2019, (l) espinho 09/05/2019 e (m) espinho 09/12/2019.....	106
Figura5.30	Curvas momento versus ângulo de flexão para depósitos de zinco produzidos com densidade de corrente variável simulada a partir de dados de irradiância solar dos dias classificados como (a) estável, (b) muito instável, (c) intermitência, (d) espinho e (e) flutuação .....	109
Figura 5.31	Micrografias ópticas típicas de depósitos de zinco produzidos com corrente DC simulada. Superfície superior dos materiais. Legenda: (a) densidade de corrente média $697\text{Am}^{-2}$ ; (b) e densidade de corrente média $307\text{Am}^{-2}$ .....	110

## LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Principais minerais de zinco (Betekhine, 1968) .....	24
Tabela III.2	Composição típica dos concentrados próprios (ano base 2019).....	25
Tabela III.3	Especificação da solução neutra concentrada (Nexa, 2019) .....	34
Tabela IV.1	Composição química da solução preparada para os ensaios de eletrorrecuperação de zinco.....	46
Tabela IV.2	Métodos e técnicas adotados na análise da composição química da solução preparada para os ensaios de eletrorrecuperação de zinco .....	48
Tabela IV.3	Lista de instrumentos da estação solarimétrica meteorológica .....	53
Tabela IV.4	Componentes do sistema de rastreamento/sombreamento solar .....	53
Tabela IV.5	Descrição das câmeras de imageamento do céu.....	53
Tabela IV.6	Variáveis e níveis experimentais adotados em ensaios de eletrorrecuperação de zinco utilizando corrente elétrica contínua e constante – primeiro bloco experimental.....	58
Tabela IV.7	Variáveis e níveis experimentais adotados em ensaios de eletrorrecuperação de zinco utilizando corrente elétrica variável – segundo bloco experimental.....	58
Tabela V.1	Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) constante.....	61
Tabela V.2	Consumo específico de energia (CEE) obtido nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) constante.....	64
Tabela V.3	Orientações preferenciais dos depósitos de zinco: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito.....	72
Tabela V.4	Densidades de corrente elétrica média e máxima calculadas a partir da corrente elétrica simulada, para cada dia selecionado .....	93
Tabela V.5	Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável e solução contendo $1\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio .....	94
Tabela V.6	Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável e solução contendo $15\text{gL}^{-1}$ de íons magnésio .....	95
Tabela V.7	Consumo específico de energia (CEE) obtido nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável.....	96

Tabela V.8	Tensão média, mínima e máxima registradas na célula de eletrorrecuperação de zinco a partir da aplicação de corrente elétrica simulada, para cada dia selecionado .....	97
Tabela V.9	Orientações preferenciais dos depósitos de zinco: efeito da densidade de corrente variável e concentração de íons magnésio no eletrólito.....	103

## SUMÁRIO

<b>1. Introdução .....</b>	<b>18</b>
<b>2. Objetivos.....</b>	<b>22</b>
<b>3. Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>23</b>
3.1. Zinco.....	23
3.1.1. Mineralogia.....	23
3.1.2. Concentrados nacionais de zinco.....	24
3.2. Produção de zinco na unidade de Três Marias (MG) .....	26
3.2.1. Remoção de magnésio presente no concentrado silicatado.....	28
3.3. Eletrorrecuperação de zinco.....	30
3.3.1. Principais equações de processo.....	30
3.3.2. Célula e eletrodos.....	32
3.3.3. Eletrólito.....	33
3.3.4. Parâmetros de controle.....	34
3.3.5. Variáveis de processo.....	35
3.4. Efeito da densidade de corrente na eletrorrecuperação de zinco.....	36
3.5. Efeito da presença de magnésio na eletrorrecuperação de zinco.....	38
3.5.1. Efeito em propriedades físico-químicas do eletrólito.....	41
3.6. Energia solar fotovoltaica.....	42
3.6.1. Uso da energia solar fotovoltaica no setor mineral.....	42
3.6.2. Relação entre irradiação solar e energia.....	43
<b>4. Metodologia.....</b>	<b>45</b>
4.1. Eletrólito: preparação e caracterização.....	45
4.2. Ensaio de eletrorrecuperação de zinco.....	46
4.2.1. Procedimentos operacionais.....	49
4.2.2. Variáveis operacionais selecionadas.....	50
4.3. Classificação dos dias e simulação da corrente elétrica.....	51
4.3.1. Medição da irradiância solar e parâmetros meteorológicos.....	51
4.3.2. Definição e análise dos indicadores de variabilidade de irradiância solar.....	54
4.3.3. Padronização estatística dos indicadores selecionados .....	54
4.3.4. Classificação dos dias .....	54
4.3.5. Simulação dos perfis de variação de corrente elétrica.....	56
4.4. Planejamento experimental.....	57



4.5. Caracterização dos depósitos de zinco.....	59
4.5.1. Análise por MEV-EDS.....	59
4.5.2. Análise por DRX.....	59
4.5.3. Análise por microscopia óptica.....	59
4.5.4. Ensaio de dobramento.....	60
<b>5. Resultados e Discussão.....</b>	<b>61</b>
5.1. Ensaio de eletrorecuperação de zinco aplicando-se corrente elétrica constante.....	61
5.1.1. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio nos parâmetros de controle do processo.....	61
Eficiência de corrente.....	61
Tensão da célula e consumo específico de energia.....	63
5.1.2. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na morfologia e microestrutura dos depósitos de zinco.....	66
Análise morfológica.....	66
5.1.3. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na estrutura cristalina dos depósitos de zinco.....	71
5.1.4. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na resistência mecânica dos depósitos de zinco.....	74
5.2. Ensaio de eletrorecuperação de zinco aplicando-se corrente elétrica variável.....	77
5.2.1. Classificação e seleção de dias com diferentes tipos de instabilidade e representação dos perfis de variação da corrente elétrica simulada.....	77
5.2.2. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada nos parâmetros de controle do processo.....	93
Eficiência de corrente.....	93
Tensão da célula e consumo específico de energia.....	95
5.2.3. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na morfologia e microestrutura dos depósitos de zinco.....	97
Análise morfológica.....	97
5.2.4. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na estrutura cristalina dos depósitos de zinco.....	101
5.2.5. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na resistência mecânica dos depósitos de zinco.....	107

<b>6. Conclusões.....</b>	<b>111</b>
<b>7. Sugestão para trabalhos futuros.....</b>	<b>113</b>
<b>8. Referências Bibliográficas.....</b>	<b>114</b>
<b>Anexo 1.....</b>	<b>119</b>

## 1. Introdução

O zinco (Zn) é o 23º elemento químico mais abundante na crosta terrestre e o 4º metal mais consumido no planeta, após ferro, alumínio e cobre (USGS, 2019). A rota mais usada para a produção do metal de alta pureza (*i.e.*, teor de Zn > 99,99%, em massa), é a hidrometalúrgica, representando cerca de 87% da produção mundial (Sinclair, 2005). Dentre as alternativas praticadas, a rota RLE (*Roasting – Leaching – Electrowinning*) ou Ustulação – Lixiviação – Eletrorecuperação é a mais adotada, representando cerca de 72% da produção global (Mackenzie, 2019).

A etapa de eletrorecuperação de zinco, a partir de solução ácida de sulfato de zinco previamente purificada, envolve um grande consumo de energia elétrica. O consumo específico de energia varia entre cerca de 2800kWh<sup>t</sup><sup>-1</sup> e 3400kWh<sup>t</sup><sup>-1</sup> (Moats *et al.*, 2008), e os custos operacionais com este recurso podem representar até 80% do custo total com energia na unidade industrial (Sinclair, 2005). Dessa forma, oportunidades para melhorar a eficiência energética desse processo têm sido muito avaliadas, sendo essenciais para aumentar tanto a produtividade quanto a competitividade de empresas do setor. O Brasil ainda ocupa posição modesta na produção dessa *commodity* (*i.e.*, Zn eletrolítico), cerca de 2% da produção mundial (USGS, 2019).

Como os minérios de zinco disponíveis tornam-se cada vez mais complexos e de baixo teor, reduzindo assim a qualidade dos concentrados produzidos, as empresas do setor buscam alternativas para reduzir os custos operacionais, geralmente via otimização de processos. Tendo em vista o cenário econômico atual e as incertezas acerca do preço futuro e disponibilidade de energia elétrica, é cada vez mais importante avaliar o uso de fontes renováveis, como a energia solar, para alimentação de processos metalúrgicos. A aplicação de sistemas elétricos híbridos utilizando energias renováveis em operações e processos praticados na indústria metalúrgica pode diminuir significativamente esse consumo de energia e, ainda, reduzir as emissões de gases poluentes causadores do efeito estufa (Choi and Song, 2017; Zharan and Bongaerts, 2017).

O uso de usinas fotovoltaicas em instalações industriais tem aumentado continuamente (IEA, 2019). Na indústria de mineração, as fontes de energia não renováveis, como o carvão, coque, petróleo, diesel e gás natural, ainda representam as principais fontes (Gupta, 2014), no entanto, espera-se que o uso de fontes renováveis cresça. Em 2022, espera-se que a parcela de eletricidade fornecida por fontes renováveis atinja 5-8% na indústria mineral (Hamilton,

2016). A indústria envolve muitas operações e processos, cujas necessidades energéticas dependem da qualidade do minério, tipo de tecnologia empregada, condições operacionais, dentre outros (Gupta, 2014)

Como o processo de eletrorrecuperação de metais requer a aplicação de uma corrente elétrica contínua, obtida via transformadores e retificadores, o uso de sistemas híbridos contendo células fotovoltaicas pode representar uma alternativa promissora, visto que a corrente gerada por tal tecnologia é inerentemente contínua, podendo ser diretamente fornecida às células de eletrorrecuperação (Gomes *et al.*, 2021). Dessa forma, além da eliminação de perdas de energia decorrentes do trabalho realizado por transformadores e retificadores, uma menor dependência da energia elétrica gerada e transmitida pelo sistema interligado nacional (SIN) tornaria o processo de eletrorrecuperação de metais mais eficiente e sustentável.

Na indústria, em um cenário de *blackout* da rede elétrica ou interrupção no fornecimento de energia, a tecnologia solar utilizada no sistema híbrido poderia continuar a fornecer corrente contínua para o processo de eletrorrecuperação visando minimizar perdas de produção. Em períodos do dia em que a demanda e o preço da energia elétrica são elevados, o uso dessa tecnologia poderia ser uma alternativa para reduzir os custos de produção. Entretanto, as variações temporais (tanto ao longo do dia quanto nos meses do ano) de intensidade da corrente elétrica gerada, o que é típico da tecnologia solar, podem afetar a eficiência do processo eletrometalúrgico e a qualidade do produto. A teoria prevê a (i) re-dissolução do depósito de zinco e baixa eficiência de corrente se uma densidade de corrente muito inferior à densidade nominal é aplicada, e (ii) formação de depósitos nodulares, com possíveis contaminações indesejadas, se uma densidade de corrente muito superior ao valor nominal é aplicada (Sinclair, 2005).

Embora os efeitos mencionados acima pareçam consolidados na literatura, os efeitos de variações na intensidade da corrente fornecida à célula de eletrorrecuperação, de acordo com a variabilidade da irradiância solar, são desconhecidos. Além disso, não há qualquer evidência na literatura sobre os efeitos combinados da aplicação de corrente altamente variável e qualidade do eletrólito processado (isto normalmente definido pela presença de impurezas) sobre o processo de eletrorrecuperação de zinco e qualidade do produto.

É estabelecido que a presença de impurezas inorgânicas (íons metálicos) específicas no eletrólito ácido que alimenta as células de eletrorrecuperação de zinco pode afetar a qualidade do depósito, a eficiência de corrente do processo e o consumo específico de energia. Pouco estudado, o efeito do íon magnésio ( $Mg^{2+}$ ), que representa a principal impureza presente no

eletrólito processado nas unidades industriais da Nexa Resources S/A, têm atraído cada vez mais atenção, isto devido à mineralogia das reservas de zinco disponíveis para processamento. O magnésio representa uma das principais impurezas contidas no concentrado silicatado, este principal matéria-prima para produção de zinco na unidade industrial de Três Marias (MG). A presença de íons magnésio no eletrólito ácido de sulfato de zinco tem sido associada a uma redução da eficiência de corrente do processo (Tian *et al.*, 2012; Vasilakopoulos *et al.*, 2009) e à formação de depósitos de zinco mais porosos (Vasilakopoulos *et al.*, 2009; Mackinnon *et al.*, 1991). A presença dessa impureza na solução também causa um aumento da tensão da célula e, como resultado, do consumo específico de energia, esse aumento de tensão foi atribuído à uma diminuição da condutividade elétrica do eletrólito ácido (Tian *et al.*, 2012).

Uma hipótese inicial sobre o efeito combinado da magnitude da densidade de corrente aplicada e concentração significativa de íons magnésio no eletrólito sobre o processo de eletrorrecuperação de zinco é que em certos níveis de densidade de corrente (*i.e.*, valores maiores que o valor nominal praticado em razão de uma distribuição irregular de corrente nas células, o que é muito comum na operação industrial), a formação de depósitos nodulares e uma maior probabilidade de ocorrência de curtos-circuitos seriam observados. Uma presença significativa de íons  $Mg^{2+}$  no eletrólito afetaria não apenas o coeficiente de difusão da espécie  $Zn^{2+}$  no eletrólito, como também a espessura da camada de difusão sobre o catodo de alumínio, ambos efeitos causados pelo aumento da viscosidade da solução. Tais efeitos, em conjunto, podem diminuir a densidade de corrente limite,  $i_L$ , do processo de eletrodeposição, então comprometendo a produção de depósitos de zinco com as características e propriedades mecânicas desejadas. De acordo com Free (2013), quando a densidade de corrente aplicada nas células é cerca de 50% do valor de  $i_L$ , a formação de depósitos nodulares e/ou dendríticos é observada.

Neste contexto, uma investigação original, sistemática acerca do efeito combinado da concentração de íons  $Mg^{2+}$  no eletrólito e intensidade da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorrecuperação de zinco, de acordo com a variabilidade da irradiância solar, pode resultar em diversas contribuições científicas e tecnológicas. Assumindo o uso de uma tecnologia solar fotovoltaica para geração de corrente elétrica contínua a ser diretamente fornecida à célula de eletrorrecuperação de zinco, os perfis de variação da magnitude da densidade de corrente são aqueles característicos tanto da eficiência e especificações da tecnologia quanto de condições solarimétricas e meteorológicas da região geográfica onde ocorre a geração de energia. Portanto, neste estudo, pretende-se avaliar tal efeito combinado investigando diferentes perfis de variação temporal de corrente, obtidos a partir da simulação

de dados de irradiância solar, coletados ao longo de um ano. Além de comprovar os efeitos decorrentes das variações na densidade de corrente e da presença significativa de magnésio na solução, esse estudo visa definir níveis de segurança desse contaminante no eletrólito industrial, contribuindo então para um possível uso industrial da energia solar.

## 2. Objetivos

Os objetivos gerais da presente dissertação de mestrado foram (i) uso de um método para identificar diferentes padrões de variabilidade de irradiação solar visando aplicar corrente elétrica simulada em célula de eletrorrecuperação de zinco e (ii) investigação do efeito das variações na intensidade da corrente aplicada e concentração de íons magnésio presente no eletrólito sobre a eficiência energética do processo e qualidade do depósito metálico.

Nesse sentido, os objetivos específicos da presente dissertação são:

- i. Classificação de padrões de variação de corrente elétrica simulada a partir de dados de irradiância solar e especificações técnicas de um módulo fotovoltaico arbitrário;
- ii. Análise dos efeitos da magnitude da densidade de corrente elétrica (contínua e simulada) e concentração de íons magnésio no eletrólito sobre a eficiência energética do processo de eletrorrecuperação de zinco e qualidade do depósito;
- iii. Análise crítica do uso da tecnologia fotovoltaica para alimentação das células industriais de eletrorrecuperação de zinco com corrente elétrica contínua.

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Zinco

O zinco (Zn) é um metal de transição encontrado na natureza em estado sólido à temperatura ambiente. Esse metal apresenta coloração branco-azulada e grande resistência à deformação plástica a frio (Weast e Selby, 1967). O metal zinco caracteriza-se também pela facilidade de oxidação, devido ao baixo potencial padrão de redução ( $E_h^\circ -0,76V$  versus *Standard Hydrogen Electrode* - SHE) (Bockris e Reddy, 1998).

Dentre as aplicações do zinco, o maior consumo é na galvanização (proteção de aços contra corrosão), que representa cerca de 60% do consumo mundial (IZA, 2019). A galvanização é utilizada particularmente na produção de chapas zincadas a quente e chapas eletro galvanizadas, destinadas notadamente para o setor automobilístico, construção civil, fabricação de utensílios domésticos e comerciais, com destaque para os eletrodomésticos da linha branca. O zinco também é muito utilizado na composição de várias ligas metálicas, sobretudo com alumínio e cobre; e na produção de compostos químicos, principalmente o óxido de zinco (ZnO) (ILZSG, 2019).

Um dos grandes desafios para a indústria do zinco consiste em desenvolver e aplicar novas tecnologias para recuperar o metal, tendo em vista que as minas estão em final de vida útil, os teores dos minérios estão cada vez mais baixos. Outros desafios estão associados à fortes pressões por busca de uma mineração e indústria sustentáveis: destinação e/ou utilização dos resíduos gerados, redução das emissões de carbono, minimização de forma geral dos impactos gerados além de ter custos competitivos.

Na indústria do zinco um dos principais custos para a sua produção é na etapa de eletrorrecuperação, quem tem alto consumo energético, para obtenção de uma tonelada de folhas de zinco, o consumo é da ordem de 3.000 a 3.500kWh (Umicore, 2001).

##### 3.1.1. Mineralogia

A mineralização do zinco ocorre principalmente em rochas calcárias, que são as hospedeiras usuais. Esse metal é encontrado principalmente sob a forma de minérios sulfetados com teores médios da ordem de 5% em metal contido, que são normalmente extraídos por meio de lavra subterrânea (Feijó *et al.*, 2008). Nessas reservas minerais, o zinco encontra-se associado, principalmente, aos metais chumbo (na forma de galena – PbS), cobre (na forma



de calcopirita –  $\text{CuFeS}_2$ ), prata (na forma de argentita –  $\text{Ag}_2\text{S}$ ) e ferro (na forma de pirita –  $\text{FeS}_2$ ), podendo sofrer transformações na zona de oxidação e formar óxidos, carbonatos e silicatos. Entre os principais minerais de zinco, destaque para a blenda ou esfalerita ( $\text{ZnFeS}$ ), a hemimorfita ( $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), a smithsonita ( $\text{ZnCO}_3$ ), a hidrozincita [ $\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ ], a calamina [ $2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ], a zincita ( $\text{ZnO}$ ), a willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ) e a franklinita [ $(\text{Zn},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ ] (Tabela III.1).

Tabela III.1 – Principais minerais de zinco (Betekhine, 1968).

Mineral	Composição	% de Zn contido
Esfalerita	$\text{ZnFeS}$	67,0
Hemimorfita	$\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,2
Smithsonita	$\text{ZnCO}_3$	52,0
Hidrozincita	$2\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	56,0
Calamina	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	54,0
Zincita	$\text{ZnO}$	80,3
Willemita	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4$	58,5
Franklinita	$(\text{Zn},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$	15,0 a 20,0

As reservas mundiais de minérios de zinco estão estimadas em 230 milhões de toneladas de metal contido, quase 60% destas localizadas na Austrália, China e Peru (USGS, 2019). O Brasil possui apenas 1% das reservas globais, as quais estão concentradas no Estado de Minas Gerais. Todas as reservas nacionais são de propriedade da Nexa Resources S/A.

### 3.1.2. Concentrados nacionais de zinco

Como observado na Tabela III.1, o zinco encontra-se principalmente associado na forma de sulfetos, silicatos, carbonatos e óxidos. No Brasil, os principais minerais disponíveis nos minérios de zinco são calamina, willemita e esfalerita (Gomes *et al.*, 2010). A usina localizada em Três Marias (MG), de propriedade da Nexa Resources S/A, utiliza em seus processos os concentrados silicatados e sulfetados, na proporção de 75% e 25%, respectivamente. O concentrado silicatado é proveniente de mina própria (Vazante, situada no município com o mesmo nome em Minas Gerais), já os concentrados sulfetados parte vem de mina própria (Morro Agudo, situada no município de Paracatu em Minas Gerais) e parte desse sulfetado é importado. Ambos concentrados contêm diversas impurezas metálicas, sendo as principais: ferro, cálcio e chumbo (Tabela III.2). A Tabela III.2 revela ainda teores típicos de zinco da ordem de  $39\% \text{mm}^{-1}$  e  $42\% \text{mm}^{-1}$  nos concentrados silicatados e sulfetados, respectivamente.

O magnésio está presente em uma concentração significativa apenas no concentrado silicatado ( $3\%mm^{-1}$ ), o qual representa a principal matéria-prima consumida na produção de zinco.

Tabela III.2 – Composição típica dos concentrados próprios (ano base 2019).

<b>Elemento</b>	<b>Silicatado (% m m<sup>-1</sup>)</b>	<b>Sulfetado (% m m<sup>-1</sup>)</b>
Zn	39,54	42,32
Fe	4,94	3,77
CaO	5,41	7,55
MgO	3	0,27
Pb	0,9	2
Cu	0,02	0,65
SiO <sub>2</sub>	23	0,33
S	0,35	34
Cd	0,03	0,29
Co	0,002	0,004
Ni	0,003	0,006
Ge	0,0014	0,0005
As	0,004	0,029
Sb	0,01	0,016
F	0,027	0,004
Mn	-	0,01

As Figuras 3.1 e 3.2 apresentam a variação histórica registrada na análise da concentração percentual de magnésio (em massa) nos dois concentrados, nos anos de 2018 e 2019. Confirma-se que o concentrado silicatado proveniente da mina de Vazante contém um percentual de magnésio bastante superior ao do concentrado sulfetado. Ao longo do período analisado, observam-se valores máximo e mínimo de concentração de magnésio da ordem de  $3,3\%mm^{-1}$  e  $2,1\%mm^{-1}$ , respectivamente.

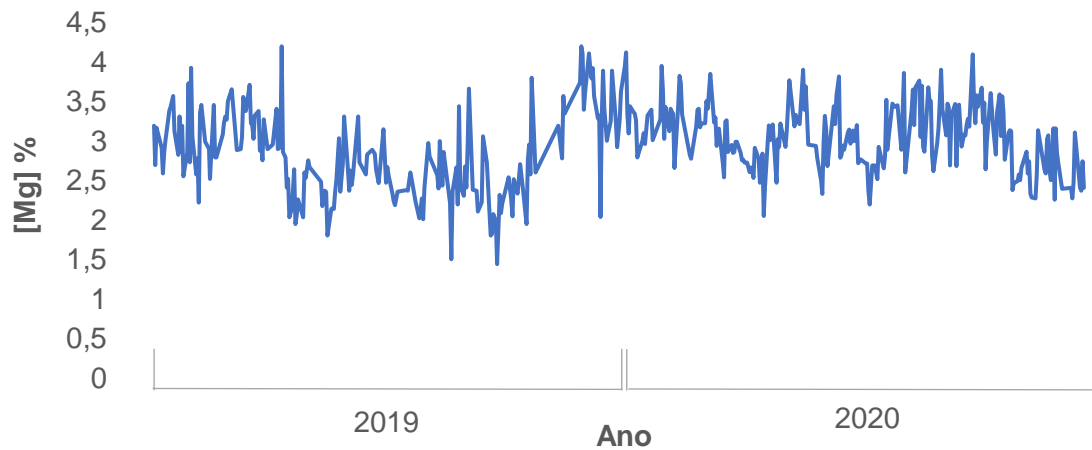


Figura 3.1. Variação da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado silicatado de Vazante, nos anos de 2019 e 2020.

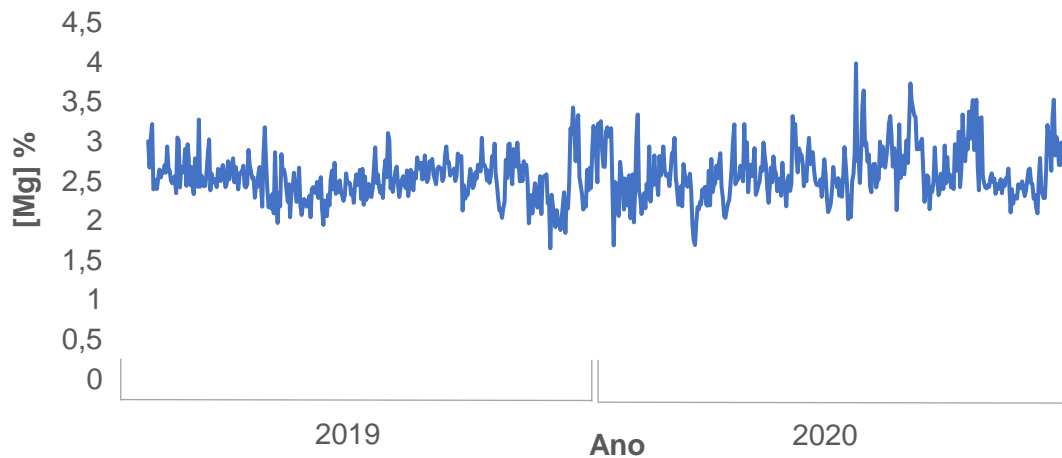


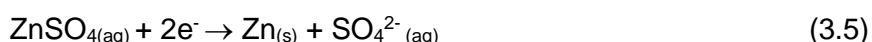
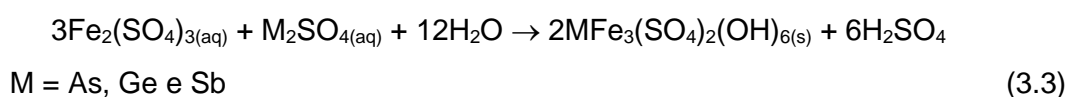
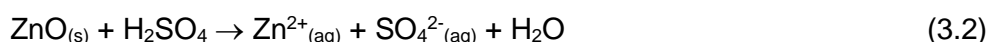
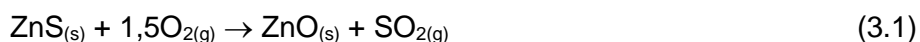
Figura 3.2. Variação da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado sulfetado de Morro Agudo, nos anos de 2019 e 2020.

### 3.2. Produção de zinco na unidade de Três Marias (MG)

A rota de processos atualmente adotada na usina de Três Marias é única no mundo por integrar um processo de lixiviação direta do concentrado silicatado, representando 87% da

produção total de zinco da unidade, com o processo RLE, o qual responde pelos 13% restantes da produção. O processo é descrito na patente de autoria de [Souza \(2001\)](#). A produção atual da usina de Três Marias é de aproximadamente 192 mil toneladas de zinco por ano. O processo integrado consiste, de forma resumida, das etapas apresentadas na Figura 3.3.

Basicamente, o processo RLE pode ser subdividido nas seguintes etapas principais: (I) ustulação do concentrado sulfetado de zinco (Eq. 3.1); (II) lixiviação atmosférica do óxido de zinco (Eq. 3.2); (III) remoção de impurezas (Fe, As, Ge e Sb) via precipitação do ferro (Eq. 3.3) na forma de jarosita; (IV) purificação do licor via cementação de cobre, cádmio, cobalto e outros metais com pó de zinco (Eq. 3.4); e (V) eletrorrecuperação do metal (Eq. 3.5) ([Nasmyth, 2010](#)), etapa esta que será detalhada adiante neste documento.



O concentrado silicatado, inicialmente tratado em autoclave, conforme descrito na patente de autoria de [Souza \(2004\)](#) e discutido simplificadamente a seguir, é obtido via concentração por flotação ([Martins, 2013](#)).

A alimentação do circuito “silicato” é predominantemente constituída pelos minerais willemita ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ), carbonatos de cálcio e magnésio ( $\text{CaCO}_3$  e  $\text{MgCO}_3$ ) e hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

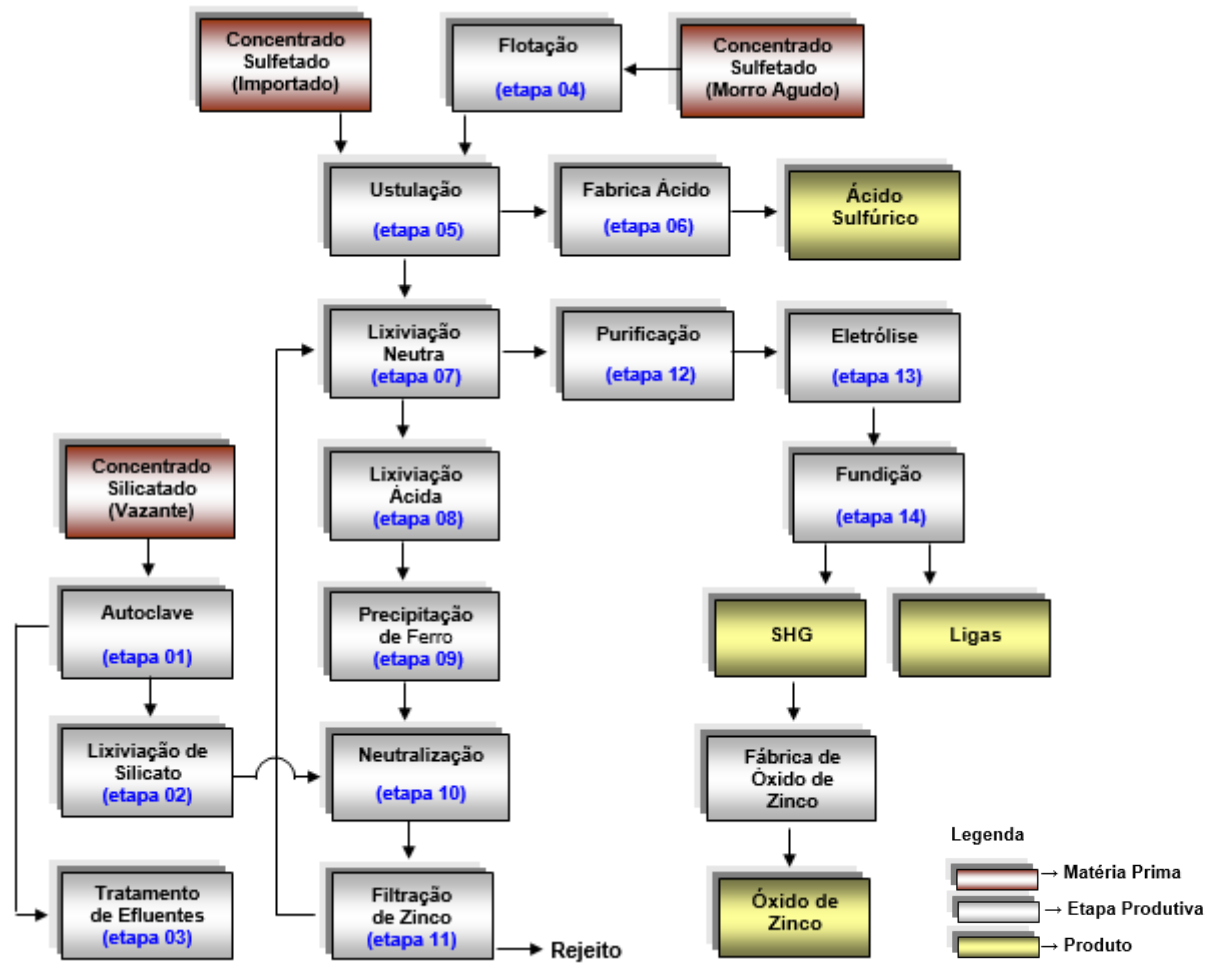
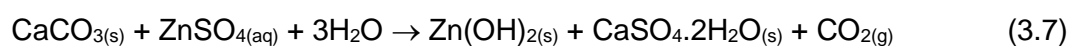
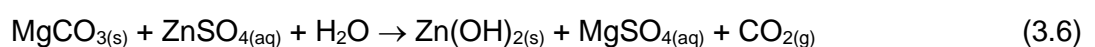


Figura 3.3 - Fluxograma de processo da usina de Três Marias (MG).

### 3.2.1. Remoção de magnésio presente no concentrado silicatado

A remoção de impurezas magnésio e cálcio presentes no concentrado silicatado ocorre via lixiviação sob pressão, em autoclaves (Eqs. 3.6 e 3.7), etapa 01 da figura 3.3. A temperatura (150 a 160 °C) e a condição alcalina (pH ~6,5) adotados favorecem a precipitação do zinco solúvel contido na solução secundária utilizada, reação está na forma de hidróxido de zinco, sendo apenas o magnésio mantido em solução.



As equações 3.6 e 3.7 indicam a geração de gás  $\text{CO}_2$  durante as reações de lixiviação das impurezas nas autoclaves, sendo, portanto, necessário a liberação deste a fim de evitar a saturação do gás no interior dos equipamentos, o que impediria que a reação ocorresse no sentido da lixiviação do magnésio e cálcio.

Na sequência do processo, a polpa resultante das autoclaves é filtrada para a separação do concentrado já tratado, este com teor de magnésio normalmente inferior a 1% (Figura 3.4). O filtrado, contendo zinco e magnésio, é enviado para a unidade de tratamento de efluentes, mais especificamente, para o setor de recuperação de zinco, onde este é recuperado por meio de precipitação com cal. Em uma segunda etapa, ocorre a precipitação de magnésio visando a adequação do efluente final a ser descartado. A torta obtida nos filtros segue para o processo de lixiviação e posterior espessamento. O *overflow* segue para linha de tratamento do circuito sulfetado, integrado ao processo RLE.

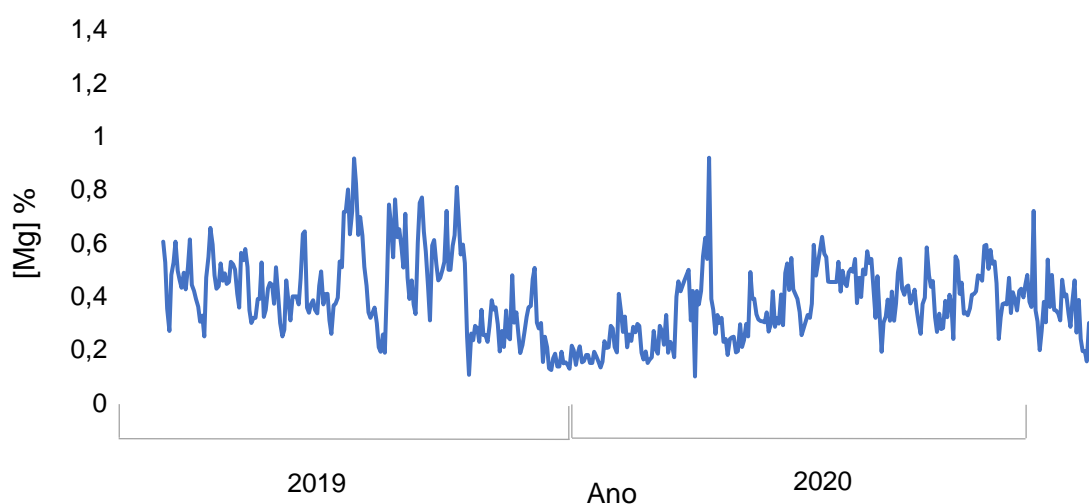


Figura 3.4. Variação da concentração percentual de magnésio (em massa) presente no concentrado tratado nas autoclaves.

Mesmo com a remoção de magnésio nas autoclaves, parte da impureza permanece no processo. Na solução purificada utilizada na preparação do eletrólito que alimenta as células de eletrorecuperação de zinco, a concentração média de magnésio registrada no ano de 2019 foi de  $15\text{gL}^{-1}$ , conforme apresentado na Figura 3.5. Observam-se períodos em que os valores de concentração eram da ordem de  $10\text{gL}^{-1}$  (*i.e.*, regiões destacadas), o que pode ser explicado por alguma anomalia de processos.

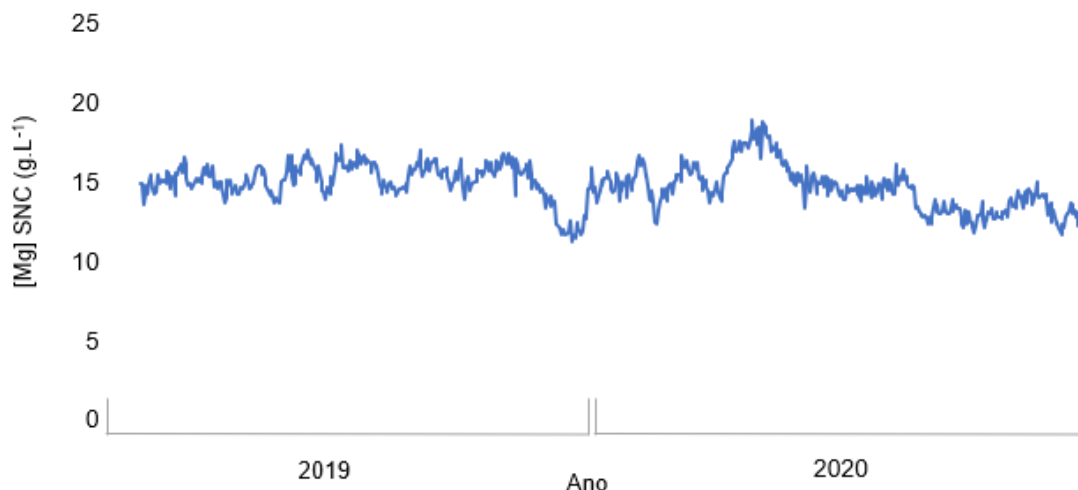


Figura 3.5. Variação da concentração de magnésio (em gL<sup>-1</sup>) na solução purificada utilizada na preparação do eletrólito que alimenta as células de eletrorecuperação de zinco.

A eficiência da remoção de magnésio nas autoclaves é, assim, essencial para garantir níveis adequados dessa impureza no eletrólito, tendo em vista os efeitos nocivos na etapa de eletrorecuperação.

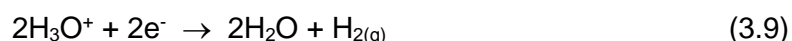
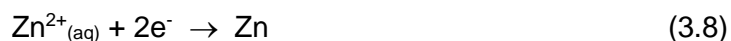
### 3.3. Eletrorecuperação de zinco

A eletrorecuperação de zinco ocorre por meio da aplicação de corrente elétrica contínua em eletrodos insolúveis imersos em célula de eletrorecuperação sob fluxo contínuo de solução purificada concentrada de sulfato de zinco. Na etapa, tem-se o maior consumo de energia de uma unidade produtora de zinco, cerca de 80 a 90% do consumo total da unidade (NEXA, 2012). Assim, um importante desafio do setor industrial tem sido reduzir custos para produzir a *commodity*, e a alternativa mais eficiente é atuar nessa etapa de maior consumo energético. Outra oportunidade para reduzir os custos operacionais mediante redução de consumo de energia seria a eliminação das perdas de energia associadas ao trabalho elétrico de transformadores e retificadores, hoje inerentes ao processo industrial. A proposta de aplicar energia solar gerada através de painéis fotovoltaicos para alimentar as células de eletrorecuperação de zinco com corrente contínua é, portanto, muito relevante, a qual se insere no contexto do tema do estudo proposto no presente projeto.

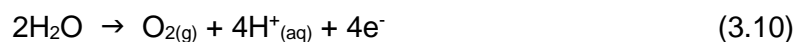
#### 3.3.1. Principais equações de processo

O processo de eletrorecuperação de zinco ocorre por meio da aplicação de uma corrente contínua à célula de eletrorecuperação de maneira a favorecer as reações eletroquímicas de interesse. A principal reação catódica envolvida no processo é a redução de íons Zn<sup>2+</sup>

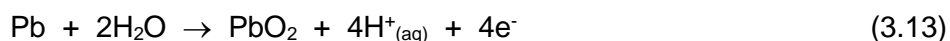
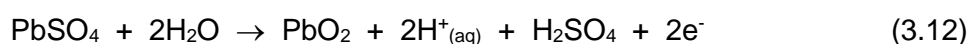
presentes no eletrólito para Zn metálico sobre a superfície de catodo de alumínio (Eq. 3.8). Além dessa reação, outras possíveis reações catódicas secundárias competem pelos elétrons disponíveis no eletrodo, incluindo a co-deposição de íons metálicos presentes na solução (*i.e.*, impurezas) e a evolução de gás hidrogênio,  $H_{2(g)}$  (Eq. 3.9) (Sinclair, 2005). Portanto, como melhor discutido adiante, a eficiência energética do processo de deposição de zinco é muito sensível à pureza e acidez do eletrólito.



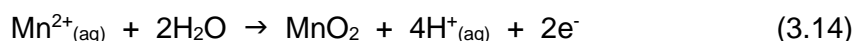
A principal reação anódica do processo de eletrorrecuperação de zinco é a oxidação das moléculas de água (Eq. 3.10) na superfície de anodos à base de chumbo.



No que se refere a reações anódicas secundárias, sabe-se que após a imersão do anodo de chumbo ou ligas de chumbo (geralmente, Pb-Ag) no eletrólito e aplicação de corrente elétrica, há oxidação desse material e formação de uma camada passiva de dióxido de chumbo,  $PbO_2$  (Eqs. 3.11-3.13) (Sinclair, 2005).



A fim de reduzir a taxa de oxidação do anodo de Pb e, assim, maximizar a sua vida útil e minimizar o potencial de co-deposição de íons  $Pb^{2+}$  no catodo de Al, o que afeta tanto a eficiência de corrente do processo quanto a pureza do produto final, íons manganês ( $Mn^{2+}$ ) podem ser adicionados ao eletrólito a fim de promover a formação de uma fina camada de dióxido de manganês,  $MnO_2$  (Eq. 3.14), sobre a camada de  $PbO_2$  (Sinclair, 2005).



Do ponto de vista termodinâmico, a aplicação de potencial externo da ordem de 2 V em condições-padrão (*i.e.*, atividade unitária das espécies aquosas e pressão parcial de oxigênio



igual a 1bar) é necessária para que as reações principais (Eqs. 3.8 e 3.10) ocorram. Porém, em virtude da cinética dessas reações (*i.e.*, polarização) e de fatores relacionados às resistências elétrica da solução e dos materiais de condução à passagem da corrente (*i.e.*, barramentos principal e de eletrodos), o potencial necessário para que o processo ocorra é significativamente superior (da ordem de 3,0-4,0 V).

### 3.3.2. Célula e eletrodos

A célula utilizada em processos de eletrorrecuperação de zinco é basicamente um tanque aberto comumente construído com concreto polimérico e revestido com PVC (policloreto de vinil), no qual são imersos diversos catodos e anodos, igualmente e alternadamente espaçados, sustentados por barras de apoio que ficam em contato com o barramento principal de cobre fixado nas laterais da célula. O espaçamento entre eletrodos varia de planta para planta, mas a prática industrial indica cerca de 30 a 40 mm (Sinclair, 2005). Este espaçamento deve permitir o crescimento regular do depósito metálico no tempo de deposição adotado, sem ocasionar curtos-circuitos.

As células de eletrorrecuperação industrial de zinco operam sob fluxo contínuo por meio da alimentação da solução concentrada geralmente no topo da célula e da drenagem da solução exaurida via transbordo. As células são projetadas com seção transversal mais profunda (*i.e.*, maior que o comprimento dos eletrodos usados), de modo que haja espaço para os sedimentos formados ao longo do processo e acumulados no fundo da célula (*e.g.* MnO<sub>2</sub> e PbO<sub>2</sub>) não tenha contato com os eletrodos e assim não comprometam a eficiência do processo e a qualidade do produto final (Sinclair, 2005). Esses sedimentos são periodicamente coletados por meio de mangueira de sucção ou via drenagem através de válvula localizada na base na célula.

No que se refere aos eletrodos usados no processo de eletrorrecuperação de zinco, os anodos são geralmente fabricados com chumbo contendo entre 0,5%mm<sup>-1</sup> e 1,75%mm<sup>-1</sup> de prata (Sinclair, 2005). O elemento de liga é adicionado para aumentar a resistência à corrosão do anodo e reduzir o sobrepotencial anódico, este associado à oxidação da água (McGinnity e Nicol, 2014). Os catodos, por sua vez, são fabricados com alumínio de alto teor de pureza (>95%mm<sup>-1</sup>), o qual comumente contém inclusões de ferro (*i.e.*, precipitados intermetálicos). O alumínio apresenta um elevado sobrepotencial de evolução de hidrogênio e, portanto, é adequado para a aplicação como catodo no processo de deposição de zinco. Além disso, esse metal apresenta uma camada passiva de óxido sobre a sua superfície, sobre a qual o depósito de zinco não adere fortemente (Hanley e Clayton, 1938), beneficiando sua remoção.

A unidade de Três Marias possui duas salas de eletrorrecuperação de zinco, denominadas salas B e D, que representam cerca de 25% e 75% da produção, respectivamente. Em ambas as salas, catodos de alumínio e anodos de Pb-Ag (0,5-0,7% m m<sup>-1</sup>) são utilizados nas células. A menor sala (B) é alimentada por 29.200 A de corrente elétrica, possui 168 células e o tempo de deposição é de 24h. A área útil de deposição é de 1,23m<sup>2</sup>. A sala D é alimentada por 200.000 A de corrente, possui 80 células e o tempo médio de deposição é de 36 h. A área útil de deposição é de 3,2m<sup>3</sup>. Outra diferença entre as duas salas é que a sala D possui estripamento (*i.e.*, retirada dos depósitos de zinco dos catodos de alumínio) de forma semi-automatizada enquanto a sala B tem seu estripamento totalmente manual. A tensão média de cada célula é da ordem de 3,5V, e consumo específico médio de energia elétrica em torno 3500kWh t<sup>-1</sup> de zinco produzido.

### 3.3.3. Eletrólito

Os processos industriais de eletrorrecuperação de zinco geralmente operam com solução (*i.e.*, eletrólito) contendo cerca de 50gL<sup>-1</sup> de íons Zn<sup>2+</sup> e 165gL<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), mas tais concentrações podem variar de planta para planta, de acordo com os processos praticados e com as características das matérias-primas processadas (Sinclair, 2005). A condutividade específica desse eletrólito aumenta com o aumento da sua acidez, porém diminui com o aumento da concentração de íons metálicos, sobretudo zinco, manganês e magnésio (Guerra e Bestetti, 2006).

O processo de eletrorrecuperação de zinco praticado em Três Marias ocorre a partir de uma solução circulante concentrada em sulfato de zinco. A solução de alimentação das células possui 50 a 55gL<sup>-1</sup> de zinco e 165 a 200gL<sup>-1</sup> de acidez livre. Essa solução de alimentação é proveniente da recirculação do eletrólito das células (solução exaurida de zinco), o qual é enriquecido em zinco pela mistura com a solução neutra concentrada (SNC) proveniente da etapa de purificação. A Tabela III.3 apresenta a especificação de composição da solução purificada produzida na unidade de Três Marias. Observa-se concentração muito elevada de zinco, concentrações significativas de magnésio e manganês, e baixas concentrações das diversas impurezas, as quais podem afetar tanto a eficiência energética do processo de eletrorrecuperação, quanto a qualidade do depósito metálico.

A solução neutra concentrada é utilizada para enriquecer ou elevar a concentração de zinco da solução circulante até o valor desejado.

Tabela III.3. – Especificação da solução neutra concentrada (Nexa, 2019).

Elemento	Unidade	Valor
Zn	gL <sup>-1</sup>	150–160
Fe	mgL <sup>-1</sup>	< 5
Co	mgL <sup>-1</sup>	< 0,26
Cd	mgL <sup>-1</sup>	< 1
Sb	µgL <sup>-1</sup>	< 7
Ge	µgL <sup>-1</sup>	< 10
Mg	gL <sup>-1</sup>	< 20
Mn	gL <sup>-1</sup>	2,2–3,3
Cl	mgL <sup>-1</sup>	< 100
F	mgL <sup>-1</sup>	< 15
Cu	mgL <sup>-1</sup>	< 0,05
As	µgL <sup>-1</sup>	< 10
Ni	mgL <sup>-1</sup>	< 0,01
Ca	gL <sup>-1</sup>	< 2
TOC	mgL <sup>-1</sup>	< 20

### 3.3.4. Parâmetros de controle

O nível de produtividade do processo de eletrorrecuperação está relacionado à eficiência de corrente. Idealmente, toda a corrente fornecida à célula é utilizada na redução dos íons Zn<sup>2+</sup> nos catodos de alumínio. Porém, perdas de corrente ocorrem na prática industrial, tornando a eficiência de corrente inferior a 100%. Problemas de contato em conexões elétricas, circulação insuficiente de solução e projeção do eletrólito, ocorrência de curto-circuito e de reações secundárias indesejáveis, como a evolução de hidrogênio ou a co-deposição de impurezas metálicas, são alguns dos fatores que contribuem para as perdas de eficiência (Gupta e Mukherjee, 1990; Wiechmann *et al.*, 2010). A eficiência de corrente (EC) é determinada, na prática industrial, pela razão entre a massa do depósito de zinco obtido no processo e a massa teórica prevista pela lei de Faraday, segundo a qual equivalente-grama do metal deposita no catodo pela passagem de equivalente de elétrons na interface eletrólito-eletrodo. Assim, a eficiência de corrente do processo pode ser calculada de acordo com a seguinte equação (Free, 2013):

$$EC(\%) = \frac{m(\text{prática})}{m(\text{teórica})} = \frac{m(\text{prática}) \cdot n \cdot F}{M \cdot i \cdot t} \quad (3.15)$$

onde M representa a massa atômica do zinco, i a corrente total fornecida, t o tempo de deposição, n o número de elétrons envolvidos na reação global (2), e F a constante de

Faraday ( $96.485\text{Cmol}^{-1}$ ). Na prática industrial, a eficiência de corrente da eletrorrecuperação de zinco varia entre 85% e 95%, dependendo da eficácia de etapas anteriores de purificação do licor (Sinclair, 2005).

Outro indicador de desempenho do processo é o consumo de energia elétrica em relação à quantidade em massa de metal depositado. É comum avaliar tal parâmetro em termos do consumo específico de energia (CEE) em kWh por tonelada de metal produzido (Eq. 3.16) (Free, 2013),

$$\text{CEE} = \frac{n.F.V}{3,6.M.EC} \quad (3.16)$$

onde  $V$  representa a voltagem da célula. Utilizando anodos de Pb ou ligas de Pb-Ag, CEEE varia tipicamente entre  $2800\text{kWh t}^{-1}$  a  $3400\text{kWh t}^{-1}$  para um potencial aplicado de 3,2 a 3,5V (Moats *et al.*, 2008). Essa tensão medida na célula de eletrorrecuperação pode ser expressa como uma contribuição de vários termos, de acordo com a equação 3.17 (Gupta e Mukherjee, 1990; Free, 2013),

$$\Delta V_{\text{aplicado}} = \Delta V_{\text{teórico}} + \eta_{\text{anódico}} + \eta_{\text{catódico}} + IR_{\text{solução}} + IR_{\text{barramento}} \quad (3.17)$$

onde  $\Delta V_{\text{teórico}}$  representa a diferença entre os potenciais de equilíbrio das semi-reações (*i.e.*, termo termodinâmico),  $\eta$  os sobrepotenciais anódico e catódico (*i.e.*, termos cinéticos) e  $IR_{\text{solução}}$  e  $IR_{\text{barramento}}$  as contribuições das quedas ôhmicas (*i.e.*, resistência à passagem da corrente elétrica no eletrólito e nos contatos eletrodos-barramentos da célula, respectivamente). O sobrepotencial de evolução de oxigênio ( $\eta_{\text{anódico}}$ ) é o termo de maior contribuição do potencial aplicado na célula (Gupta e Mukherjee, 1990). Dessa forma, grande parte do consumo energético do processo decorre da reação anódica, justificando o grande interesse no desenvolvimento de anodos especiais (Nikoloski e Nicol, 2009).

Como será discutido na seção 3.5, a presença do magnésio no eletrólito tem impacto no consumo de energia do processo, visto que modifica as propriedades físico-químicas da solução.

### 3.3.5. Variáveis de processo

Diversos fatores influenciam os parâmetros do processo de eletrorrecuperação de zinco, principalmente as características físico-químicas do eletrólito, o nível de impurezas presentes na solução, densidade de corrente aplicada na célula, entre outros. Outros fatores, tais como

a temperatura do eletrólito, o tempo de deposição, a vazão de alimentação do eletrólito na célula, também influenciam o processo, mas numa menor extensão. Por isto, os efeitos desses fatores não serão revisados no presente trabalho.

### 3.4. Efeito da densidade de corrente na eletrorecuperação de zinco

A variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação de zinco pode afetar a qualidade do depósito metálico, a eficiência de corrente do processo e, assim, o consumo específico de energia. Em baixas densidades de corrente, os íons hidrogênio presentes no eletrólito serão preferencialmente reduzidos, mas em maiores densidades de corrente a deposição de zinco será preferencial. Os valores médios de densidade de corrente praticados são da ordem de 400 a 565  $\text{Am}^{-2}$  (Moats *et al.*, 2008).

Scott *et al.* (1988) investigaram o efeito da densidade de corrente (de 100  $\text{Am}^{-2}$  para 650  $\text{Am}^{-2}$ ) na eficiência do processo de eletrorecuperação de zinco. Uma solução contendo 55  $\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e 110  $\text{gL}^{-1}$  de acidez livre a 35°C foi usada nos ensaios. Os resultados indicaram que a eficiência de corrente não depende da densidade de corrente na faixa avaliada. Os autores explicaram o resultado com base em resistência insignificante à transferência de massa nas condições adotadas. Os dados experimentais também indicaram que a tensão da célula aumentou linearmente de 2,86V (a 100  $\text{Am}^{-2}$ ) para 3,47V (a 650  $\text{Am}^{-2}$ ), o que foi atribuído ao aumento da queda ôhmica na solução. Assim, um aumento no consumo específico de energia de 2440  $\text{kWh}^{-1}$  (a 100  $\text{Am}^{-2}$ ) para 2990  $\text{kWh}^{-1}$  (a 650  $\text{Am}^{-2}$ ) foi determinado. O potencial catódico aumentou ligeiramente, de 1,050V para 1,087V nessa faixa de densidade.

No que se refere ao efeito da densidade de corrente aplicada na célula sobre a qualidade do depósito metálico, a teoria prevê que o aumento da densidade de corrente causa uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos que formam o depósito, visto que a taxa de nucleação é favorecida (Popov *et al.* 2003). Dessa forma, valores ótimos de densidade de corrente devem ser adotados na prática industrial, de forma a garantir a produção de depósitos metálicos de excelente qualidade (*i.e.*, pureza e propriedades mecânicas).

No processo industrial, as células de eletrorecuperação normalmente operam com densidade de corrente da ordem de 30–40% da densidade de corrente limite,  $i_L$  (Eq. 3.18) (Nicol, 2007), a fim de garantir uma produção satisfatória e a formação de depósitos metálicos colunares com características e propriedades mecânicas desejadas.

$$i_L = -nF \left( \frac{D}{\delta} \right) C_i \quad (3.18)$$

onde  $n$  representa o número de elétrons envolvidos na reação de deposição do zinco,  $F$  a constante de Faraday,  $D$  o coeficiente de difusão da espécie  $Zn^{2+}$  no eletrólito,  $\delta$  a espessura da camada de difusão presente no catodo de alumínio e  $C_i$  a concentração da espécie  $Zn^{2+}$  no seio da solução. A Figura 3.6 ilustra curva teórica  $i/i_L$  em função do sobrepotencial catódico e indica a condição prática (círculo cinza) tipicamente adotada no setor industrial. Para uma vazão de alimentação de eletrólito na célula e concentração de íons  $Zn^{2+}$  no eletrólito constantes e densidade de corrente estabilizada em torno do valor nominal, o valor de  $i_L$  poderia ser reduzido se o coeficiente de difusão da espécie  $Zn^{2+}$  no eletrólito fosse menor e a espessura da camada de difusão fosse maior. Tais efeitos são esperados quando íons  $Mg^{2+}$  estão presentes no eletrólito ácido em concentrações elevadas.



Figura 3.6. Diagrama esquemático  $i/i_L$  x sobrepotencial catódico destacando as diferenças nas características do depósito metálico (Adaptado de Nicol, 2007).

Dessa forma, a condição prática pode ser modificada de acordo com os níveis da impureza no eletrólito e, dependendo da densidade de corrente aplicada na célula, depósitos nodulares e dendríticos podem ser produzidos, significando perda de produção, maior probabilidade de ocorrência de curtos-circuitos e desperdício de energia elétrica. Isto quando a densidade de corrente que alimenta a célula ou eletrodos específicos (neste caso, devido a problemas de distribuição de corrente) for superior ao valor nominal adotado na unidade.

Na unidade de Três Marias, a densidade de corrente aplicada nas salas B e D são em média  $550 \text{ Am}^{-2}$ . No presente trabalho, o efeito combinado da variação da densidade de corrente

(provável se a alimentação da célula ocorre a partir de corrente gerada por tecnologia solar) e da concentração de íons magnésio no eletrólito ácido (principal impureza no processo produtivo de Três Marias) será investigado, tendo em vista possíveis efeitos no processo e na qualidade do produto (i.e.; depósito zinco com resistência mecânica adequada para ser estripado).

### 3.5. Efeito da presença de magnésio na eletrorrecuperação de zinco

A presença de impurezas (inorgânicas e orgânicas) no eletrólito que alimenta as células de eletrorrecuperação de zinco pode afetar a eficiência energética do processo e as características e propriedades do depósito metálico. No caso de impurezas inorgânicas, especificamente íons metálicos, várias publicações estão disponíveis na literatura, principalmente acerca dos efeitos de íons  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Sb}^{3+}$ , as quais não serão discutidas neste trabalho.

Com relação ao efeito de íons magnésio, como já mencionado, poucos estudos foram realizados. Sem qualquer evidência experimental, [Robinson e O'Keefe \(1976\)](#) declararam que impurezas metálicas com potencial padrão de redução mais negativo que o potencial do par  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ , como os íons  $\text{Mg}^{2+}$ , não afetam a eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação de zinco, mas podem aumentar o consumo energético devido à diminuição da condutividade elétrica do eletrólito. [MacKinnon e Brannen \(1991\)](#) avaliaram o efeito da concentração de magnésio em processo e produto. O eletrólito utilizado nos ensaios continha  $50\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $150\text{gL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em densidade de corrente e temperatura fixadas (i.e.,  $430\text{Am}^{-2}$  e  $35^\circ\text{C}$ , respectivamente), os autores observaram que a eficiência de corrente do processo aumentou de 96,4% ( $0\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$ ) para 98,1% ( $20\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Mg}^{2+}$ ), e ocorreu uma mudança na direção preferencial de crescimento dos cristais de zinco, de intermediários ( $\sim 30^\circ$  a  $70^\circ$  em relação ao plano do eletrodo) para basal ( $0^\circ$ ). Um aumento adicional da concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$  no eletrólito para  $40\text{gL}^{-1}$  causou uma diminuição da eficiência de corrente do processo (96%) e cristalitos de zinco com orientação intermediária foram observados. [Tian et al. \(2012\)](#) também avaliaram efeito da concentração de magnésio em processo e produto. O eletrólito utilizado nos ensaios continha  $60\text{gL}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $150\text{gL}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Em densidade de corrente e temperatura fixadas (i.e.,  $530\text{Am}^{-2}$  e  $40^\circ\text{C}$ , respectivamente), os autores observaram que a eficiência de corrente diminuiu cerca de 7,5% quando  $10\text{gL}^{-1}$  de íons  $\text{Mg}^{2+}$  foram adicionadas ao eletrólito. A  $20\text{gL}^{-1}$ , a eficiência de corrente do processo diminuiu cerca de 36%. Os autores reportaram ainda a formação de depósitos mais porosos na presença de magnésio no eletrólito, o que foi atribuído a maior taxa de evolução de hidrogênio.

No contexto de projeto AMIRA (P705C), [Majuste et al. \(2017\)](#) avaliaram o efeito da concentração de íons  $Mg^{2+}$  no processo de eletrorrecuperação de zinco, na morfologia do produto e na eletroquímica da reação de deposição de zinco. Os resultados dos ensaios de eletrorrecuperação indicaram que a adição de até  $30\text{gL}^{-1}$  de  $Mg^{2+}$  no eletrólito ( $55\text{gL}^{-1}$  de  $Zn^{2+}$  e  $160\text{gL}^{-1}$  de  $H_2SO_4$ , a  $38^\circ\text{C}$ ) não causou efeito estatisticamente relevante na eficiência de corrente do processo, para os dois níveis de densidade de corrente selecionados:  $480\text{Am}^{-2}$  e  $530\text{Am}^{-2}$  (Figura 3.7). Por outro lado, a adição da impureza ao eletrólito causou o aumento da voltagem da célula, assim aumentando o consumo de energia. A  $530\text{Am}^{-2}$ , a voltagem média medida durante os ensaios aumentou cerca de  $70\text{mV}$  quando  $30\text{gL}^{-1}$  de  $Mg^{2+}$  foram adicionadas a solução. O efeito foi atribuído à diminuição da condutividade do eletrólito, visto que medições eletroquímicas não indicaram o aumento do valor registrado para o sobrepotencial catódico de deposição, na presença da impureza (Figura 3.8). De uma maneira contrária, os ensaios de polarização catódica indicaram leve despolarização da reação de deposição do zinco na presença de íons magnésio na solução, e sob condição de alta polarização, uma redução da corrente catódica de pico foi observada. Tais comportamentos não foram elucidados pelos autores.

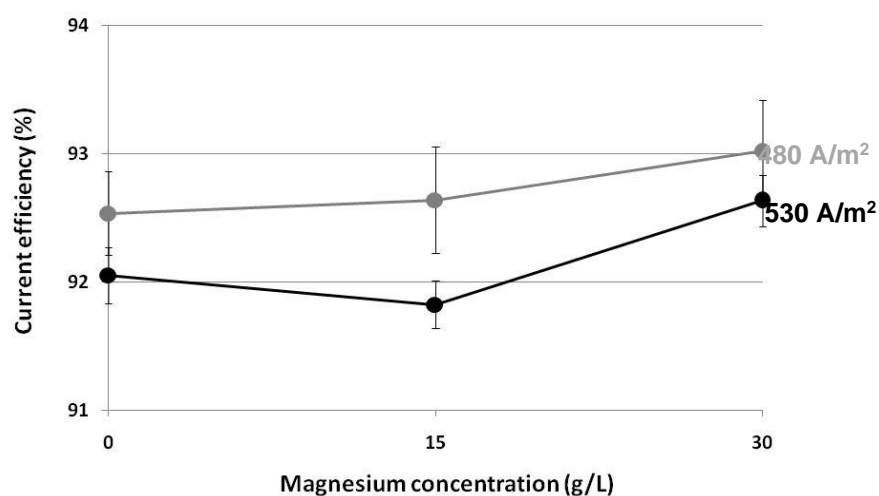


Figura 3.7. Efeito da concentração de magnésio na eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação de zinco ([Majuste et al., 2017](#)).



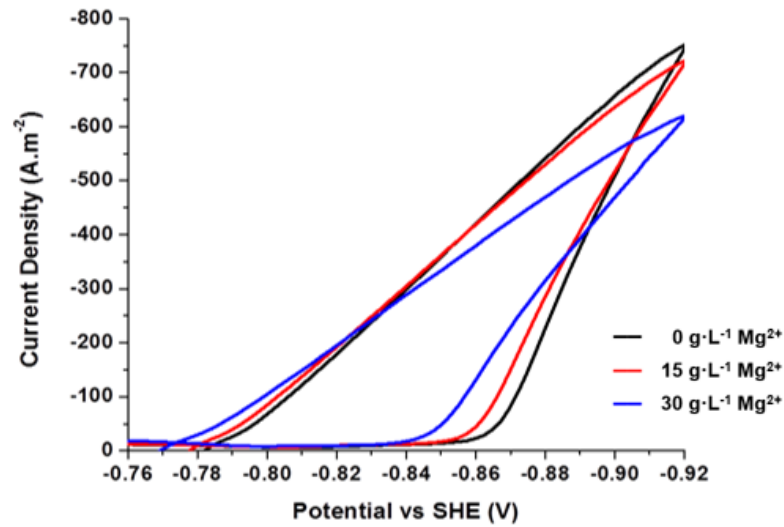
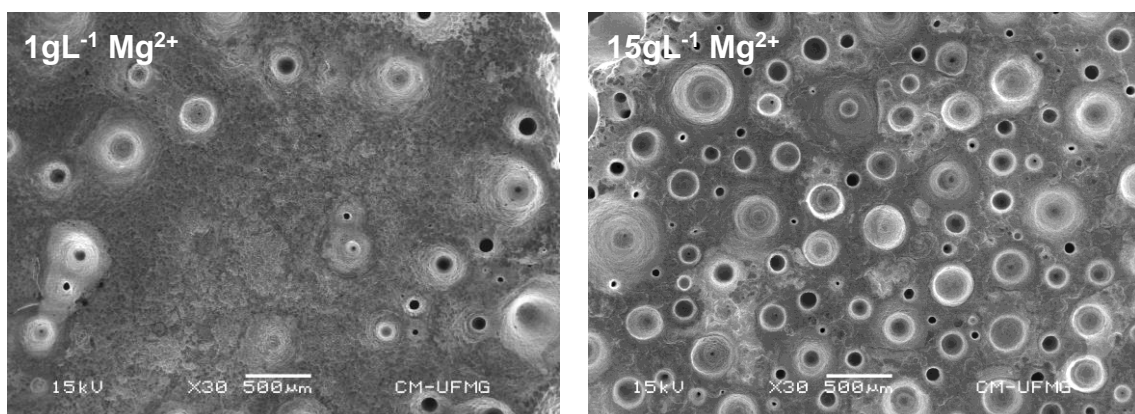


Figura 3.8. Efeito da concentração de magnésio no sobrepotencial de deposição de zinco (Majuste *et al.*, 2017).

No que se refere ao efeito da concentração de íons magnésio na qualidade do depósito metálico, o nível de porosidade do produto aumentou com o aumento da concentração de íons  $Mg^{2+}$  na solução (Figura 3.9). Tipicamente, depósitos de alta porosidade são produzidos em condições que favorecem uma evolução intensa de hidrogênio. Porém, a magnificação dessa reação não foi percebida na eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação (Figura 3.7) e na medição da corrente catódica de pico (Figura 3.8), que está associada às duas reações de redução que ocorrem simultaneamente na superfície do catodo, isto é, deposição de zinco e evolução de hidrogênio.



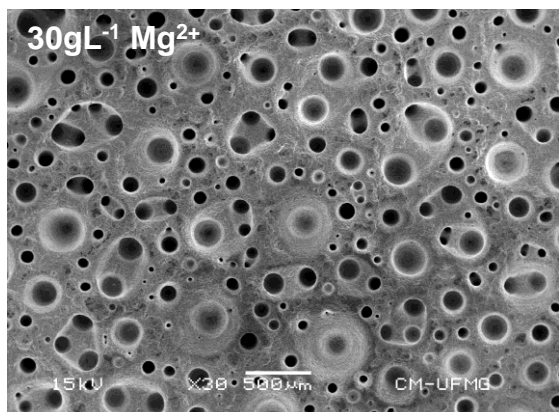


Figura 3.9. Imagens típicas obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos a  $530\text{Am}^{-2}$  em eletrólitos contendo  $0\text{--}30\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio (Majuste *et al.*, 2017).

As divergências observadas na literatura e inexistência de mecanismo de ação bem estabelecido para o magnésio demandam estudos adicionais sobre o tema.

### 3.5.1. Efeito em propriedades físico-químicas do eletrólito

Os efeitos da presença de íons magnésio em propriedades físico-químicas da solução ácida de sulfato de zinco também tem sido investigados. Kraus (1985) mediu o aumento da viscosidade da solução com o aumento da concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$ , o que foi confirmado posteriormente por Guerra e Bestteti (2006). Barton e Scott (1992) também determinaram a condutividade específica de eletrólitos de sulfato de zinco ( $\sigma$ ) e o seguinte modelo apresentado na (Eq. 3.19) foi proposto.

$$\sigma = 32 + 0.27[\text{H}_2\text{SO}_4](T - 35) + 19.6([\text{H}_2\text{SO}_4] - 1.12) - 11.1([\text{Zn}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Mn}^{2+}] + 0.5[\text{NH}_4^+] - 1.25) \quad (3.19)$$

Observa-se um efeito negativo da espécie  $\text{Mg}^{2+}$  no valor da condutividade, o que suporta um aumento da resistência ôhmica e, como resultado, o aumento de voltagem de célula e do consumo de energia no processo.

### 3.6. Energia solar fotovoltaica

A energia solar fotovoltaica é aquela obtida a partir da conversão direta da luz em corrente elétrica utilizando materiais semicondutores. Na célula fotovoltaica, elétrons são transferidos após exposição à radiação solar com energia suficiente e transferidos das bandas de valência para as bandas de condução do material, resultando na geração de tensão elétrica entre dois eletrodos (Villalva e Gazoli 2012).

#### 3.6.1. Uso de energia solar fotovoltaica no setor mineral

Principalmente por ser uma fonte renovável, não poluente, o uso de tecnologias fotovoltaicas em residências, edifícios comerciais e instalações industriais tem sido muito incentivado. Segundo a *International Energy Agency (IEA, 2019)*, o uso de módulos fotovoltaicos cresce continuamente na indústria. Estima-se que a capacidade instalada irá aumentar mais de 250% no período 2019–2024.

Na indústria mineral, já existem empresas adotando essa tecnologia, seja de maneira integrada a rede elétrica ou por meio de sistemas híbridos, tipicamente em conjunto com fontes de energia não renováveis (diesel e gás natural) (Choi and Song, 2017; Zharan and Bongaerts, 2017). As fontes não renováveis (*i.e.*, carvão, coque, óleo, diesel e gás natural) ainda representam as principais fontes de energia na indústria mineral (Gupta, 2014). Neste setor, estima-se que o percentual de energia elétrica consumida a partir da geração por fontes renováveis atinja 5–8% em 2022 (Hamilton, 2016).

A indústria mineral envolve diversas operações e processos, cuja demanda de energia depende de fatores, tais como tipo de matéria-prima, tipo de tecnologia e condições operacionais, dentre outros (Gupta, 2014). Os fluxogramas típicos incluem operações de moagem e processos eletrolíticos, conhecidos por serem intensivos no uso de energia. A injeção direta de energia solar fotovoltaica em operações e processos praticados nessa indústria, isto é, sem a conversão de frequência, é mais eficiente em termos energéticos, uma vez que elimina o uso de equipamentos de conversão e reduz perdas elétricas (isto devido ao efeito Joule nos transformadores e retificadores). Porém, a inconveniência da injeção direta é que a maioria dos processos de engenharia exige uma alimentação energética em corrente contínua estável. Neste caso, o uso de conversores de gerenciamento de carga seria apropriado, visto que viabiliza a estabilidade da corrente contínua na alimentação, se integrado a outra(s) fonte(s) de energia complementar(es) (Azzolini *et al.*, 2018; Lacerda *et al.*, 2017).

Como a rede elétrica ou outra fonte complementar pode não estar disponível eventualmente, ou em períodos do dia em que o custo de complementação seja alto, pode-se optar pela conexão direta da usina fotovoltaica ao processo. Para isso, faz-se necessário compreender os impactos do fornecimento de uma energia instável de acordo com todos os tipos de instabilidade possíveis.

### 3.6.2. Relação entre irradiação solar e energia

A conversão de energia solar para eletricidade em módulos fotovoltaicos está diretamente associada à disponibilidade de luz solar (Engeland *et al.*, 2017). A variabilidade da irradiação solar, uma medida de potência por unidade de área, pode causar flutuações na corrente elétrica gerada pelos módulos fotovoltaicos em diferentes escalas de tempo e de intensidade. Ao longo do ano, a relação entre os movimentos de rotação e translação da Terra implicam em estações com diferentes médias de intensidade de irradiação solar. Já em um dia de céu limpo, a irradiação solar aproxima-se de uma curva normal, tendo o pico de geração próximo ao meio-dia. A variação de irradiação solar, tanto em escala anual como diária, está, portanto, relacionada ao ângulo de incidência da luz solar sobre o plano dos módulos fotovoltaicos (Duffie e Beckman, 2013). Por outro lado, a variação de potência solar por unidade de tempo pode ser uma resposta às condições atmosféricas instantâneas. O sombreamento causado pelo movimento das nuvens provoca diferentes tipos de variação de irradiação, que estão relacionados com a velocidade, densidade, tipo e estrutura da nuvem, que pode se modificar constantemente (Pedro *et al.*, 2018).

Blaga e Paulescu (2018) descreveram uma forma de quantificar a variabilidade da irradiação solar, através de indicadores padronizados. Os autores utilizam um procedimento de classificação em determinado período de tempo em função do tipo de instabilidade por meio de múltiplos parâmetros. Basicamente, os períodos de luz solar durante um dia podem ser classificados como: estável, intermediário e muito instável. Os dias considerados intermediários ou muito instáveis podem ainda admitir três tipos distintos de variabilidade:

- Tipo intermitência: causada por nuvens opacas dispersas que alternam rapidamente o estado do céu de sol aparente para sol coberto e vice-versa;
- Tipo flutuação: causado por nuvens não uniformes ou de baixa densidade que alternam o estado do céu em alta frequência, mas não tão abruptamente como no tipo intermitência;

- Tipo espinhos: estado do céu é predominantemente escuro, mas com a presença de nuvens não uniformes que provocam alta variação de baixa frequência de irradiância solar.

Os indicadores propostos por [Blaga e Paulescu \(2018\)](#), são então adotados tanto para classificar o nível de estabilidade quanto o tipo de variabilidade. Apenas como ilustração, a Figura 3.10 apresenta os tipos de variabilidade definidos a partir de séries de dados coletados da “Solar Platform” da West University de Timisoara, Romênia, em três dias do ano de 2010. Nos dias 9, 28 e 25 de agosto, observa-se que a variabilidade foi bem definida para cada dia, sendo representada pelos tipos intermitência, flutuação e espinhos, respectivamente.

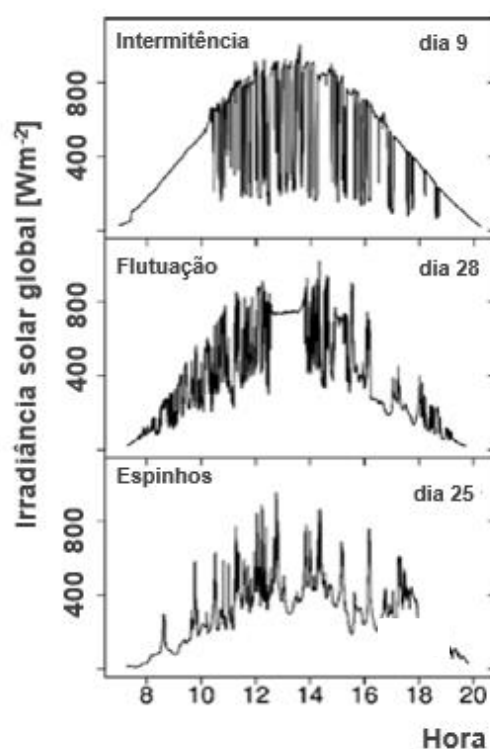


Figura 3.10. Tipos de variabilidade (intermitência, flutuação e espinhos) ao longo do período de luminosidade solar ([Adaptado de Blaga e Paulescu, 2018](#)).

## 4. Metodologia

### 4.1. Eletrólito: preparação e caracterização

O eletrólito utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco foi preparado a partir de solução purificada concentrada (concentração de zinco de  $150\text{gL}^{-1}$ ) coletada em planta operacional da NEXA Recursos Minerais S/A, diluída com água destilada e adicionado ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado (96%, FMAIA) para ajuste da acidez. Assim, a solução preparada apresentou concentrações de zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e ácido sulfúrico de acordo com os valores praticados na indústria. As concentrações de contaminantes também foram proporcionalmente reduzidas com a diluição em água. Devido ao volume de solução consumida no estudo (diversos ensaios contínuos, de longa duração), não foi viável economicamente a utilização de solução sintética produzida com reagentes de alta pureza.

O objetivo da etapa de preparação era obter uma solução com concentração de zinco em torno de  $55\text{gL}^{-1}$ , concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entre  $160\text{gL}^{-1}$  e  $165\text{gL}^{-1}$  e concentração reduzida de magnésio. Também era desejado preparar uma solução contendo pelo menos  $2\text{gL}^{-1}$  de manganês, a fim de promover a formação de uma fina camada de dióxido de manganês,  $\text{MnO}_2$ , sobre a camada de  $\text{PbO}_2$ , contribuindo assim para uma maior proteção do processo e produto com relação à corrosão do anodo. Essa solução preparada foi identificada como “branco” nesse documento.

A Tabela IV.1 apresenta a composição química da solução preparada para a realização dos ensaios de eletrorrecuperação.

Tabela IV.1. Composição química da solução preparada para os ensaios de eletrorrecuperação de zinco.

<b>Elemento</b>	<b>Concentração</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	163,1gL <sup>-1</sup>
Zn	56,2gL <sup>-1</sup>
Mg	0,99gL <sup>-1</sup>
Mn	2,13gL <sup>-1</sup>
Ca	0,18gL <sup>-1</sup>
F	6,9mgL <sup>-1</sup>
Fe	0,77mgL <sup>-1</sup>
Cl	17mgL <sup>-1</sup>
Pb	0,006mgL <sup>-1</sup>
Cd	0,007mgL <sup>-1</sup>
Co	0,10mgL <sup>-1</sup>
Ni	0,05mgL <sup>-1</sup>
Al	5,3mgL <sup>-1</sup>
As, Sb, Ge	< 2ppb

A análise química quantitativa da solução preparada foi realizada na empresa de acordo com procedimentos, métodos e técnicas adotadas na rotina operacional (Tabela IV.2).

#### 4.2. Ensaio de eletrorrecuperação de zinco

Os ensaios de eletrorrecuperação de zinco foram realizados em célula de polipropileno de alta densidade com dimensões: 110mm de comprimento externo, 100mm de largura externa e 100mm de altura externa. O volume útil dessa célula, considerando eletrodos submersos, é da ordem de 0,8L. Orifícios situados em lados opostos da célula permitem a circulação do eletrólito, isto é, alimentação do eletrólito preparado e saída da solução exaurida via transbordo. Representando um volume de célula (valor semelhante àquele praticado na operação de Três Marias), a vazão de alimentação do eletrólito foi mantida constante em 0,8L h<sup>-1</sup> utilizando uma bomba peristáltica (Masterflex, modelo L/S 7521-40). A solução exaurida foi armazenada em galões de plástico (20L) e, posteriormente, transferida por meio de sifão para galões de descarte (50L). Um catodo de alumínio (liga Al-1070) e um anodo de Pb-Ag

(0,5%mm<sup>-1</sup> Ag) foram usados nos ensaios. As dimensões dos eletrodos, que permaneceram distantes em 3cm na célula de eletrorrecuperação, são iguais (Figura 4.1). Observa-se o uso de eletrodos com 5mm de espessura e 64mm de largura, permitindo assim o fluxo de solução entre as paredes laterais da célula e arestas dos eletrodos.

Tabela IV.2: Métodos e técnicas adotados na análise da composição química da solução preparada para os ensaios de eletrorrecuperação de zinco.

<b>Elemento (s)</b>	<b>Método / técnica</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Volumetria (titulação com ferrocianeto de potássio)
Zn	Formação de complexo Zn-EDTA em solução tamponada com acetato de sódio e uso de indicador alaranjado de xilenol
Mn, Mg, Fe, Pb, Cd, Al, Ni, Ca, Cu	Espectrometria de absorção atômica (equipamento Varian, modelo 280 FS)
As e Sb	Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (equipamento Varian, modelo VGA-77)
Ge	Extração por solventes (tetracloetileno) e análise via espectrometria de UV/Visível (Varian, Cary 50)
Cl	Titulação com tiocianato de amônio 0,1N – Método de Volhard (titulação indireta)
Co	Espectrofotometria de UV/Visível (equipamento Varian, modelo Cary 50)
F	Eletrodos de íon seletivo (equipamento Mettler Toledo, modelo Seven2Go)

O fornecimento de corrente contínua (DC) para a célula de eletrorrecuperação de zinco foi realizado usando fonte de corrente contínua de alta precisão (Keysight Technologies,



B2901A) (Figura 4.2), que possui um *software* específico para o armazenamento e o tratamento dos dados gerados.

Os perfis de variação de corrente elétrica que foram simulados no presente estudo também foram aplicados por essa fonte (Figura 4.2), de acordo as características da corrente gerada pela tecnologia solar, como discutido adiante neste documento. Os perfis de variação foram obtidos por meio de simulação a partir de dados de irradiância solar, disponíveis em banco de dados de estação solarimétrica-meteorológica instalada no terraço da Escola de Engenharia da UFMG.

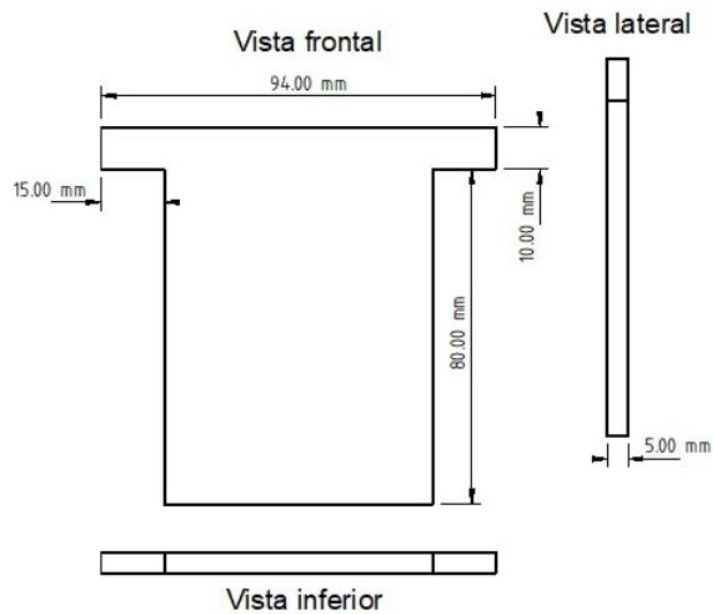


Figura 4.1. Dimensões do catodo de alumínio e anodo de  $\text{Pb-0,5\% m m}^{-1} \text{Ag}$  usados nos ensaios de eletrorecuperação de zinco. Dimensões em mm.



Figura 4.2. Fonte de corrente elétrica contínua utilizada nos ensaios de eletrorecuperação de zinco.

Portanto, os ensaios de eletrorrecuperação de zinco foram realizados em dois blocos:

1. Ensaios com corrente fixa e duração de 8 horas;
2. Ensaios com corrente variável simulada e duração de 12 horas.

O maior tempo de eletrodeposição adotado nos ensaios com corrente variável simulada correspondente ao período típico de irradiação solar ao longo de um dia, e os dias selecionados para serem replicados serão apresentados em tópico a seguir.

Nos ensaios de eletrorrecuperação, a temperatura do eletrólito foi mantida constante em  $38 \pm 1$  °C utilizando um banho termostático (Lauda, Alpha). Durante a realização dos ensaios, a tensão entre os eletrodos foi medida e gravada a cada hora utilizando um multímetro (Fluke 289, True-RMS). Ao final do ensaio, o conjunto (catodo de alumínio e depósito de zinco) foi removido da célula, lavado abundantemente com água de torneira e, posteriormente, com água deionizada (Millipore Milli-Q). Em seguida, o depósito foi removido manualmente do catodo usando lâmina fina de aço, sendo a sua massa obtida por meio de balança analítica de alta precisão (Mettler, AE200). A massa obtida e as tensões medidas foram usadas nos cálculos da eficiência de corrente do processo e do consumo específico de energia, conforme Equações 3.15 e 3.16. A Figura 4.3 apresenta o aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco.

#### **4.2.1. Procedimentos operacionais**

Anteriormente a realização do ensaio de eletrorrecuperação, o catodo Al-1070 foi lixado longitudinalmente a úmido com lixa P800 (3M). Em seguida, o catodo foi imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (pH ~ 4) em temperatura ambiente durante 12h visando padronizar a superfície de deposição do metal, no que se refere às características da camada passiva de alumina. A área de deposição foi delimitada em  $32,5\text{cm}^2$  utilizando uma fita para galvanoplastia (Scotch 3M). Aletas de Teflon foram fixadas nas bordas laterais e borda inferior do catodo a fim de evitar que a fita descole durante a realização do ensaio.

Após a realização do ensaio, o anodo foi imerso em um béquer contendo o eletrólito preparado e utilizado nos ensaios. Desta forma, a camada de dióxido de manganês ( $\text{MnO}_2$ ) formada durante a eletrorrecuperação sobre o anodo de Pb-Ag não seca e não descama, contribuindo, assim, para uma maior proteção do processo com relação a corrosão do anodo e efeitos na pureza do depósito. A fim de minimizar perdas ôhmicas no sistema elétrico, o lixamento dos

pontos de contato entre eletrodos e conectores da fonte de corrente foi realizado utilizando uma lixa P800 (3M), seguido por lavagem com água deionizada.



Figura 4.3. Aparato experimental utilizado nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco: (a) fonte de corrente contínua, (b) bomba peristáltica, (c) banho de vidro temperado, (d) multímetro digital, (e) célula de polipropileno, (f) galão de plástico para armazenamento de solução exaurida de zinco, (g) termostato, (h)

#### 4.2.2. Variáveis operacionais selecionadas

Apenas duas variáveis operacionais foram selecionadas para investigação: densidade de corrente e concentração de íons magnésio no eletrólito. Os níveis de densidade de corrente aplicados na célula de eletrorrecuperação foram definidos de acordo com a prática industrial e perfis de variação de corrente a partir de dados de irradiância solar, conforme detalhado na próxima seção. Já para a concentração de íons magnésio no eletrólito, três níveis experimentais foram selecionados:  $1\text{gL}^{-1}$  (*i.e.*, solução preparada - “branco”),  $15\text{gL}^{-1}$  e  $30\text{gL}^{-1}$ . Tais níveis foram definidos após uma análise histórica da concentração dessa impureza no

eletrólito processado na unidade de Três Marias, MG. O íon  $Mg^{2+}$  foi adicionado à solução na forma de sulfato de magnésio heptahidratado,  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (ACS reagente  $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich).

### 4.3. Classificação dos dias e simulação da corrente elétrica

O procedimento de avaliação multi-parâmetros para classificar os dias de acordo com a variabilidade da irradiância solar foi adotado neste trabalho, conforme proposto por [Blaga e Paulescu \(2018\)](#). O algoritmo “pvl\_calcpars\_PVsyst”, disponível no PV\_LIB Toolbox de Sandia National Laboratories ([Sandia National Laboratories, 2022](#)), foi usado para simular o desempenho de um sistema fotovoltaico, especificamente, para converter os dados de irradiância solar em corrente elétrica. Essa etapa do estudo foi realizada no Laboratório de Termometria (Lab Term) do Departamento de Engenharia Mecânica (DEMEC) da UFMG, no contexto de projeto de pesquisa financiado pela Nexa Recursos Minerais S/A.

A abordagem adotada envolveu as seguintes etapas: (1) medições de irradiância global e difusa e de parâmetros meteorológicos para um ano específico; (2) definição e cálculo de indicadores de irradiância solar; (3) padronização estatística dos indicadores selecionados; (4) classificação dos dias em padrões: estável, moderado (intermitência, flutuação e espinhos) e muito instável; e (5) simulação de perfis de corrente elétrica. Portanto, dados de estação solarimétrica-meteorológica foram utilizados, em vez de dados elétricos de uma usina fotovoltaica. As cinco etapas acima são discutidas separadamente nas próximas seções.

#### 4.3.1. Medição da irradiância solar e parâmetros meteorológicos

As irradiâncias globais e difusas, bem como os parâmetros meteorológicos, tais como velocidade e direção do vento, umidade, temperatura relativa e temperatura ambiente, foram medidos em 2019 utilizando a estação solarimétrica meteorológica localizada no terraço do bloco II da Escola de Engenharia da UFMG (latitude UTM 7802604.35 m S; longitude UTM 608710,90 m E) (Figura 4.4). O clima em Belo Horizonte, cidade localizada no sudeste do Brasil, é classificado como tropical com estação seca (Aw, segundo a classificação climática de Köppen). Os verões são moderadamente quentes com altos índices de precipitação, enquanto os invernos são agradáveis com praticamente nenhuma precipitação. A temperatura média anual é de cerca de 22°C ([Climatepro, 2022](#)).



Figura 4.4. Estação solarimétrica-meteorológica instalada na Escola de Engenharia da UFMG.

As especificações sobre os instrumentos e componentes da estação são apresentadas nas Tabelas IV.3 e IV.4. Os pirômetros, que são classificados como “Secondary Standard - ISO 9060”, estão fixados no rastreador solar, o qual também possui uma haste com uma esfera que bloqueia a radiação direta incidente ao pirômetro referente à irradiação difusa horizontal. Imagens do céu de alta resolução foram gravadas para ilustrar as condições atmosféricas para cada dia selecionado, a fim de apoiar os dados experimentais. As especificações das câmeras utilizadas para coletar as imagens do céu são apresentadas na Tabela IV.5.

Tabela IV.3. Lista de instrumentos da estação solarimétrica-meteorológica.

<b>Equipamento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Modelo</b>	<b>Informações de Acurácia</b>
Pireliômetro (Difusa)	Eko Instruments	MS-80	Sensibilidade: $9,8V W^{-1} m^{-2}$ Incerteza: 0,66%
Piranômetro (Global)	Eko Instruments	MS-80	Sensibilidade: $9,91V W^{-1} m^{-2}$ Incerteza: 0,64%
Estação compacta	Lufft	WS600- UMB	Temperatura: $\pm 2^{\circ}C$ Umidade relativa: $\pm 2\%$ Pressão: $\pm 0,5hPa$ Velocidade do vento: $\pm 3\%$ Direção do vento: $< 3^{\circ}$ ; $RMSE > 1m s^{-1}$ Precipitação: 0.1mm/h – resolução

Tabela IV.4. Componentes do sistema de rastreamento/sombreamento solar.

<b>Equipamento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Modelo</b>	<b>Especificação básica</b>
Rastreador solar	Eko Instruments	STR-22G	Resolução angular: $0,009^{\circ}$ Exatidão do ângulo de altitude solar: $< 0.01^{\circ}$
Estrutura de sombreamento	Eko Instruments	MB-12-1	Sombreador: esfera

Tabela IV.5. Descrição das câmeras de imageamento do céu.

<b>Equipamento</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Modelo</b>	<b>Especificações técnicas</b>
Câmera	Vivotek	FE9381 - EHV	Resolução: 1920x1920 5-Megapixel Campo de visão: Fisheye $180^{\circ}$ (Horizontal) $180^{\circ}$ (Vertical) $180^{\circ}$ (Diagonal)

### 4.3.2. Definição e análise dos indicadores de variabilidade da irradiância solar

Vários indicadores têm sido utilizados para classificar diferentes intervalos de tempo de acordo com a variabilidade da irradiância solar. Cindo indicadores (Anexo 1), definidos por [Blaga e Paulescu \(2018\)](#), foram analisados neste trabalho: *standard deviation of the increments* ( $\sigma dk$ ), *stability index* (SI), *number of fronts* (Fr), *integrated complementary cumulative distribution function* (I) e *sunshine stability number* (SSSN). Todos os indicadores estimam a variabilidade da irradiância solar ao nível do solo.

### 4.3.3. Padronização estatística dos indicadores selecionados

Como os indicadores de irradiância solar possuem magnitudes diferentes, um método para referenciá-los na mesma escala é a padronização estatística. Basicamente, o procedimento consiste em subtrair a média dos valores dos indicadores e dividi-la pelo desvio padrão, como descrito em [Blaga e Paulescu \(2018\)](#) e apresentado no Anexo 1.

### 4.3.4. Classificação dos dias

A seleção de dias com diferentes níveis de estabilidade e tipos de variabilidade foi realizada a partir dos indicadores diários para todos os 365 dias referentes ao ano de 2019. Este período é ideal por abranger as 4 estações do ano e por agregar tanto as diferentes médias de intensidade de irradiância solar como os diferentes tipos e dinâmicas de nuvens presentes na atmosfera. Cinco categorias de dias com diferentes tipos de estabilidade e tipo de variabilidade foram selecionadas:

- Categoria 1: dia estável;
- Categoria 2: dia moderado caracterizado por flutuação;
- Categoria 3: dia moderado caracterizado por intermitência;
- Categoria 4: dia moderado caracterizado por espinhos;
- Categoria 5: dia muito instável contendo os 3 tipos de variabilidade solar: flutuação, intermitência e espinhos.

Os dias foram classificados de acordo com os seguintes critérios: dias com indicadores padronizados inferiores a -0,675 foram considerados estáveis, enquanto dias com valores superiores a +0,675 foram classificados como muito instáveis. Esses limiares ( $\pm 67,5\%$  do desvio padrão) foram estabelecidos empiricamente por [Blaga e Paulescu \(2018\)](#). Assim, dias com valores padronizados maiores que -0,675 e menores que +0,675 foram classificados

como moderados. Como cada dia possui indicadores específicos, algum destes podem não estar em acordo com os indicadores de um mesmo dia, ou seja, nem sempre todos os indicadores se comportarão simultaneamente sobre a mesma faixa dos limiares. O desvio foi analisado para, qualitativamente, auxiliar na classificação do tipo flutuação, intermitência e espinhos. Além da inspeção visual do comportamento da irradiância, a análise do tipo de variabilidade foi também realizada mediante a inspeção de imagens do céu durante o período solar do dia. Para efeito de réplica de ensaio, cada categoria foi avaliada selecionando-se dois dias com as mesmas características.

Para classificar os dias moderados de acordo com os regimes de variabilidade (*i.e.*, intermitência, flutuação e espinhos), análise de histogramas foi proposta. Essa análise compreendeu uma inspeção por varredura móvel da série de dados de cada dia previamente identificado como moderado. A varredura móvel consistiu em obter a variação de irradiância entre os dados com intervalo fixo de 6 segundos, ou seja, a irradiância do 6º segundo subtraída do 1º segundo, como o primeiro valor, seguido da irradiância do 7º segundo subtraída do 2º segundo, como segundo valor, e assim por diante até o 43200º segundo do dia (referente às 12 horas, para análise iniciada às 6 horas). O intervalo de análise de 6 segundos foi definido como intervalo em que há uma variação brusca da irradiância global ( $> \pm 80\%$ ), que se refere ao tempo observado para entrada (sinal negativo da variação) e saída (sinal positivo da variação) da nuvem na projeção do sol à superfície.

Com essa série de dados de diferença de irradiância de 6 segundos móveis, o intervalo de classe do histograma foi estabelecido para viabilizar a diferenciação entre os três regimes de intermitência dos dias moderados. Variações de até  $10\text{W}/\text{m}^2$  foram desconsideradas, visto que indicam a variabilidade da medição associada à incerteza dos sensores, ou seja, não se referem à instabilidade atmosférica. O intervalo de classe selecionado foi então de  $100\text{W}/\text{m}^2$ , ou seja, a organização do histograma ocorreu da seguinte forma:  $11\text{-}100\text{W}/\text{m}^2$ ,  $101\text{-}200\text{W}/\text{m}^2$ ,  $201\text{-}300\text{W}/\text{m}^2$ ,  $301\text{-}400\text{W}/\text{m}^2$  e  $401\text{-}500\text{W}/\text{m}^2$ . Assim, para cada classe, contabilizou-se o número de eventos, permitindo a segregação dos dias com característica predominantemente intermitente, flutuante ou espinhos. É estabelecido que os dias de intermitência apresentam muitos eventos nas classes mais severas de variação ( $> 400\text{W}/\text{m}^2$ ), pois se referem a mudanças abruptas e intensas da irradiância (nuvens densas). Já os dias com característica flutuante apresentam muitos eventos nas primeiras classes ( $< 200\text{W}/\text{m}^2$ ), visto que são resultados de variações mais brandas provocadas por nuvens menos opacas. Os dias com espinhos, por sua vez, que são referentes aos dias majoritariamente nublados, com poucos e rápidos eventos de passagem de irradiação solar, possuem eventos bem distribuídos entre as cinco classes consideradas.



#### 4.3.5. Simulação dos perfis de variação de corrente elétrica

A relação entre parâmetros elétricos de módulos fotovoltaicos do tipo p-Si (silício policristalino), comumente adotada para compreensão da relação entre corrente e irradiância solar, é representada pela curva corrente *versus* tensão do módulo (Figura 4.5). Observa-se que a corrente (em A) e a potência gerada (em W) estão diretamente relacionadas à intensidade da irradiância solar (em  $\text{W}/\text{m}^2$ ).

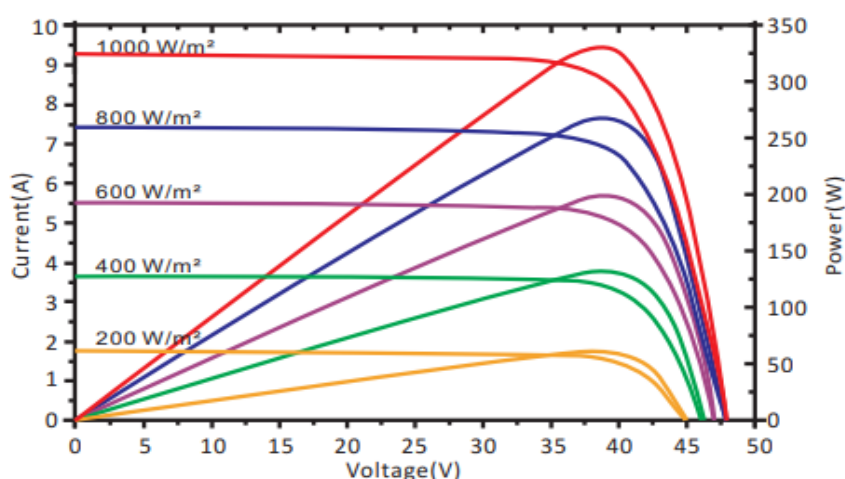


Figura 4.5. Curva corrente *versus* tensão de módulos fotovoltaicos típicos para diferentes valores de irradiância ([Datasheet: Risen Solar Technology – modelo RSM72-6-340M](#)).

Considerando uma variação aproximadamente linear de corrente em função da irradiância solar ([Engeland et al. 2017](#)), presume-se que o estudo da variabilidade da irradiância solar pode ser aplicado para selecionar diferentes períodos em que a corrente elétrica gerada a partir de módulo solar fotovoltaico hipotético apresenta dispersão similar. Essa relação não é unicamente linear devido aos efeitos do aumento de temperatura da célula com o aumento da irradiância, o que implica na redução do rendimento do módulo fotovoltaico. Porém, ao se analisar o coeficiente de temperatura dos módulos (índice que determina perda percentual de geração de corrente para uma elevação de  $1^{\circ}\text{C}$  da superfície do módulo  $-0,38\%/^{\circ}\text{C}$ ), considera-se a proporcionalidade linear entre irradiância e corrente como satisfatória para análises de variabilidade.

A partir da seleção de dias com diferentes tipos de instabilidade, o algoritmo “pvl\_calparams\_PVsyst” foi usado para determinar a corrente instantânea, a fim de se obter os diferentes perfis de variação de corrente a serem simulados nos ensaios de eletrorrecuperação. Para isso, as especificações técnicas do módulo fotovoltaico SPR-E20-

435-COM (SUNPOWER), temperatura ambiente, irradiância e velocidade do vento foram consideradas, supondo-se que o módulo estivesse instalado com uma inclinação de 20° para o norte (configuração ideal para o máximo aproveitamento de energia solar anual). A seleção do módulo fotovoltaico foi arbitrária, pois em termos de variabilidade de geração, os módulos comerciais não possuem comportamentos divergentes.

A fim de configurar a fonte de corrente elétrica contínua utilizada nos ensaios de eletrorrecuperação (Figura 4.2), de acordo com os diferentes perfis de variação, os valores de corrente simulados nos ensaios foram normalizados para que durante os ensaios o valor máximo de corrente fornecida fosse menor que 3,0 Amperes que é o limite de operação da fonte de corrente elétrica contínua utilizada (Figura 4.2), conforme a equação 4.1:

$$I_{normalizada} = \frac{I_{t,n} - I_{min}}{I_{max} - I_{min}} \quad (4.1)$$

onde  $I_{t,n}$  corresponde à corrente gerada pelo módulo fotovoltaico hipotético no segundo  $t$  (1 a 43200º segundo) e no dia  $n$  (dia 1 a 10). Os 43200 segundos referem-se ao intervalo de tempo entre 06:00h e 18:00h. Os termos  $I_{min}$  e  $I_{max}$  correspondem às correntes mínimas e máximas, respectivamente, registradas entre os 10 dias selecionados. Essa abordagem permitiu a comparação dos resultados obtidos para os diferentes dias, cujos perfis foram simulados. Em seguida, os valores normalizados foram multiplicados pela razão entre a corrente ótima, referente à corrente nominal do processo, e a média dos valores normalizados. A partir da seleção de cinco dias com diferentes níveis de estabilidade e tipo de variabilidade, sendo 2 dias de cada classificação, os perfis de variação da corrente elétrica gerada por módulos fotovoltaicos foram determinados.

#### 4.4. Planejamento experimental

As Tabelas IV.6 e IV.7 apresentam os ensaios de eletrorrecuperação de zinco realizados no estudo. Inicialmente, ensaios foram realizados aplicando as seguintes densidades de correntes fixadas: 450Am<sup>-2</sup>, 550Am<sup>-2</sup> e 650Am<sup>-2</sup> (Tabela IV.7). Esses níveis foram definidos assumindo a condição de operação da célula industrial na unidade de Três Marias (*i.e.*, 550Am<sup>-2</sup>), sendo os dois outros valores possíveis em cenários de distribuição irregular de corrente na célula por razões como: problemas de contato elétrico entre as barras dos eletrodos e os barramentos principais, espaçamento/alinhamento irregular de eletrodos e alimentação irregular de eletrólito na célula. A adição de íons Mg<sup>2+</sup> na solução preparada também foi considerada neste bloco experimental. Os ensaios foram realizados visando

avaliar os efeitos individuais e combinados dessas duas variáveis nos parâmetros de processo (*i.e.*, eficiência de corrente, tensão da célula e consumo específico de energia) e qualidade do produto, utilizando corrente estável, constante. Os resultados obtidos foram importantes na avaliação dos dados obtidos nos ensaios com corrente variável, simulada. Todos os ensaios foram realizados com a solução preparada com e sem adição de íons  $Mg^{2+}$ . Para esse bloco experimental, um total de 18 ensaios, considerando as réplicas, foram realizados.

Tabela IV.6. Variáveis e níveis experimentais adotados em ensaios de eletrorrecuperação de zinco utilizando corrente elétrica contínua e constante – primeiro bloco experimental.

Densidade de corrente constante ( $A\cdot m^{-2}$ )	[Mg] ( $g\cdot L^{-1}$ )
450	1, 15, 30
550	1, 15, 30
650	1, 15, 30

No segundo bloco experimental, os ensaios utilizando as correntes variáveis, simuladas, foram realizados, de acordo com os diferentes perfis de variabilidade definidos para o estudo (Tabela IV.7). Os níveis de variabilidade, que apresentaram perfis distintos e característicos de variação da intensidade da corrente fornecida à célula durante o ensaio, serão discutidos posteriormente na seção de resultados. Todos os ensaios foram inicialmente realizados utilizando a solução preparada sem adição de íons  $Mg^{2+}$ . Em seguida, ensaios utilizando a solução preparada com adição de íons  $Mg^{2+}$  foram realizados nas condições: estável, instável e intermediária, neste caso para aquele tipo que representa a maior ocorrência entre as classificações intermediárias, registradas no estudo. Para esse bloco experimental, um total de 13 ensaios foi realizado.

Tabela IV.7. Variáveis e níveis experimentais adotados em ensaios de eletrorrecuperação de zinco utilizando corrente elétrica variável – segundo bloco experimental.

Perfil de variabilidade	[Mg] ( $g\cdot L^{-1}$ )
Estável (para 2 dias típicos)	1
Intermediário, tipo flutuação (para 2 dias típicos)	1
Intermediário, tipo intermitência (para 2 dias típicos)	1
Intermediário, tipo espinhos (para 2 dias típicos)	1
Muito instável (para 2 dias típicos)	1
Estável (para 1 dia típico)	15
Instável (para 1 dia típico)	15
Intermitência (para 1 dia típico)	15

## 4.5. Caracterização dos depósitos de zinco

### 4.5.1. Análise por MEV-EDS

Depósitos de zinco foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), a fim de obter informações sobre a sua morfologia e tamanho de grão. Para isto, as amostras foram posicionadas no porta amostra para análise da superfície anterior, ou então após pré-tratamento para revelação de grãos. Adicionalmente, realizou-se microanálise por espectrometria de raios-X por dispersão de energia (EDS) visando investigar possíveis contaminantes dos depósitos de zinco (e.g. sais remanescentes advindos do eletrólito). Nessa caracterização, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEG com sistema de nanofabricação FIB (Quanta FEG 3D FEI) do Centro de Microscopia da UFMG.

A fim de determinar a microestrutura de depósitos de zinco selecionados, análises em microscópio óptico (Leica, DM4500 P LED) e por MEV (Quanta FEG 3D FEI) foram realizadas. Antes das análises, seções foram cortadas do centro dos depósitos e então embutidas em resina (Struers, EPOFIX). Em seguida, as amostras foram polidas em paste de diamante (1  $\mu\text{m}$ ) e imersas por 1 minuto a 25°C em solução contendo 5% (em volume) de ácido clorídrico, HCl (35%, Química Moderna), e 95% (em volume) de etanol, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH (95%, Dinâmica).

### 4.5.2. Análise por DRX

A difração de raios-X (DRX) foi empregada para identificar a orientação cristalográfica dos depósitos de zinco. Foi usado o difratômetro Phillips (modelo PW1710) do Laboratório de Raios-X do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da UFMG. A varredura do ângulo  $2\theta$  foi definida na faixa de 20° a 100°, com passo de 0,020°s<sup>-1</sup>, utilizando-se radiação de Cu ( $K\alpha$ ). A tensão utilizada foi de 45V e a corrente de 45mA. Os difratogramas obtidos nas análises foram comparados com o difratograma referência do zinco eletrolítico, disponível em bancos de dados da *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

### 4.5.3. Análise por microscopia óptica

A análise da microestrutura de algumas amostras foi realizada por microscopia óptica usando um microscópio Olympus. Os cortes foram realizados e montados em resina epóxi (EpoFix, Struers). As superfícies superiores foram preparadas por polimento mecânico úmido usando papéis SiC e pasta de alumina. Antes da análise, as amostras foram atacadas por imersão por 1min em solução contendo 5% (em volume) de ácido clorídrico, HCl, e 95% (em volume)

de etanol,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ . O tamanho médio de grão dos cristaltos de zinco foi estimado através do método de interceptação linear média usando o software ImageJ.

#### 4.5.4. Ensaio de dobramento

Os ensaios de dobramento de depósitos de zinco (seções de 2cm de largura por 5cm de comprimento) foram realizados com o dispositivo customizado (Figura 4.6) utilizado por [Majuste et al. \(2017a\)](#), o qual é adaptado a máquina de ensaios universal INSTRON (5582). Uma força vertical controlada foi aplicada em uma extremidade da amostra via punção. A outra extremidade da amostra foi fixada a um suporte por compressão. A distância horizontal entre o punção e o suporte foi fixada em 9mm durante a realização dos ensaios. A punção deslocou-se verticalmente em velocidade constante de  $0,2\text{mm s}^{-1}$ , assim dobrando a amostra. O dispositivo foi capaz de dobrar o depósito até ângulos similares aos praticados em máquinas de estripamento industriais, da ordem de  $30^\circ$  a  $50^\circ$ . Neste trabalho, a magnitude do momento em função do ângulo de dobramento foi discutida, conforme proposto por [Majuste et al. \(2017a\)](#).

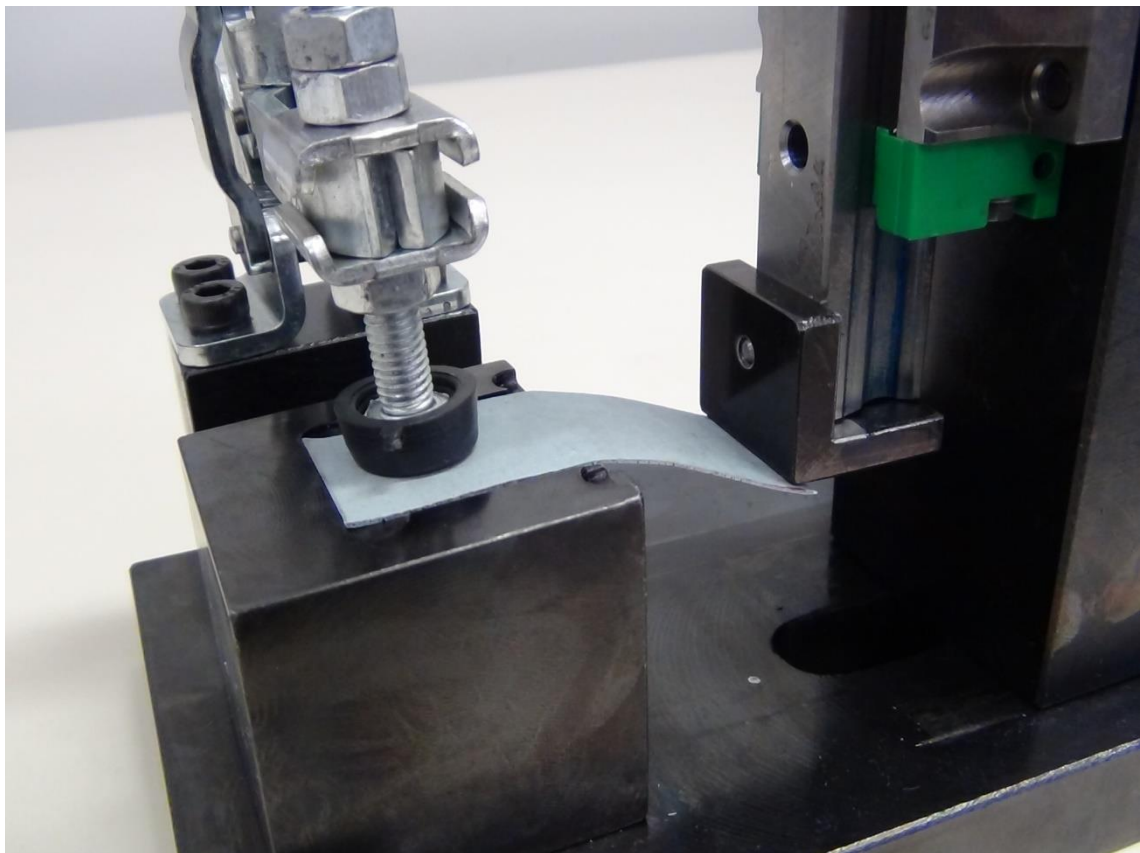


Figura 4.6. Dispositivo de dobramento customizado ([Majuste et al., 2017a](#)).

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Ensaio de eletrorrecuperação de zinco: corrente elétrica constante

#### 5.1.1. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio nos parâmetros de controle do processo

##### Eficiência de corrente

Para avaliar os efeitos da densidade de corrente (constante) e concentração de íons  $Mg^{2+}$  no eletrólito, tanto individuais como combinados, sobre os parâmetros de controle do processo de eletrorrecuperação de zinco, um total de 18 ensaios, considerando réplicas, foram realizados (Tabela IV.6, 1º bloco experimental). A Tabela V.1 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de corrente (EC). É possível observar que para a faixa de densidade de corrente avaliada ( $450Am^{-2}$  –  $650Am^{-2}$ ) não há uma diferença estatística entre os valores calculados para EC, para uma mesma concentração de íons  $Mg^{2+}$ . Para a concentração igual a  $1gL^{-1}$ , as eficiências médias de corrente obtidas a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de 93,4%, 93,6% e 93,4%, respectivamente. Para o nível de concentração de  $15gL^{-1}$ , as eficiências médias obtidas a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de 92,6%, 92,8% e 92,7%, respectivamente. Por fim, para o maior nível de concentração,  $30gL^{-1}$ , as eficiências médias obtidas a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de 91,8%, 91,4% e 91,2%, respectivamente. Os valores obtidos nas diversas condições testadas (91,2% – 93,6%) estão contidos na faixa reportada para operações industriais (Moats *et al.*, 2008). Scott *et al.* (1988) investigaram o efeito da densidade de corrente ( $100Am^{-2}$  a  $650Am^{-2}$ ) na eficiência de corrente da eletrorrecuperação de zinco. Esses autores concluíram que tal parâmetro de controle não depende da densidade de corrente na faixa avaliada. Isto foi explicado pela resistência desprezível à transferência de massa nas condições adotadas.

Tabela V.1. Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) constante.

DC ( $Am^{-2}$ )	EC (%)		
	$[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$	$[Mg^{2+}] = 15gL^{-1}$	$[Mg^{2+}] = 30gL^{-1}$
450	93,44 ± 0,14	92,55 ± 0,07	91,77 ± 0,30
550	93,60 ± 0,33	92,78 ± 0,23	91,37 ± 0,19
650	93,42 ± 0,57	92,68 ± 0,54	91,17 ± 0,20

A Tabela V.1 também apresenta os efeitos da presença do contaminante na eficiência de corrente do processo, para uma densidade de corrente fixada. É possível observar uma redução gradual da eficiência de corrente na medida que o nível de concentração do íon  $Mg^{2+}$  é elevado na solução. Para a densidade de corrente fixada em  $450Am^{-2}$ , as eficiências médias calculadas para os níveis de concentração de  $1gL^{-1}$ ,  $15gL^{-1}$  e  $30gL^{-1}$  foram de 93,4%, 92,6% e 91,8%, respectivamente. Para densidade fixada em  $550Am^{-2}$ , as eficiências médias calculadas para os níveis  $1gL^{-1}$ ,  $15gL^{-1}$  e  $30gL^{-1}$  foram de 93,6%, 92,8% e 91,4%, respectivamente. Por fim, para densidade fixada em  $650Am^{-2}$ , as médias calculadas para os níveis de concentração de  $1gL^{-1}$ ,  $15gL^{-1}$  e  $30gL^{-1}$  foram de 93,4%, 92,7% e 91,2%, respectivamente. Se comparadas as eficiências obtidas para as concentrações de íons  $Mg^{2+}$  de  $1gL^{-1}$  e  $30gL^{-1}$ , um efeito negativo importante (redução da ordem de 1,7 – 2,2 unidades percentual), foi determinado, assim indicando possível impacto na produtividade do processo.

De certa forma, os resultados obtidos no trabalho divergem daqueles reportados por [Tian et al. \(2012\)](#), [MacKinnon e Brannen \(1991\)](#) e [Robinson e O'Keefe \(1976\)](#). A literatura mostrou-se contraditória acerca do efeito dessa impureza na eficiência de corrente do processo de eletrorrecuperação de zinco. [Robinson e O'Keefe \(1976\)](#), sem evidências experimentais, afirmaram que a contaminação da solução de zinco com íons magnésio não afeta esse parâmetro. [MacKinnon e Brannen \(1991\)](#) relataram que em certos níveis (até  $20gL^{-1}$ ) a presença de íons  $Mg^{2+}$  no eletrólito pode até ser benéfica à eficiência de corrente. Já [Tian et al. \(2012\)](#) observaram uma queda muito significativa (cerca de 36% a  $20gL^{-1}$ ) da eficiência de corrente.

A Figura 5.1 indica que após o início da nucleação do zinco, em torno de -0,86, as densidades de corrente catódica registradas (devido à redução simultânea dos íons  $Zn^{2+}$  e  $H^+$ ) aumentaram com o aumento do sobrepotencial até o potencial no qual a varredura é revertida em -0,96. Na direção positiva, a corrente catódica diminuiu gradualmente para o potencial reversível, e depois tornou-se anódica, consistente com a oxidação anódica do depósito previamente produzido (não apresentado). A partir do *loop* de nucleação, o valor do sobrepotencial de nucleação, NOP (ou seja, a diferença entre o potencial inicial para nucleação e o potencial reversível para o par  $Zn^{2+}/Zn$ ), foi calculado em cerca de 0,16 V a  $0gL^{-1}$  de  $Mg^{2+}$ , 0,17 V a  $15gL^{-1}$  e 0,18 V a  $30gL^{-1}$ , respectivamente. Ou seja, a adição de  $Mg^{2+}$  ao eletrólito não afetou significativamente esse parâmetro eletroquímico. Assim, a impureza não deve alterar significativamente o padrão de crescimento dos cristalitos. Por outro lado, a Figura 5.1 revela uma diminuição na intensidade da densidade de corrente de pico (valor máximo registrado na varredura) quando os íons  $Mg^{2+}$  foram adicionados na solução. Isto poderia estar associado a uma menor taxa de deposição de zinco devido a alterações de

propriedades físico-químicas do eletrólito (aumento de densidade e viscosidade) e redução da difusividade dos íons  $Zn^{2+}$  no meio aquoso, o que seria suportado pela diminuição das eficiências de corrente calculadas no trabalho (Tabela V.2). Adicionalmente, essa diminuição devido a adição dos íons  $Mg^{2+}$  no eletrólito também poderia estar associada a maior taxa de evolução de hidrogênio, o que causou um aumento da quantidade de poros na superfície dos depósitos, como apresentado adiante.

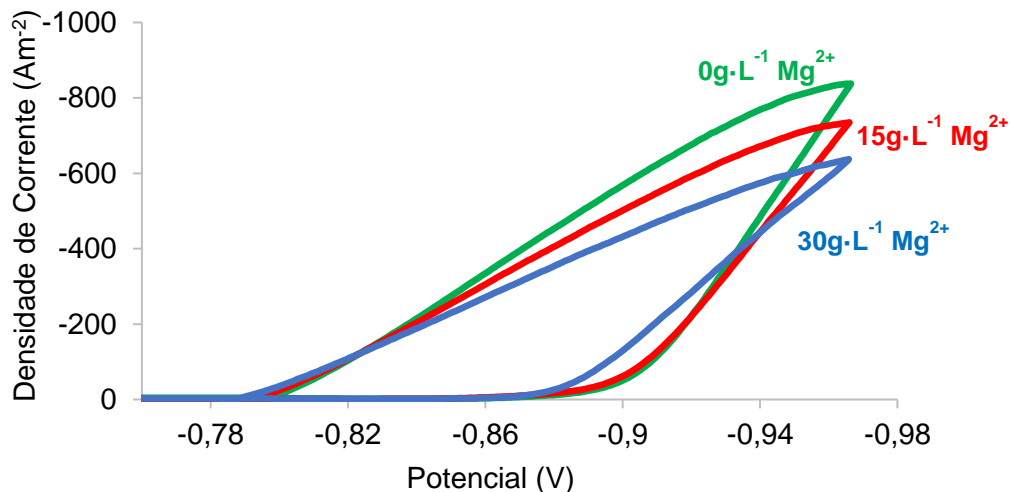


Figura 5.1 - Efeito da concentração de magnésio no eletrólito industrial no sobrepotencial de nucleação e na taxa de deposição de zinco.

### Tensão da célula e consumo específico de energia

A Tabela V.2 apresenta os resultados obtidos para o consumo específico de energia (CEE). É possível observar um leve aumento no valor desse parâmetro na medida que o nível de densidade de corrente aplicada na célula é elevado. Para a concentração de íons  $Mg^{2+}$  igual a  $1g\cdot L^{-1}$ , os consumos médios obtidos a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de  $2560kWh\cdot t^{-1}$ ,  $2641kWh\cdot t^{-1}$  e  $2691kWh\cdot t^{-1}$ , respectivamente, o que corresponde a incrementos da ordem de 3,2% e 5,1% em relação ao valor médio obtido a  $450Am^{-2}$ . Para o nível de concentração igual a  $15g\cdot L^{-1}$ , os consumos médios obtidos a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de  $2657kWh\cdot t^{-1}$ ,  $2704kWh\cdot t^{-1}$  e  $2792kWh\cdot t^{-1}$ , respectivamente, o que corresponde a incrementos da ordem de 1,8% e 5,1% em relação ao valor obtido a  $450Am^{-2}$ . Já para o nível de  $30g\cdot L^{-1}$ , os consumos médios obtidos a  $450Am^{-2}$ ,  $550Am^{-2}$  e  $650Am^{-2}$  foram de  $2698kWh\cdot t^{-1}$ ,  $2801kWh\cdot t^{-1}$  e  $2916kWh\cdot t^{-1}$ , respectivamente, o que corresponde a incrementos da ordem de 3,8% e 8,1% em relação ao valor obtido a  $450Am^{-2}$ . Tendo em vista o efeito desprezível da densidade de corrente na



eficiência de corrente do processo (Tabela V.1), o efeito aqui observado para o aumento do consumo específico de energia pode estar associado a um pequeno aumento na tensão da célula, conforme Equação 3.16, o que é discutido em detalhes a seguir.

Tabela V.2. Consumo específico de energia (CEE) obtido nos ensaios de eletrorecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) constante.

DC (Am <sup>-2</sup> )	CCE (kWh <sup>t</sup> <sup>-1</sup> )		
	[Mg <sup>2+</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	[Mg <sup>2+</sup> ] = 15gL <sup>-1</sup>	[Mg <sup>2+</sup> ] = 30gL <sup>-1</sup>
<b>450</b>	2560 ± 19	2657 ± 12	2698 ± 2
<b>550</b>	2641 ± 35	2704 ± 122	2801 ± 56
<b>650</b>	2691 ± 5	2792 ± 24	2916 ± 4

A Figura 5.2 apresenta a variação da tensão da célula de eletrorecuperação de zinco em função da densidade de corrente aplicada e concentração de íons Mg<sup>2+</sup> na solução. É possível observar um pequeno aumento da tensão da célula com o aumento da densidade de corrente aplicada. Para a concentração de íons Mg<sup>2+</sup> igual a 1gL<sup>-1</sup>, as tensões médias medidas a 450Am<sup>-2</sup>, 550Am<sup>-2</sup> e 650Am<sup>-2</sup> foram de 2,94V, 2,99V e 3,08V, respectivamente. Para o nível de concentração de 15gL<sup>-1</sup>, as tensões médias medidas a 450Am<sup>-2</sup>, 550Am<sup>-2</sup> e 650Am<sup>-2</sup> foram de 3,00V, 3,01V e 3,16V, respectivamente. Já para o nível de concentração de 30gL<sup>-1</sup>, as tensões médias medidas a 450Am<sup>-2</sup>, 550Am<sup>-2</sup> e 650Am<sup>-2</sup> foram de 3,02V, 3,09V e 3,24V, respectivamente. O aumento na tensão da célula com o aumento da densidade de corrente aplicada foi atribuído ao aumento da queda ôhmica associada à resistência elétrica da solução (Scott *et al.*, 1988). Entretanto, outros efeitos do nível de densidade de corrente podem ser listados. Por exemplo, é estabelecido que o aumento da densidade de corrente também causa pequeno aumento na magnitude de sobrepotenciais, anódico e catódico, assim aumentando a tensão da célula, conforme Equação 3.16. Adicionalmente, o aumento da densidade de corrente aplicada causa um pequeno aumento na queda ôhmica associada à resistência elétrica dos materiais utilizados para a condução de eletricidade no circuito célula-fonte e em pontos de contato elétrico, como aqueles entre as barras dos eletrodos e os conectores da fonte de corrente.

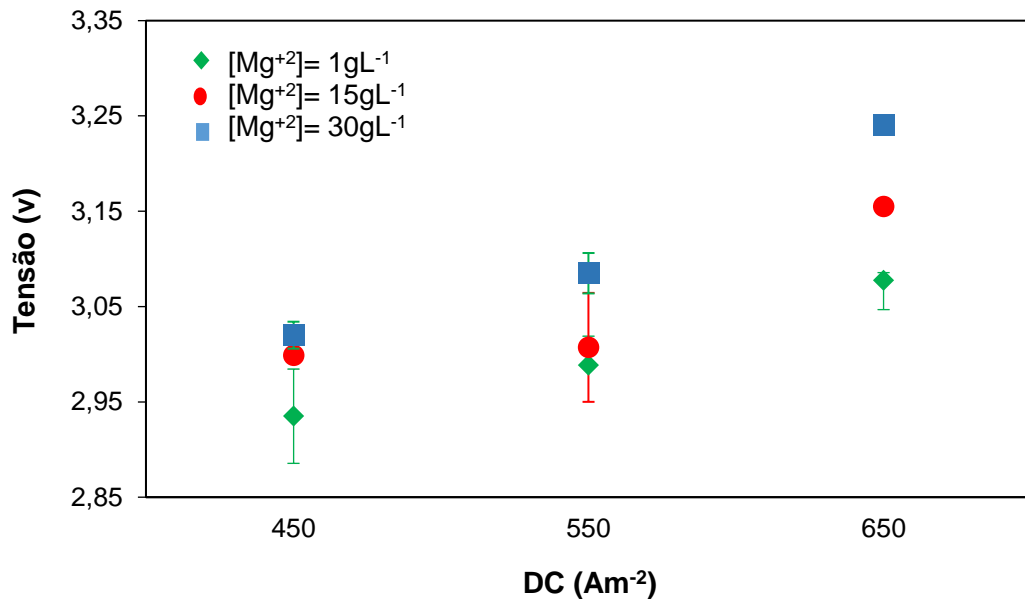


Figura 5.2. Tensão da célula de eletrorecuperação (em Volts) em função dos níveis de densidade de corrente (450Am<sup>-2</sup>, 550Am<sup>-2</sup> e 650Am<sup>-2</sup>) e concentração de íons magnésio na solução (1gL<sup>-1</sup>, 15gL<sup>-1</sup> e 30gL<sup>-1</sup>).

Quanto ao impacto da presença dos íons Mg<sup>+2</sup> no eletrólito sobre o consumo específico de energia, a Tabela V.3 revela um pequeno aumento do consumo com o aumento da concentração da impureza, sob densidade de corrente fixada. Para a densidade de corrente igual a 450Am<sup>-2</sup>, os consumos médios calculados a 1gL<sup>-1</sup>, 15gL<sup>-1</sup> e 30gL<sup>-1</sup> foram de 2560kWh<sup>-1</sup>, 2657kWh<sup>-1</sup> e 2698kWh<sup>-1</sup>, respectivamente, representando incrementos da ordem de 3,8% e 5,4% em relação ao valor determinado para a solução branco. Para a densidade de corrente de 550Am<sup>-2</sup>, os consumos médios calculados a 1gL<sup>-1</sup>, 15gL<sup>-1</sup> e 30gL<sup>-1</sup> foram de 2641kWh<sup>-1</sup>, 2704kWh<sup>-1</sup> e 2801kWh<sup>-1</sup>, respectivamente, representando incrementos da ordem de 2,4% e 6,1% em relação ao valor determinado para a solução branco. Já para a densidade de corrente de 650Am<sup>-2</sup>, os consumos médios calculados a 1gL<sup>-1</sup>, 15gL<sup>-1</sup> e 30gL<sup>-1</sup> foram de 2691kWh<sup>-1</sup>, 2792kWh<sup>-1</sup> e 2916kWh<sup>-1</sup>, respectivamente, o que representa incrementos da ordem de 3,8% e 8,4% em relação ao valor determinado para a solução branco.

Há consenso na literatura com relação ao aumento do consumo específico de energia do processo de eletrorecuperação de zinco em função do aumento da concentração de íons Mg<sup>2+</sup> no eletrólito. [Robinson e O'Keefe \(1976\)](#) atribuem esse aumento a diminuição da condutividade do eletrólito, o que foi confirmado experimentalmente por [Guerra e Bestteti \(2006\)](#). Medições eletroquímicas não indicaram o aumento do sobrepotencial catódico na presença da impureza na solução (Figura 5.1), o que também poderia explicar o aumento de tensão e, conseqüentemente, do consumo de energia.

### 5.1.2. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na morfologia e microestrutura dos depósitos de zinco

#### Análise morfológica

Macroscopicamente, a morfologia dos depósitos de zinco revelou-se dependente da condição operacional. A Figura 5.3 apresenta fotografias típicas de amostras produzidas em diferentes condições. Independente da condição testada, observa-se a produção de depósitos com uma superfície regular, a qual contém poros (associados a formação de  $H_{2(g)}$ ), porém, com formações nodulares nas bordas do produto, o que está relacionado a distribuição irregular de corrente na superfície do catodo. É bem estabelecido que as bordas do catodo representam sítios de crescimento com maior densidade de carga elétrica, isto devido ao campo elétrico (ou distribuição de linhas de corrente elétrica) formado entre as placas planas, estáticas, eletrificadas (*i.e.*, anodo e catodo) (Twidell, 1973).



(a)  $450Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 1gL^{-1}$



(b)  $550Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 1gL^{-1}$



(c)  $650Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 1gL^{-1}$



(d)  $450Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 15gL^{-1}$



(e)  $550Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 15gL^{-1}$



(f)  $650Am^{-2}$  e  $[Mg^{+2}] = 15gL^{-1}$

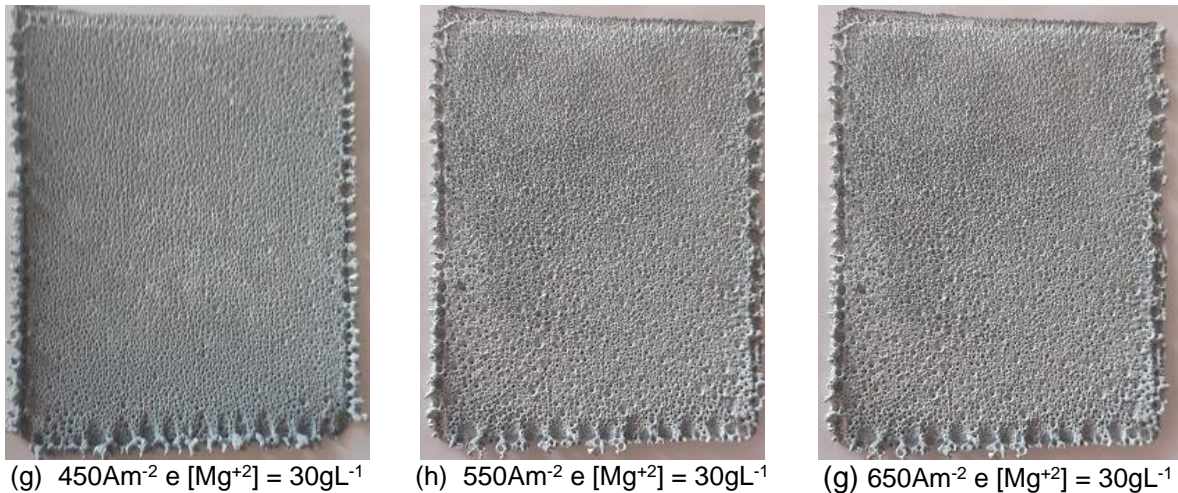


Figura 5.3. Fotografias típicas de depósitos de zinco produzidos em diferentes condições operacionais: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito.

Macroscopicamente, o aumento da densidade de corrente causou um aumento da quantidade de poros presentes na superfície do produto (maior taxa de evolução de  $\text{H}_{2(\text{g})}$ ) e na formação de nódulos maiores, efeitos que eram esperados. Com relação ao efeito da concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$ , as fotografias indicam aumento da quantidade de poros formados, efeito este melhor visualizado e discutido via análises por MEV.

A Figura 5.4 exibe micrografias típicas adquiridas de zonas centrais de depósitos de zinco produzidos com corrente DC constante. Pode ser observado que a quantidade de poros na superfície dos produtos aumenta com aumento da densidade de corrente aplicada de  $450\text{Am}^{-2}$  para  $650\text{Am}^{-2}$ . Depósitos de zinco altamente porosos foram produzidos no nível mais alto (Figura 5.4c). Apesar desse efeito, eficiências de corrente semelhantes foram calculadas para esses níveis examinados (Tabela V.2). Isso sugere que ambas as taxas (deposição de zinco e evolução de hidrogênio) foram uniformemente aumentadas pelo aumento da densidade de corrente.

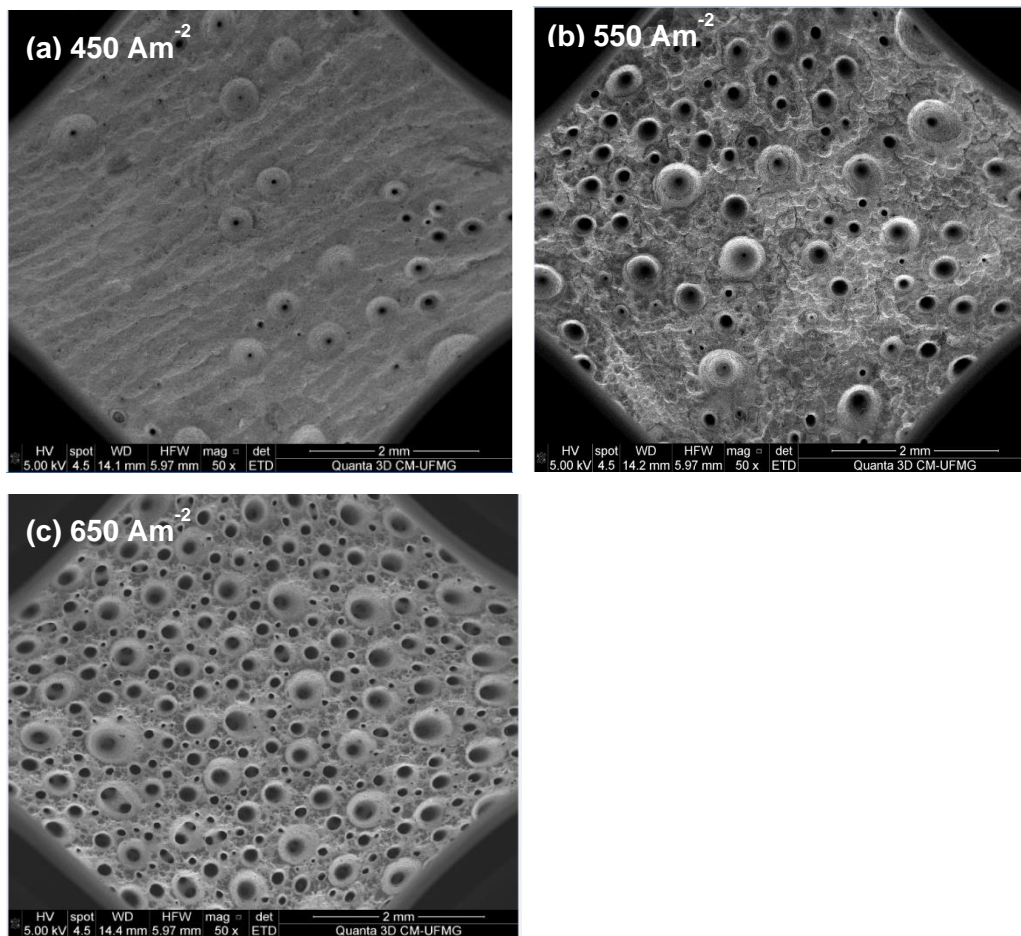


Figura 5.4 - Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos em diferentes densidades de corrente ( $450$ ,  $550$  e  $650\text{Am}^{-2}$ ) em eletrólitos contendo  $1\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio.

A análise por MEV indicou em altas ampliações que os depósitos de zinco produzidos a  $450\text{Am}^{-2}$  são aparentemente lisos, superfície regular (Figura 5.5a). Confirmou-se o crescimento de *clusters* de plaquetas hexagonais de zinco, orientadas aleatoriamente (Figura 5.5b), como descrito previamente ([Majuste et al., 2017b](#); [Majuste et al., 2015](#)). A superfície dos depósitos produzidos a  $550\text{Am}^{-2}$  e  $650\text{Am}^{-2}$  é nitidamente mais irregular que aquela observada para os depósitos produzidos a  $450\text{Am}^{-2}$  (Figuras 5.5c e 5.5d). Nódulos heterogeneamente distribuídos de tamanhos variados (geralmente pequenos) foram observados na superfície dos produtos formados a  $650\text{Am}^{-2}$ .

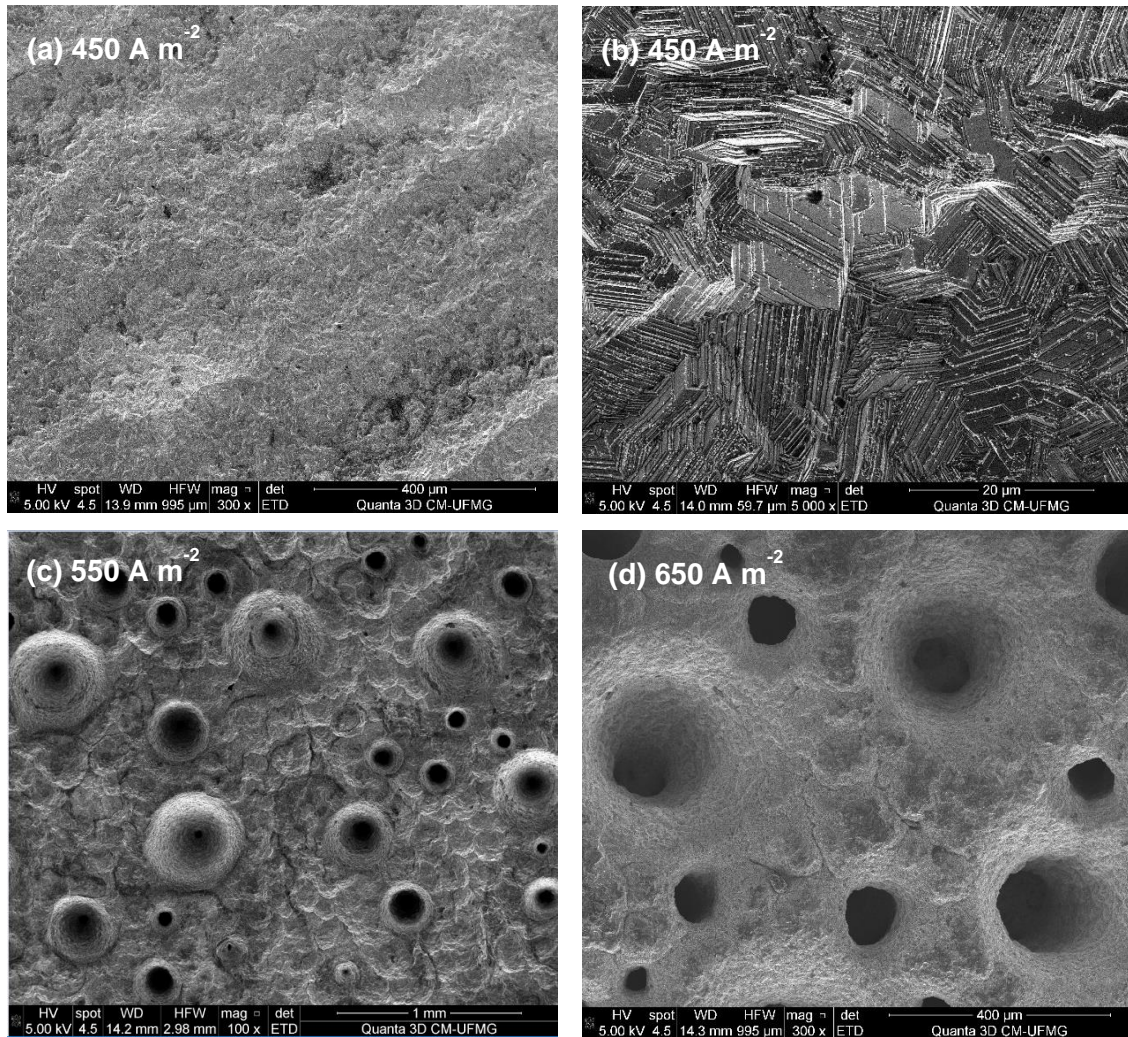


Figura 5.5. Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos com densidades de corrente constante contendo  $1\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio.

Legenda: (a-b)  $450\text{Am}^{-2}$ ; (c)  $550\text{Am}^{-2}$ ; (d)  $650\text{Am}^{-2}$ .

A Figura 5.6 apresenta micrografias típicas obtidas para depósitos de zinco produzidos numa mesma densidade de corrente ( $550\text{Am}^{-2}$ ) a partir da solução preparada ( $\text{Mg}^{2+} \sim 1\text{gL}^{-1}$ ) e eletrólitos com adição de magnésio. Os depósitos de zinco produzidos usando eletrólito contendo  $30\text{gL}^{-1}$  de magnésio (Figura 5.6c) apresentaram uma quantidade significativa de poros, associados a intensa evolução de hidrogênio. Já os depósitos produzidos usando eletrólito contendo  $15\text{gL}^{-1}$  de magnésio (Figura 5.6b), nódulos mais aparentes foram observados, o que não foi possível identificar nos produtos obtidos a  $30\text{gL}^{-1}$ , possivelmente devido a enorme quantidade de poros formados.

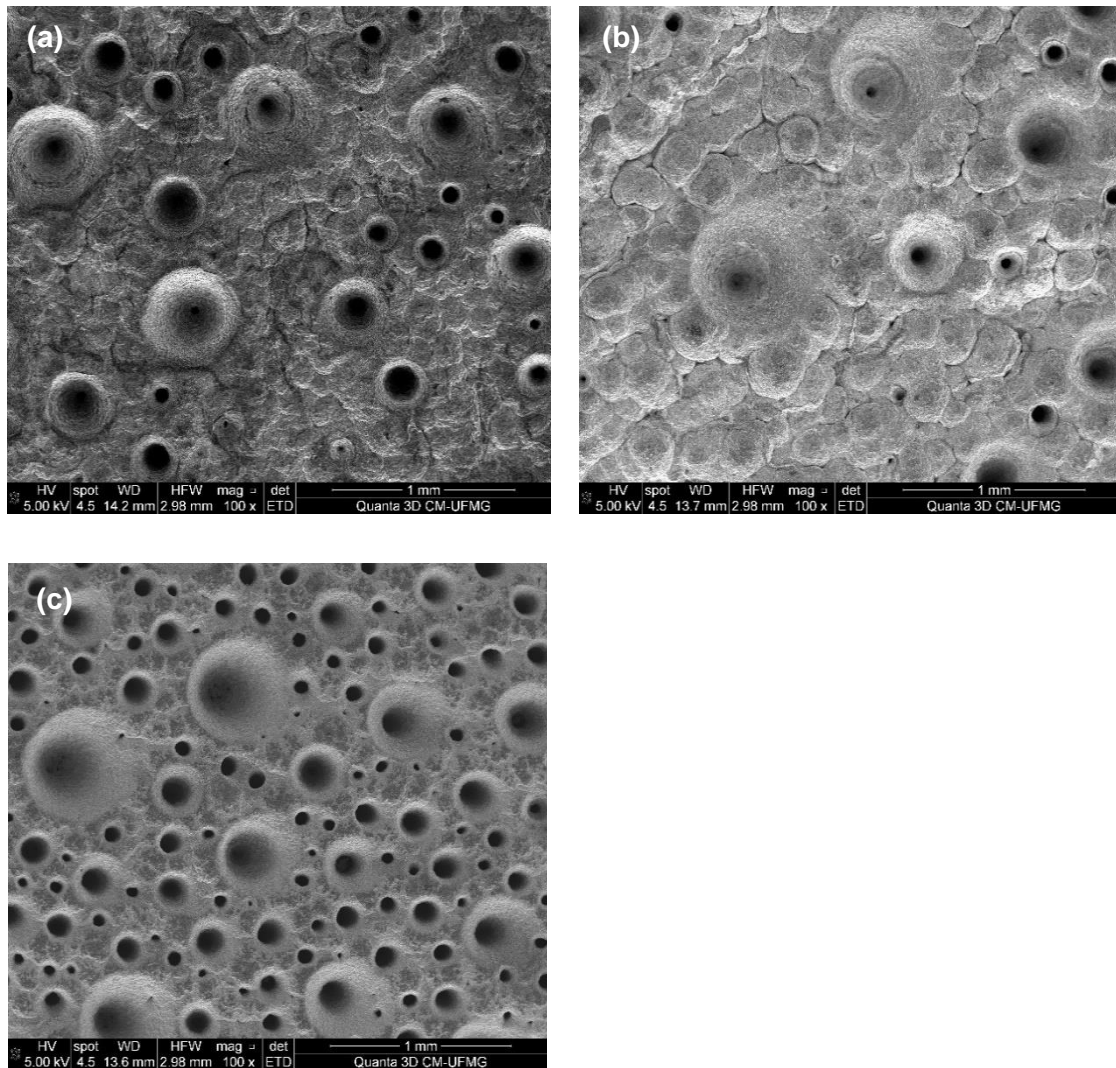


Figura 5.6 - Imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura de depósitos de zinco produzidos em uma densidade de corrente de  $550 \text{ A m}^{-2}$  e diferentes concentrações de íons magnésio. Legenda: (a)  $1 \text{ gL}^{-1}$ ; (b)  $15 \text{ gL}^{-1}$ ; (c)  $30 \text{ gL}^{-1}$

Como discutido anteriormente, esse aumento significativo da quantidade de poros na superfície dos depósitos produzidos a partir de eletrólitos contendo íons  $\text{Mg}^{2+}$ , sobretudo no maior nível de concentração, poderia sugerir maior taxa de evolução de hidrogênio, em conformidade com a diminuição da eficiência de corrente calculada para os ensaios (Tabela V.2). Entretanto, essa maior presença de poros também pode estar associada ao aumento do intervalo de tempo em que a bolha de gás hidrogênio permanece aderida à superfície do depósito durante o processo, o que seria explicado pelo aumento da tensão interfacial do eletrólito (Gabe, 1997). Isto resultaria em menor taxa de dessorção da molécula de gás presente na superfície do metal. A tensão interfacial não foi avaliada no presente trabalho e, assim, os mecanismos pelos quais o íon  $\text{Mg}^{2+}$  afeta a qualidade do depósito de zinco permanecem por ser investigados.

Embora a diferença entre os valores medidos não seja tão significativa, a previsão de que altas densidades de corrente promovem alta taxa de nucleação e refinamento de grãos parece confirmada.

### **5.1.3. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na estrutura cristalina dos depósitos de zinco**

A Tabela V.3 apresenta os resultados obtidos na análise dos depósitos de zinco por DRX. A estrutura cristalina do metal foi discutida segundo as orientações preferenciais dos cristalitos formados sobre o catodo Al-1070, nas diversas condições operacionais avaliadas. Somente seções cortadas a partir da região central dos depósitos foram analisadas. Inicialmente, deve-se destacar que apenas picos de difração para o zinco hexagonal (ICDD 04-0831) foram detectados nas análises de todos os depósitos. Planos cristalográficos aleatórios foram determinados na análise de todos os depósitos, sendo preferenciais os planos (1 1 0), (1 0 1) e (1 1 2). Os planos (1 0 3) e (1 0 2) também foram detectados, porém em menor intensidade relativa. A análise dos difratogramas (Figura 5.5) indicou que uma pequena fração de cristalitos cresce com as orientações [1 0 0] e [0 0 2], que correspondem aos planos perpendicular e basal, respectivamente. O crescimento de tais planos cristalográficos é geralmente favorecido em alta e baixa densidade de corrente aplicada, respectivamente. Uma avaliação da formação de tais planos é importante, pois há indícios de que os depósitos que apresentam formação significativa do plano (100) são mais dúcteis, podendo quebrar durante o estripamento (dobramento), enquanto os depósitos que apresentam formação significativa do plano (002) são menos dúcteis e, portanto, mais resistentes ao dobramento.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 5.7 permite concluir que o aumento da densidade de corrente, nos níveis investigados, favorece o crescimento do plano (101), que representa plano cristalográfico piramidal ([Majuste et al., 2017](#)).

A análise dos difratogramas também indicou que o aumento da densidade de corrente não causou o deslocamento dos picos de difração, ou seja, os espaços interplanares permaneceram inalterados, de acordo com a estrutura hexagonal característica do zinco eletrolítico (ICDD 04-0831).



Tabela V.3. Orientações preferenciais dos depósitos de zinco: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito.

<b>Condição Experimental</b>	<b>Orientações preferenciais – índices de Miller (h k l)</b>
450Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(110), (112), (101), (103), (102), (201)
550Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (110), (112), (102), (103), (201)
650Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (110), (201)
550Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 15gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (110), (201)
450Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 30gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (110), (201)
550Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 30gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (201), (110)
650Am <sup>-2</sup> ; [Mg <sup>2+</sup> ] = 30gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (103), (102), (201), (002)

No que se refere ao efeito da concentração de íons Mg<sup>2+</sup>, um ligeiro deslocamento negativo na posição 2θ do plano preferencial (101) foi observado. Uma hipótese para explicar esse efeito seria uma pequena diminuição do espaçamento interplanar devido a adsorção da impureza na superfície dos cristais em crescimento. Todavia, as medições eletroquímicas (Figura 5.1) não demonstraram qualquer alteração no perfil de variação da corrente registrada para os momentos iniciais da deposição do zinco (nucleação) em função do sobrepotencial aplicado. Assim, essa hipótese também permanece por ser melhor investigada.

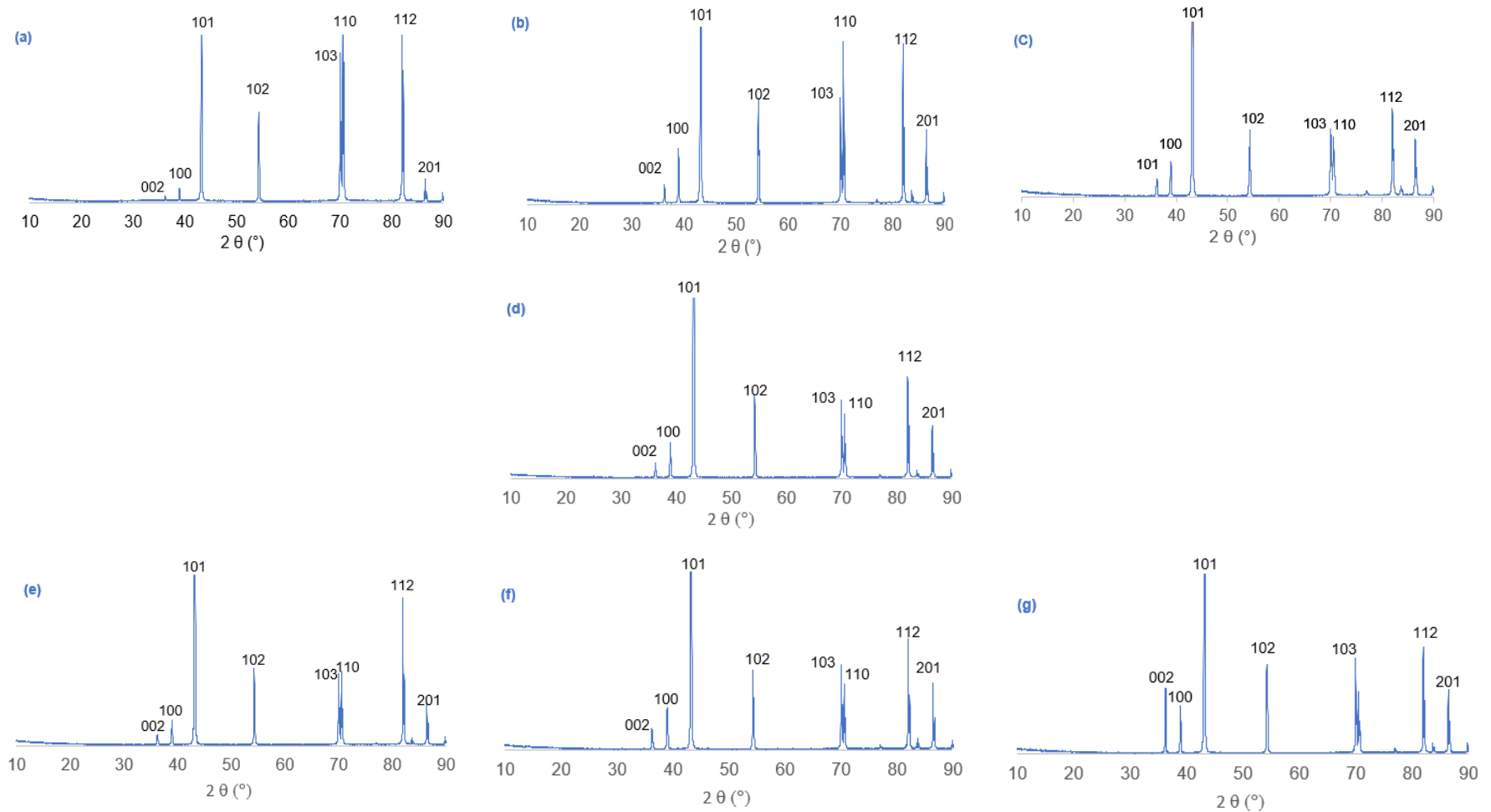


Figura 5.7. Difratomogramas obtidos para os depósitos de zinco produzidos nas seguintes condições operacionais:  $1\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio e DC (a)  $450\text{Am}^{-2}$ , (b)  $550\text{Am}^{-2}$  e (c)  $650\text{Am}^{-2}$ ;  $15\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio e DC (d)  $550\text{Am}^{-2}$ ; e  $30\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio e DC (e)  $450\text{Am}^{-2}$ , (f)  $550\text{Am}^{-2}$  e (g)  $650\text{Am}^{-2}$

A literatura reporta as orientações preferenciais de depósitos de zinco obtidos em catodos de alumínio aplicando-se densidades de corrente constantes, da ordem de  $430\text{Am}^{-2}$  a  $807\text{Am}^{-2}$ . A detecção dos seguintes planos como os preferenciais suporta as medições realizadas no presente trabalho: (101), (112) e (102) (Gomes *et al.*, 2021); (101), (102) e (103) (Robinson e O'Keefe, 1976); (101) e (102) (Mackinnon *et al.*, 1980); e (102) e (103) (MacKinnon e Brannen, 1991). Assim, nos níveis de densidade de corrente avaliados no presente estudo, a formação de cristais hexagonais de zinco alinhados em ângulos intermediários aleatórios em relação ao plano do catodo de alumínio e crescimento inexpressivo de planos (002) e (100) parecem ser consenso.

#### **5.1.4. Efeitos da densidade de corrente e concentração de íons magnésio na resistência mecânica dos depósitos de zinco**

A resistência mecânica dos depósitos de zinco foi investigada neste trabalho por meio de ensaios de dobramento (ou flexão). A avaliação dessa propriedade é essencial para melhor compreensão dos efeitos da concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$  no eletrólito e densidade de corrente sobre a qualidade do produto, tendo em vista o esforço ao qual o material será submetido na etapa de estripamento.

A Figura 5.8 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de dobramento de amostras produzidas em diferentes condições. Inicialmente, importante destacar que todos os depósitos de zinco apresentaram ductilidade suficiente para permitir um dobramento sem fratura do material. As curvas momento *versus* ângulo de dobramento (até 70 graus, que é certamente um ângulo muito maior que o observado na operação industrial) exibem um comportamento semelhante: o momento aumenta com o ângulo de dobramento, apresentando oscilações contínuas a partir de cerca de 40 graus. Essas oscilações estão possivelmente associadas com o atrito entre a punção e a superfície posterior dos depósitos.

A Figura 5.8a revela que o momento registrado para os depósitos produzidos na solução branco ( $\text{Mg}^{2+} \sim 1\text{gL}^{-1}$ ) aumentou com o aumento da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação. Em 50 graus, por exemplo, o momento registrado foi de cerca de 246Nmm, 165Nmm e 125Nmm para depósitos produzidos em  $650\text{Am}^{-2}$ ,  $550\text{Am}^{-2}$  e  $450\text{Am}^{-2}$ , respectivamente. Portanto, quando o depósito foi produzido aplicando-se maior densidade de corrente, produto de maior rigidez e limite de escoamento foi obtido, sendo, assim, necessária uma maior força para dobrá-lo.

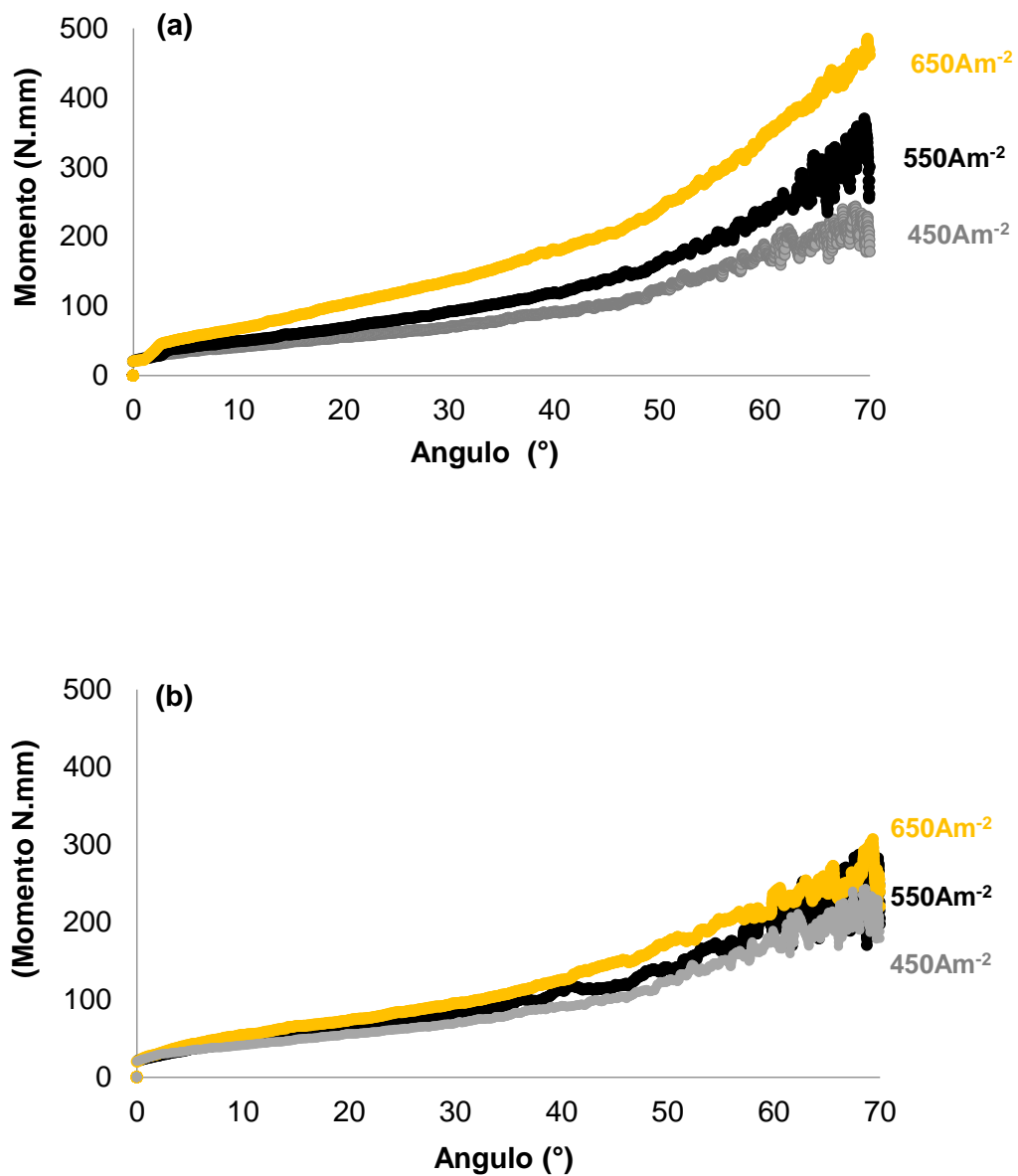


Figura 5.8 – Curvas momento *versus* ângulo de dobramento obtidas para depósitos de zinco produzidos em diferentes densidades de corrente usando o eletrólito contendo 1gL<sup>-1</sup> de magnésio (a) e eletrólito contendo 30gL<sup>-1</sup> de magnésio (b).

De acordo com [Majuste et al. \(2017b\)](#) é complexo explicar as diferenças na intensidade do momento medido para amostras de depósitos de zinco produzidas em diferentes condições operacionais, pois isto depende da resistência desses materiais, o que é determinado pela espessura, tamanho de grão, estrutura cristalina e possíveis concentradores de tensão nas amostras. Entretanto, hipóteses para explicar o comportamento observado são apresentadas. Observou-se que os depósitos altamente porosos são mais espessos que aqueles menos

porosos, ou seja, os depósitos produzidos a  $650\text{Am}^{-2}$  (Figura 5.4c) possuem maior espessura que os depósitos obtidos a  $550\text{Am}^{-2}$  (Figura 5.4b), que por sua vez possuem maior espessura que os depósitos obtidos no menor nível de densidade de corrente,  $450\text{Am}^{-2}$  (Figura 5.4a). Sabe-se que quanto maior a espessura média de um material, maior é a força necessária para dobrá-lo. Entretanto, a espessura dos depósitos de zinco obtidos no trabalho não pôde ser determinada com precisão devido a presença de nódulos e dendritas ao longo das suas bordas (Figura 5.3).

Com relação ao efeito da microestrutura no comportamento observado para as amostras nos ensaios de dobramento, é bem estabelecido que materiais metálicos formados por grãos relativamente grosseiros apresentam menor dureza e resistência, enquanto os materiais formados por grãos relativamente finos exibem maior dureza (Callister, 2017). Portanto, o comportamento descrito neste trabalho também pode estar associado à formação de materiais com cristalitos relativamente menores, aumentando, assim, a dureza e diminuindo a ductilidade, o que, no entanto, não levou à sua fratura e quebra.

A Figura 5.9 apresenta imagens típicas da microestrutura de depósitos de zinco produzidos em diferentes níveis de densidade de corrente e de concentração de íons magnésio no eletrólito. A análise microestrutural mostrou que os materiais produzidos a  $650\text{Am}^{-2}$  apresentam uma microestrutura mais refinada (tamanho médio de grão da ordem de  $8,2\pm 1,5\ \mu\text{m}$ , Figura 5.9b) do que os materiais produzidos com  $450\text{Am}^{-2}$  (tamanho médio de grão da ordem de  $10,2\pm 1,5\ \mu\text{m}$ , Figura 5.9a). Já para uma mesma densidade de corrente aplicada (e.g.  $650\text{Am}^{-2}$ ), o tamanho médio do grão não foi significativamente alterado na presença de íons magnésio na solução. A  $15\text{gL}^{-1}$  (Figura 5.9c), por exemplo, o tamanho médio de grãos determinado foi de  $8,2\pm 2,5\ \mu\text{m}$ .

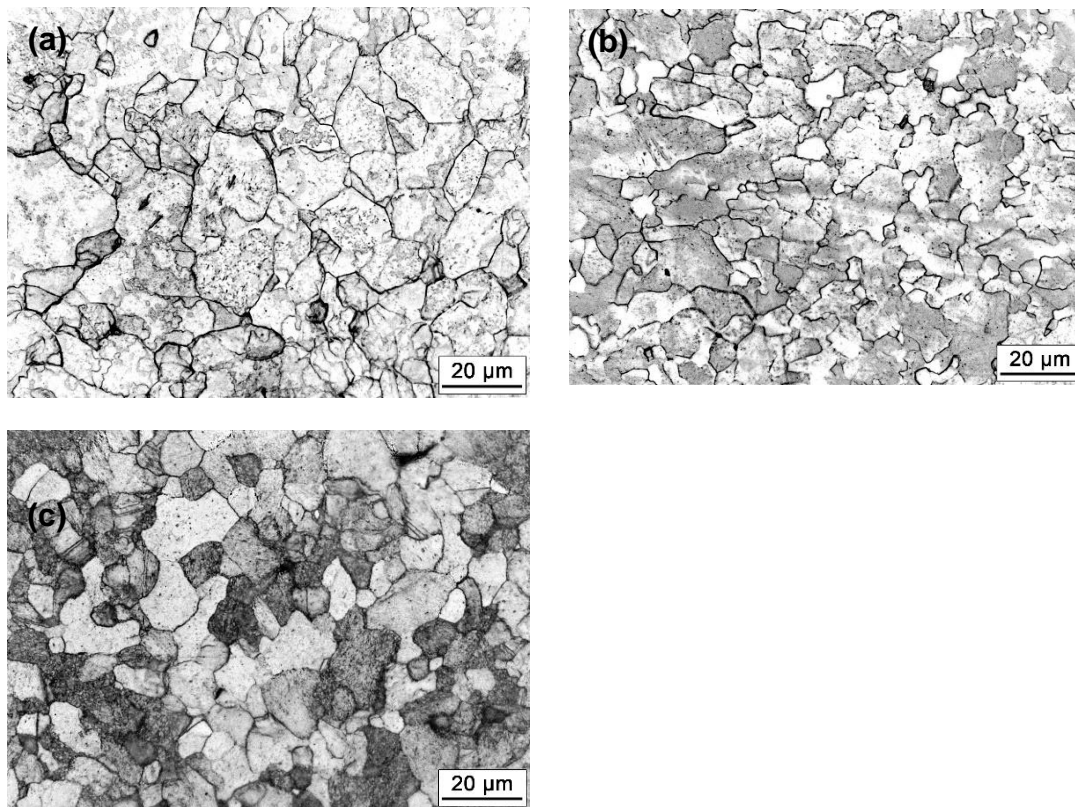


Figura 5.9. Micrografias ópticas típicas de depósitos de zinco produzidos com corrente DC constante. Superfície superior dos materiais. Legenda: (a) densidade de corrente fixa  $450\text{Am}^{-2}$  e  $[\text{Mg}^{+2}] = 1\text{gL}^{-1}$ ; (b) densidade de corrente fixa  $650\text{Am}^{-2}$  e  $[\text{Mg}^{+2}] = 1\text{gL}^{-1}$ ; (c) densidade de corrente fixa  $650\text{Am}^{-2}$  e  $[\text{Mg}^{+2}] = 15\text{gL}^{-1}$ .

## 5.2. Ensaio de eletrorrecuperação de zinco aplicando-se corrente elétrica variável

### 5.2.1. Classificação e seleção de dias com diferentes tipos de instabilidade e representação dos perfis de variação da corrente elétrica simulada

De acordo com a metodologia proposta, os dados registrados no banco de dados da estação solarimétrica meteorológica instalada na Escola de Engenharia da UFMG foram analisados. A energia solar foi classificada de acordo com os diferentes níveis de estabilidade e tipos de variabilidade, como apresentados na Figura 5.10. Observa-se que no ano de 2019 houve uma tendência majoritária de dias muito instáveis ou moderados, com regime de intermitência predominante. Ou seja, as variações rápidas e intensas de irradiação solar são as mais representativas no período anual para o local avaliado e demonstram os efeitos da presença de nuvens densas e ágeis na atmosfera. Entre os dias moderados, 22% destes não foram classificados com um regime específico, o que demonstra a fragilidade da análise estatística

desenvolvida frente à complexidade do agrupamento dos dias com relação aos tipos de variabilidade. No período analisado, apenas cerca de 22% dos dias foram classificados como estáveis.

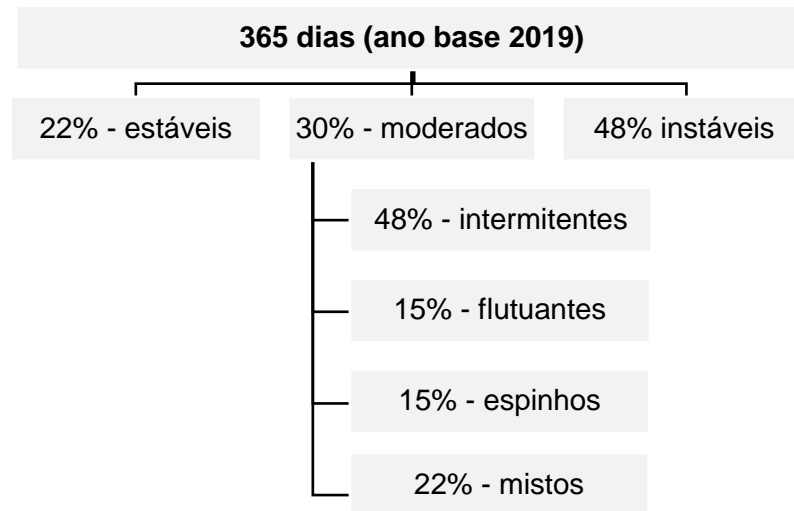


Figura 5.10. Classificação dos dias do ano de 2019 de acordo com os diferentes níveis de estabilidade e tipos de variabilidade.

A Figura 5.11 apresenta representação gráfica dos cinco indicadores padronizados, que foram calculados para a classificação dos dias e para simulação dos diferentes cenários de variabilidade da energia gerada por tecnologia solar, nos 10 dias selecionados, a saber: dois (2) dias no mês de janeiro, um (1) dia no mês de fevereiro, dois (2) dias no mês de março, um (1) dia no mês de maio, um (1) dia no mês de julho, um (1) dia no mês de setembro e dois (2) dias no mês de dezembro. Pode ser observado que os dias estáveis e muito instáveis (*i.e.*, dias com valores padronizados menores que  $-0,675$  e maiores que  $+0,675$ , respectivamente) foram classificados como tal por todos os cinco indicadores. Os dias estáveis e muito instáveis caracterizam muito bem as condições climáticas em Belo Horizonte durante a estação seca e verão com altos índices de precipitação pluviométrica, respectivamente. Os outros seis dias selecionados na análise foram classificados como moderados. A Figura 5.10 revela que um dia específico (9 de março de 2019) possui um dos indicadores (*i.e.*, *number of fronts*, Fr) em classificação distinta (*i.e.*, dia muito instável). Entretanto, este dia foi classificado com base nos valores padronizados calculados para os outros quatro indicadores, que apresentaram valores maiores que  $-0,675$  e menores que  $+0,675$ . A análise de histogramas, discutida na metodologia e que compreendeu inspeção por varredura móvel da série de dados de cada dia previamente identificado como moderado, permitiu a distinção de tais tipos de dias, em intermitente (9 de março e 17 de dezembro de 2019), flutuante (1 de fevereiro e 4 de março

de 2019) e espinhos (9 de maio e 9 de dezembro de 2019). Portanto, a análise realizada neste trabalho permitiu a seleção de dois dias aleatórios, característicos de cada tipo de variabilidade.

As condições solarimétricas e meteorológicas monitoradas para cada um dos dias selecionados foram então utilizadas para a simulação da corrente gerada pelo módulo fotovoltaico especificado, conforme descrição na metodologia. Em seguida, as correntes geradas foram normalizadas com relação à série de dados obtidos para os 10 dias selecionados. Para simular uma corrente média de  $550\text{Am}^{-2}$ , típica do processo industrial de eletrorrecuperação de zinco, de acordo com a área do catodos disponível para deposição, a corrente média ideal para o processo é de  $0,81\text{A}$ , os valores normalizados foram multiplicados pelo fator de ajuste (2,723), que consiste na razão entre a corrente média ideal ( $0,81\text{A}$ ) e a média da corrente normalizada ( $0,2974\text{A}$ ) dos 10 dias selecionados.

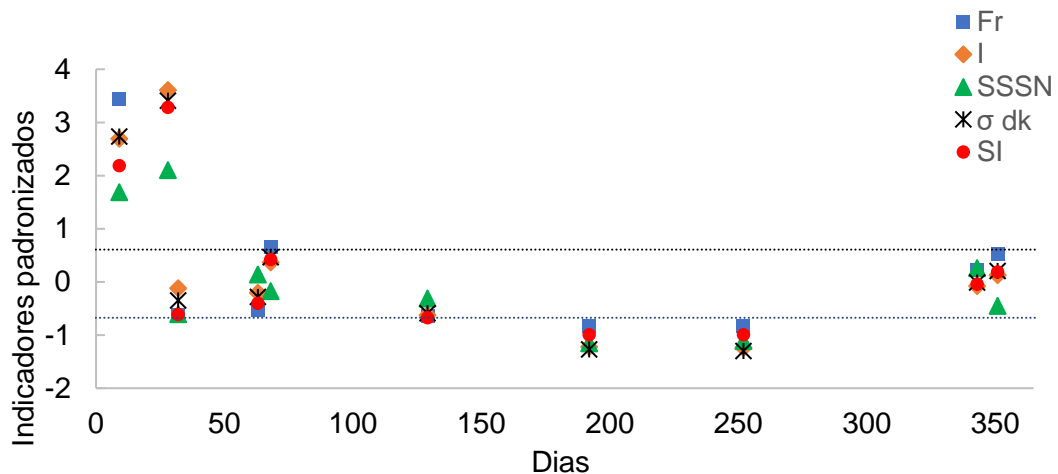


Figura 5.11. Classificação dos dias selecionados de 2019 de acordo com os indicadores padronizados. Os valores limite para dias estáveis (-0,675) e altamente instáveis (+0,675) são indicados com linhas tracejadas. Legenda: Fr (número de frentes), I (distribuição acumulada e integrada), SSSN (número de estabilidade de brilho solar),  $\sigma dk$  (desvio padrão dos incrementos de índice de claridade), e SI (índice de estabilidade).

Os valores obtidos com essa operação, denominados de corrente projetada, são apresentados nas Figuras 5.12 a 5.21, que retratam (i) a variação de corrente projetada (em Amperes) em função do tempo (em segundos) para um período de geração igual a 12 horas, e (ii) imagens de alta resolução do céu ao longo do período em que a medição da irradiância e parâmetros meteorológicos foi realizada. De maneira geral, observam-se perfis distintos de variação da corrente projetada, de acordo com a variabilidade solarimétrica e instabilidade meteorológica características de cada dia selecionado. Mais especificamente, as Figura 5.12



e 5.13 apresentam os perfis simulados para os dois dias estáveis, ambos caracterizados por céu claro. Esses perfis de variação da corrente elétrica para o tipo estável se assemelham a uma curva normal, com pico de intensidade bem definido em torno de 6 horas de simulação, o que corresponde a condição registrada em torno de meio dia. Por outro lado, perfis obtidos para os demais tipos de variabilidade e instabilidade apresentam oscilações contínuas, com picos e vales bem definidos ao longo do dia de medição, o que está associado à presença de nuvens, de diferentes características, na atmosfera, conforme registrado pelas imagens.

Nas Figuras 5.14 e 5.15, que mostram os perfis simulados para os dias muito instáveis, observa-se variações abruptas na intensidade da corrente simulada, o que pode ser explicado pela movimentação de nuvens com diferentes velocidades, densidades e estruturas. Para o dia 9 de janeiro, por exemplo, um céu nublado foi registrado entre a segunda e quarta horas de medição, assim causando um bloqueio significativo da irradiância e, como consequência, baixa geração de corrente elétrica. As Figuras 5.16 e 5.17 apresenta os perfis simulados para os dois dias moderados-flutuantes. Variações de baixa e de alta frequência e, principalmente, de alta amplitude na intensidade da corrente projetada sugerem a movimentação de nuvens com diferentes velocidades e densidades na atmosfera. As variações de alta frequência e baixa amplitude registradas para o dia 1 de fevereiro podem estar associadas com a presença de nuvens “fragmentadas” e translúcidas na atmosfera. As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os perfis simulados para os dois dias moderados-espinhos. Nuvens de alta densidade, que bloqueiam parte da irradiância solar, foram observadas na atmosfera, assim explicando as variações de alta amplitude na intensidade da corrente simulada. Por fim, as Figuras 5.20 e 5.21 apresenta os perfis simulados para os dois dias moderados-intermitentes. Pode ser assumido que o céu se encontrava predominantemente claro para ambos os dias, mas algumas variações abruptas na irradiância foram registradas, isto explicado pela movimentação de nuvens dispersas e opacas na atmosfera.

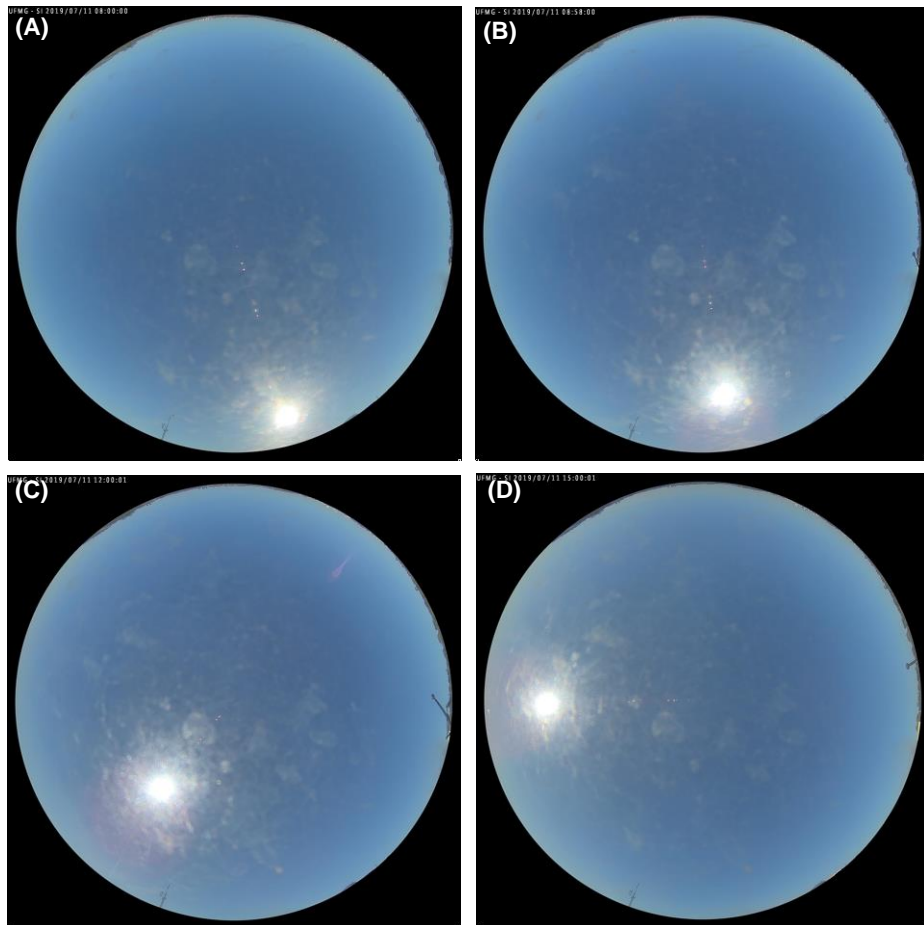
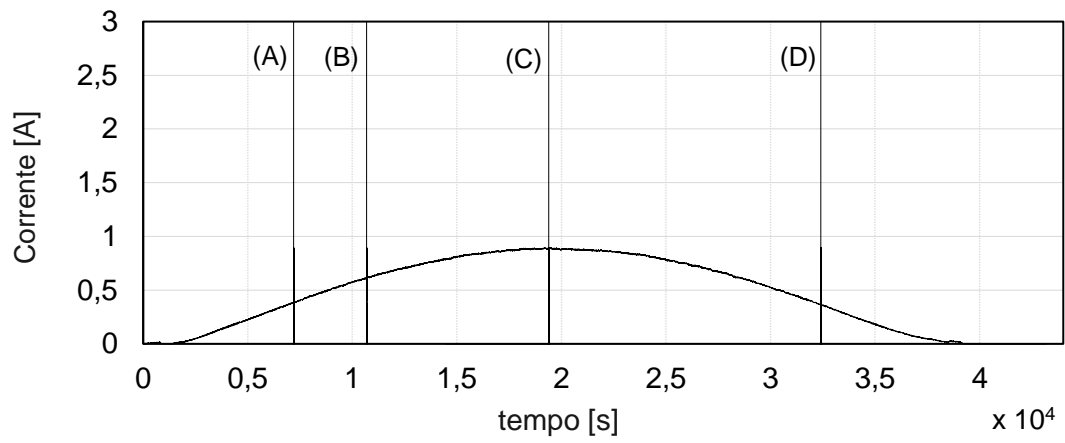


Figura 5.12. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia estável: referente ao dia 11/07/2019.

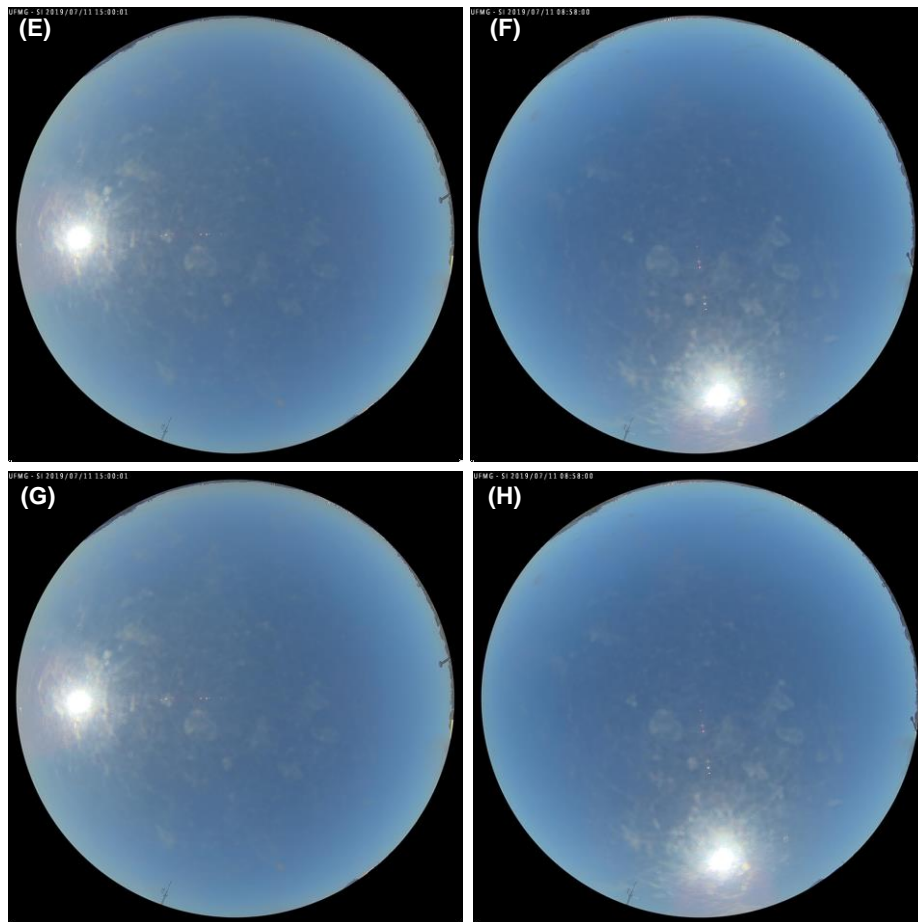
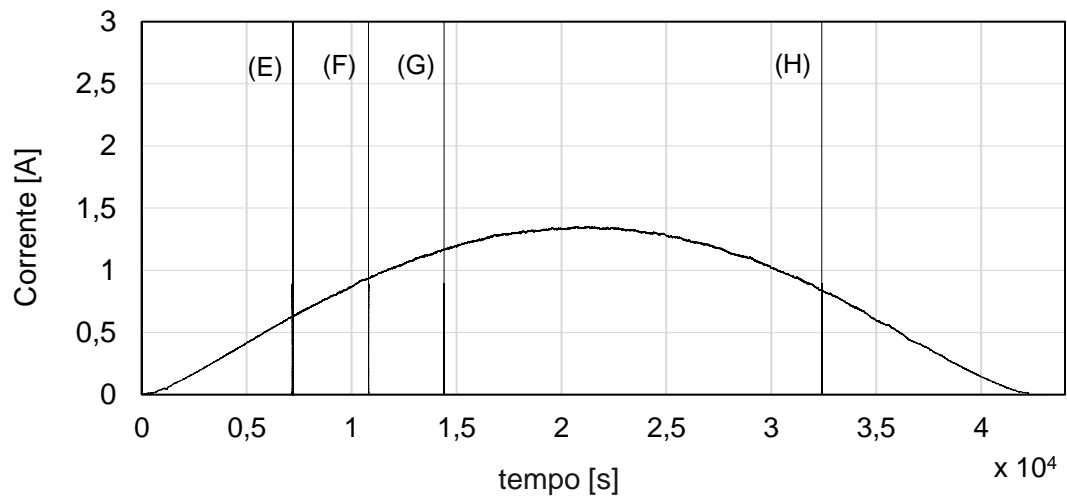


Figura 5.13. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia estável: referente ao dia 09/09/2019.

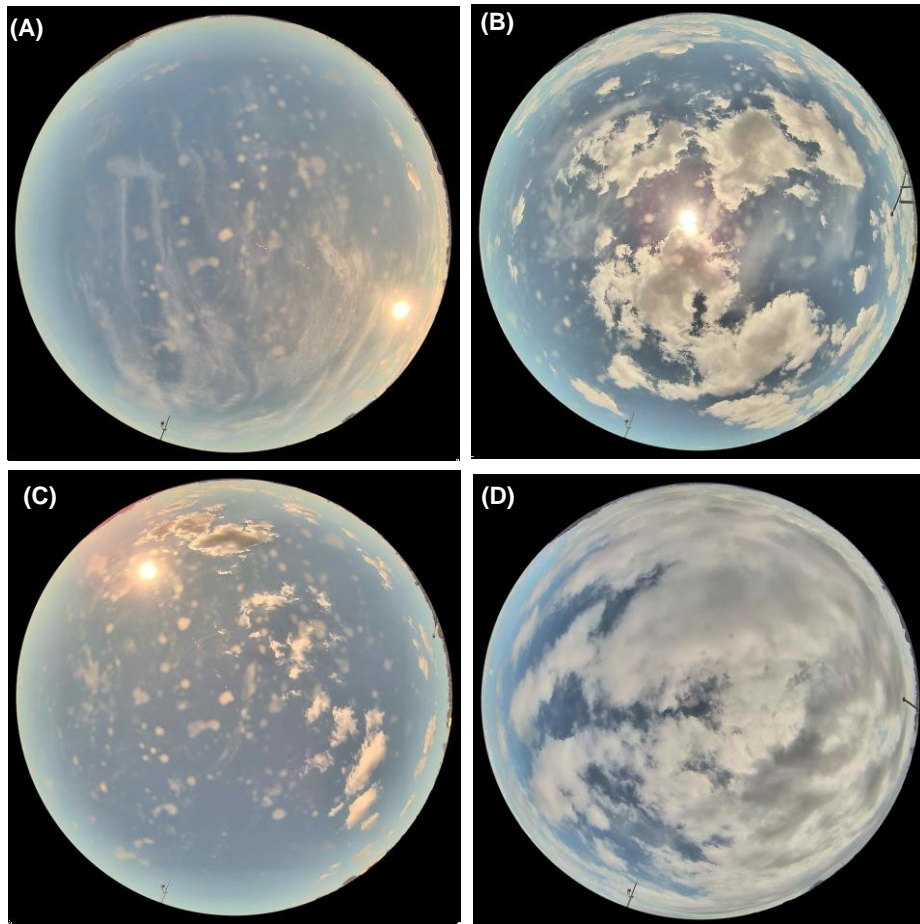
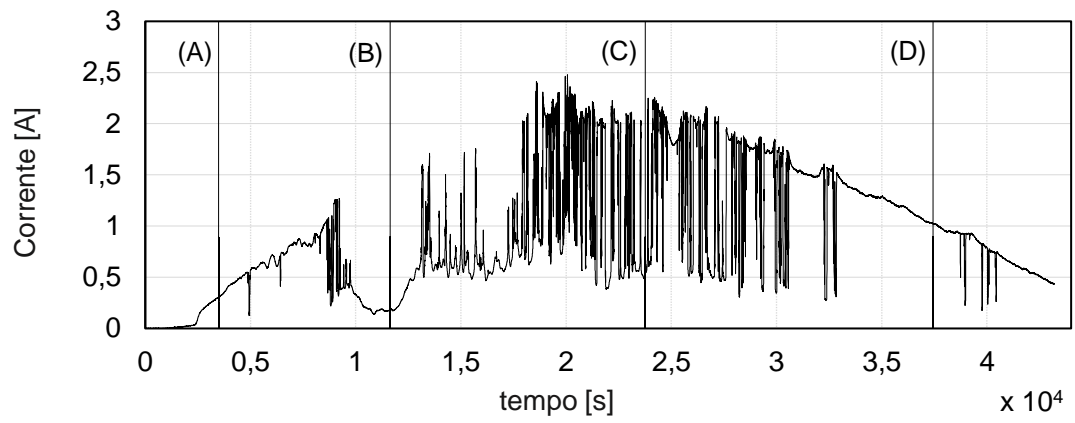


Figura 5.14. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia muito instável: referente ao dia 09/01/2019.

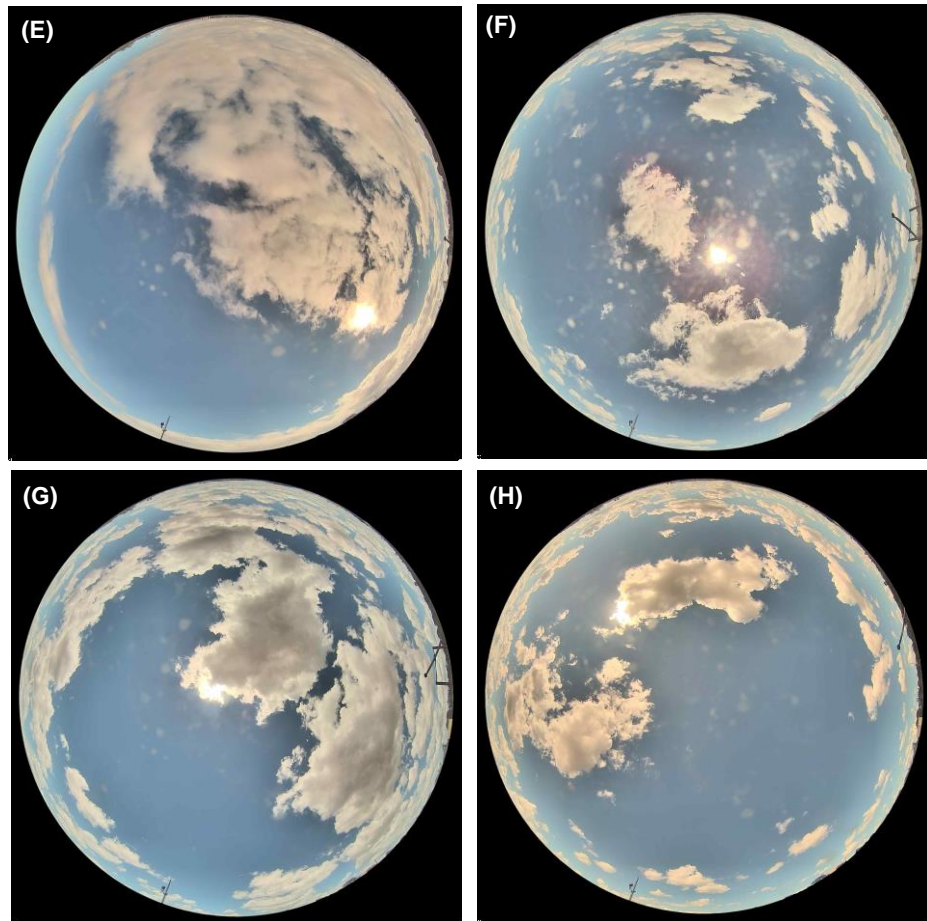
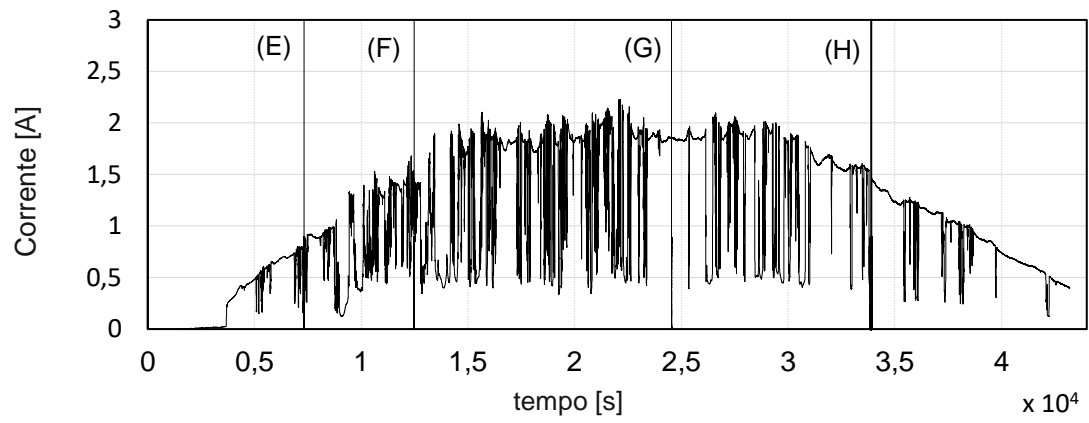


Figura 5.15. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia muito instável: referente ao dia 28/01/2019.

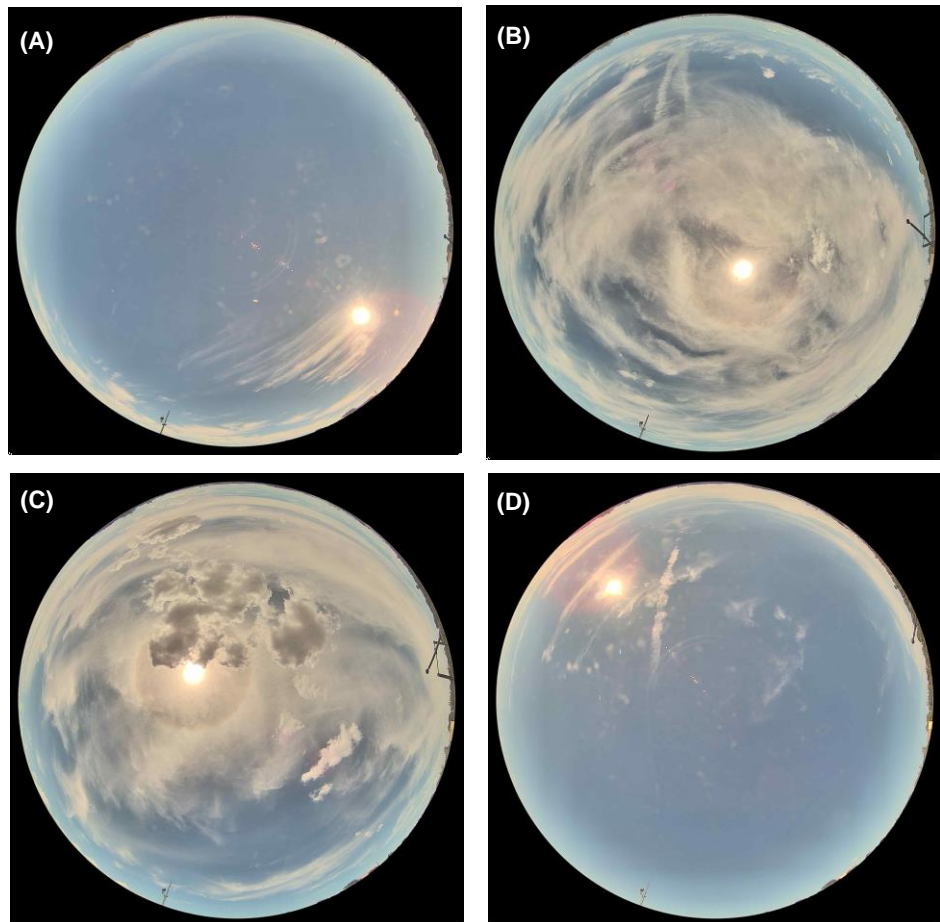
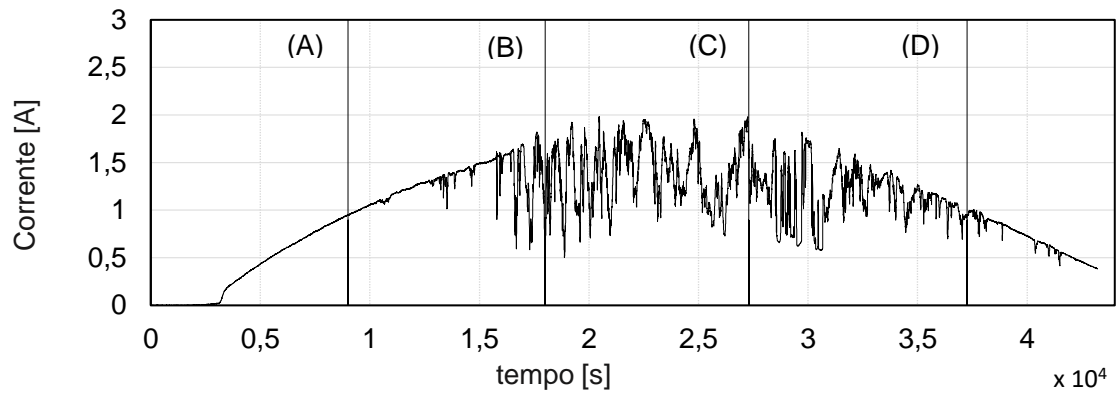


Figura 5.16. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de flutuação: referente ao dia 01/02/2019.

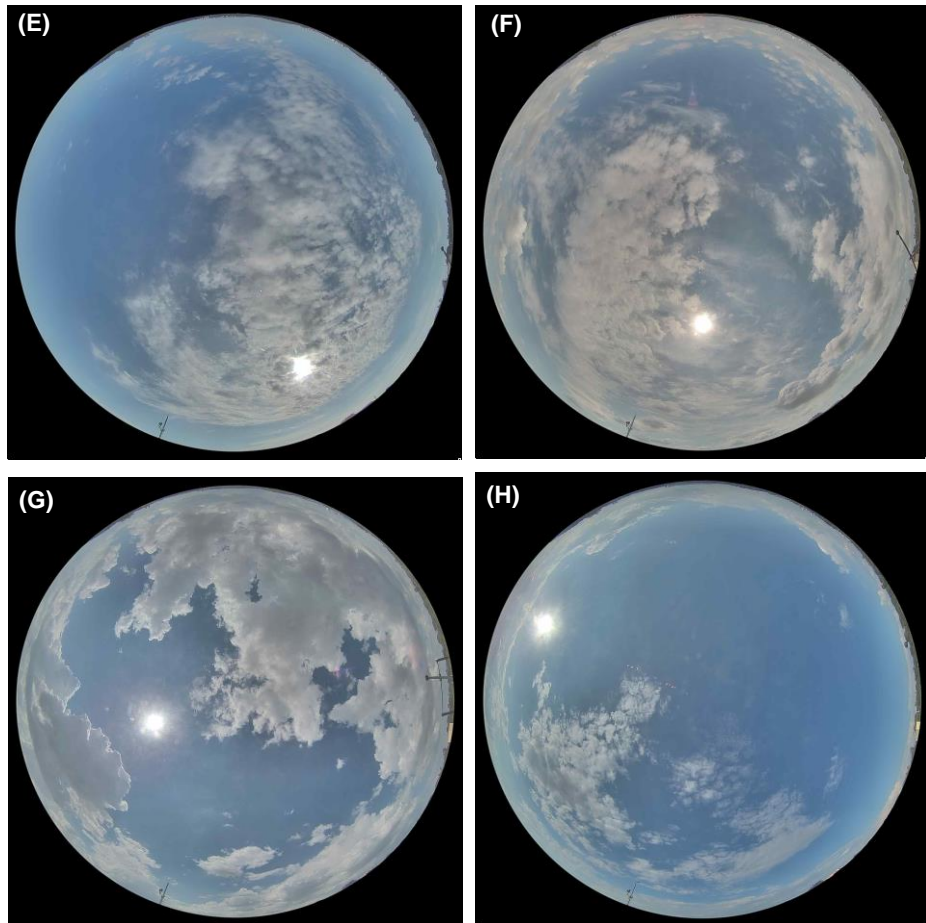
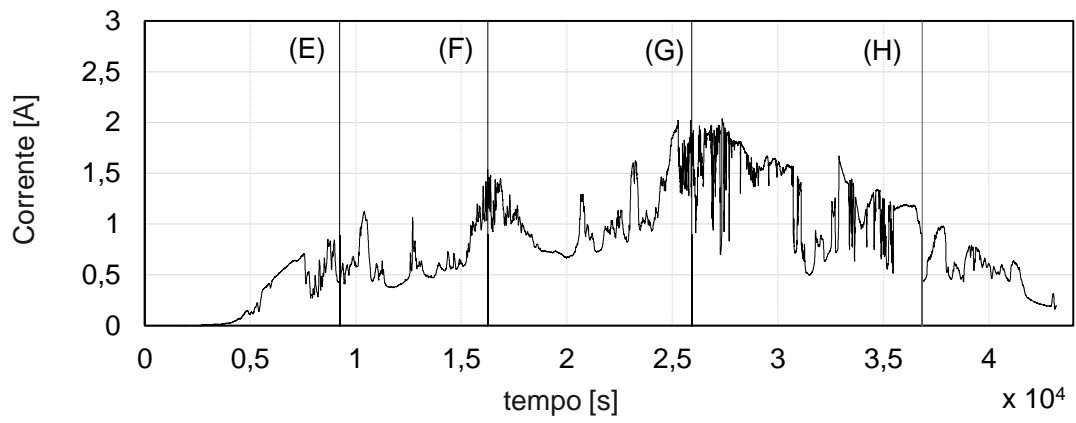


Figura 5.17. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de flutuação: referente ao dia 04/03/2019.

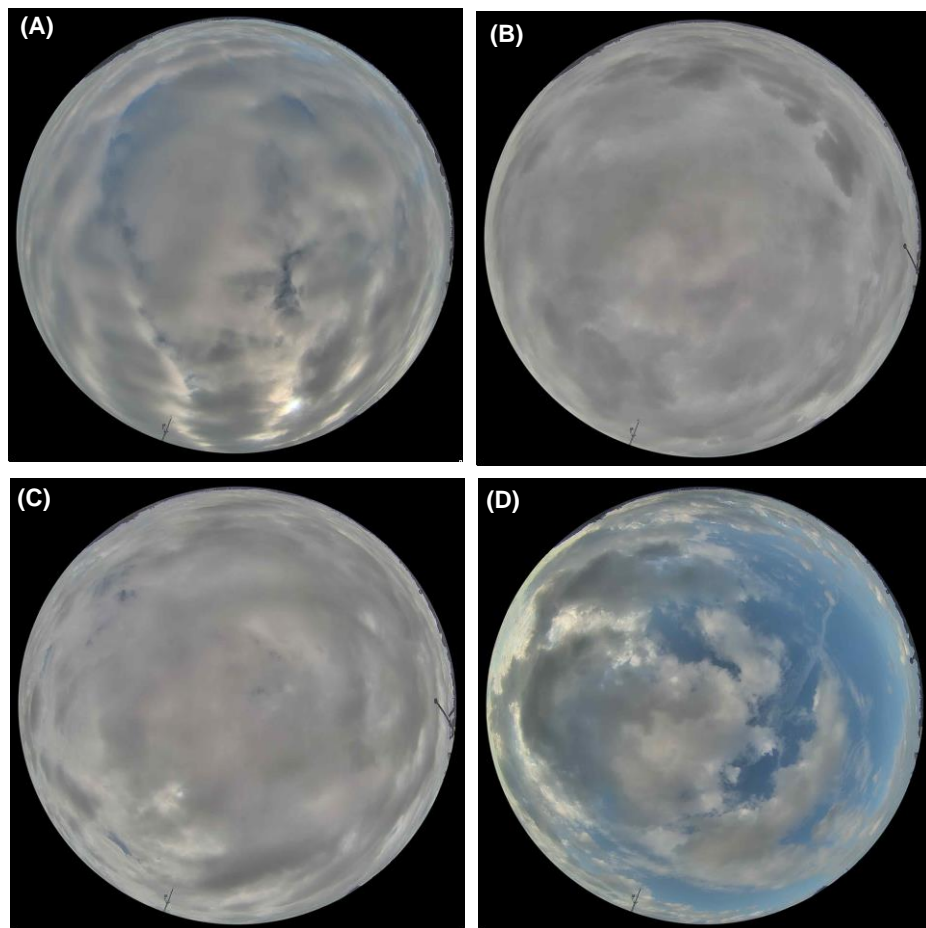
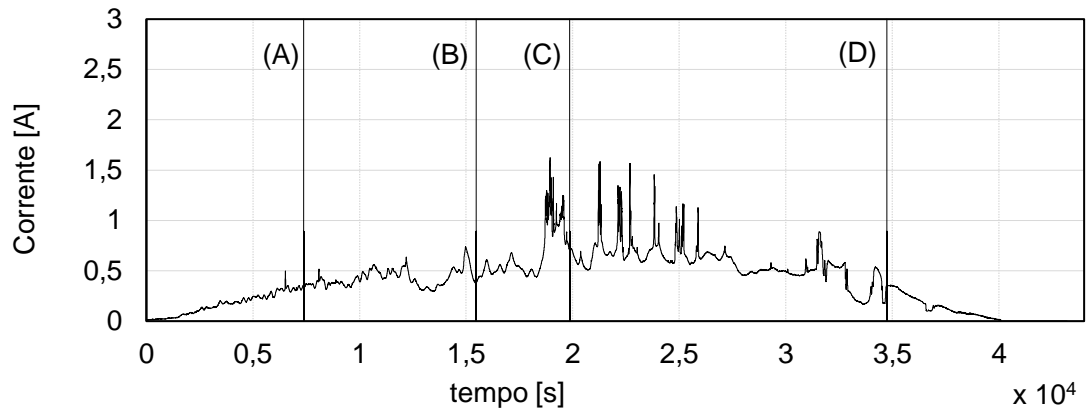


Figura 5.18. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de espinho: referente ao dia 09/05/2019.



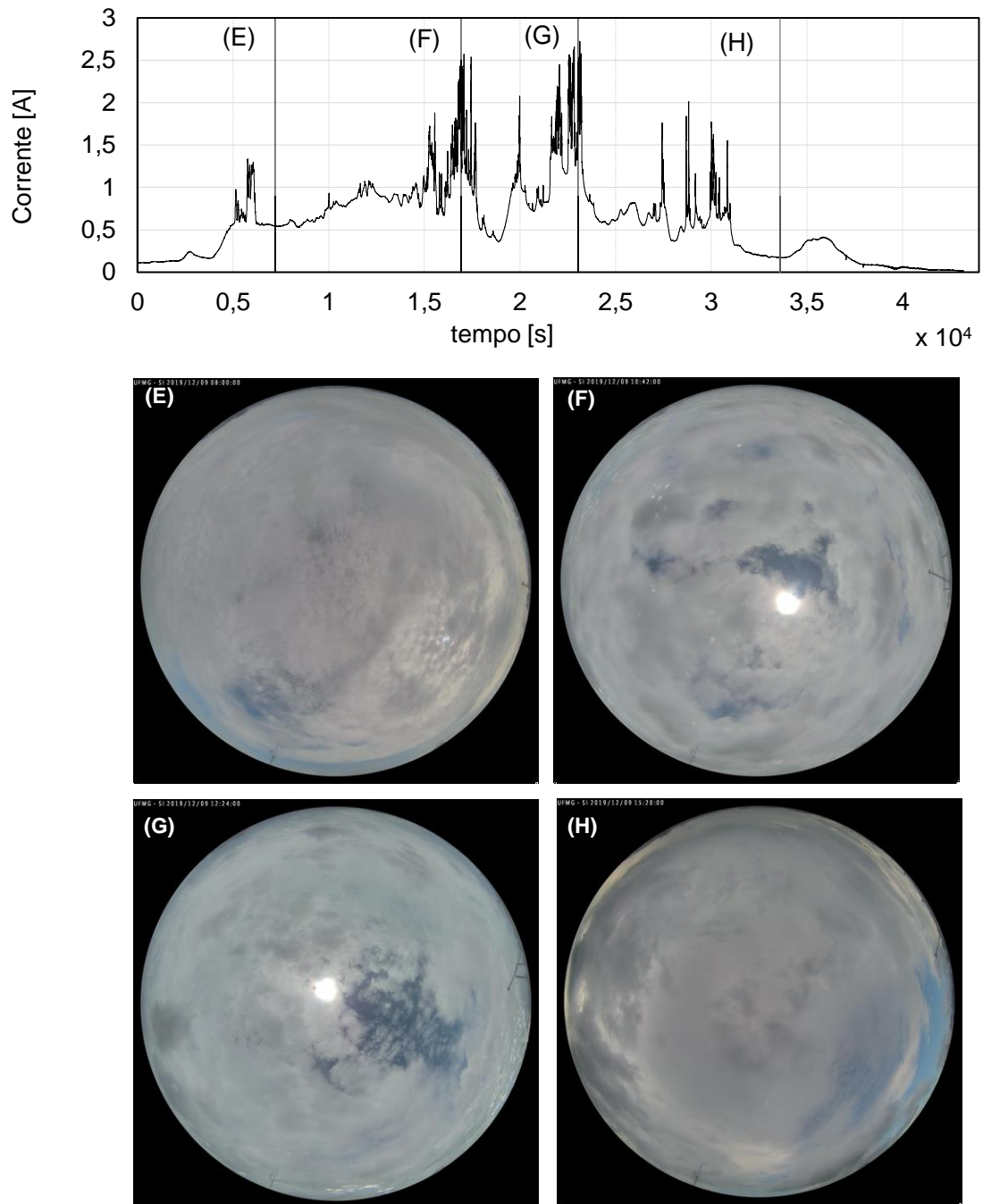


Figura 5.19. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de espinho: referente ao dia 09/12/2019.

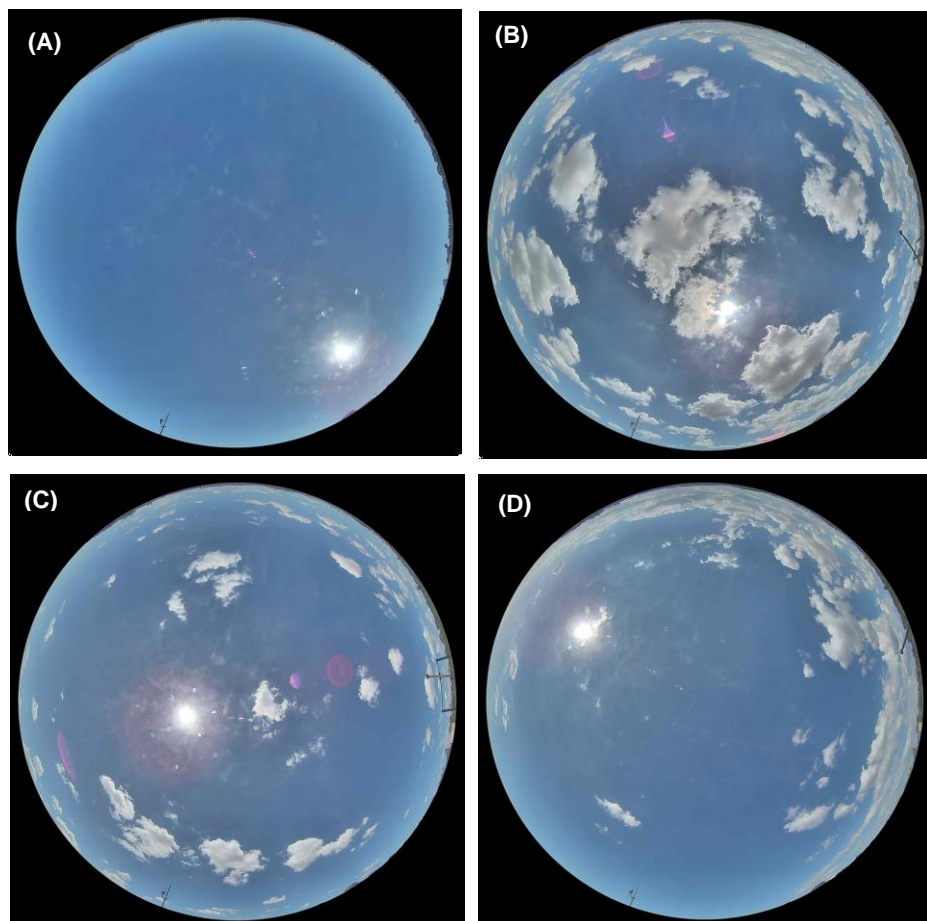
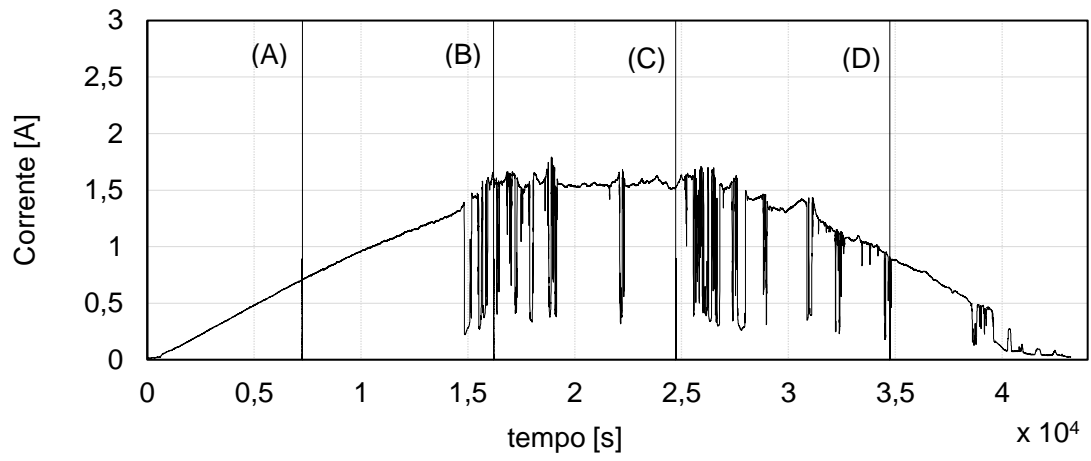


Figura 5.20. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de intermitência: referente ao dia 09/03/2019.

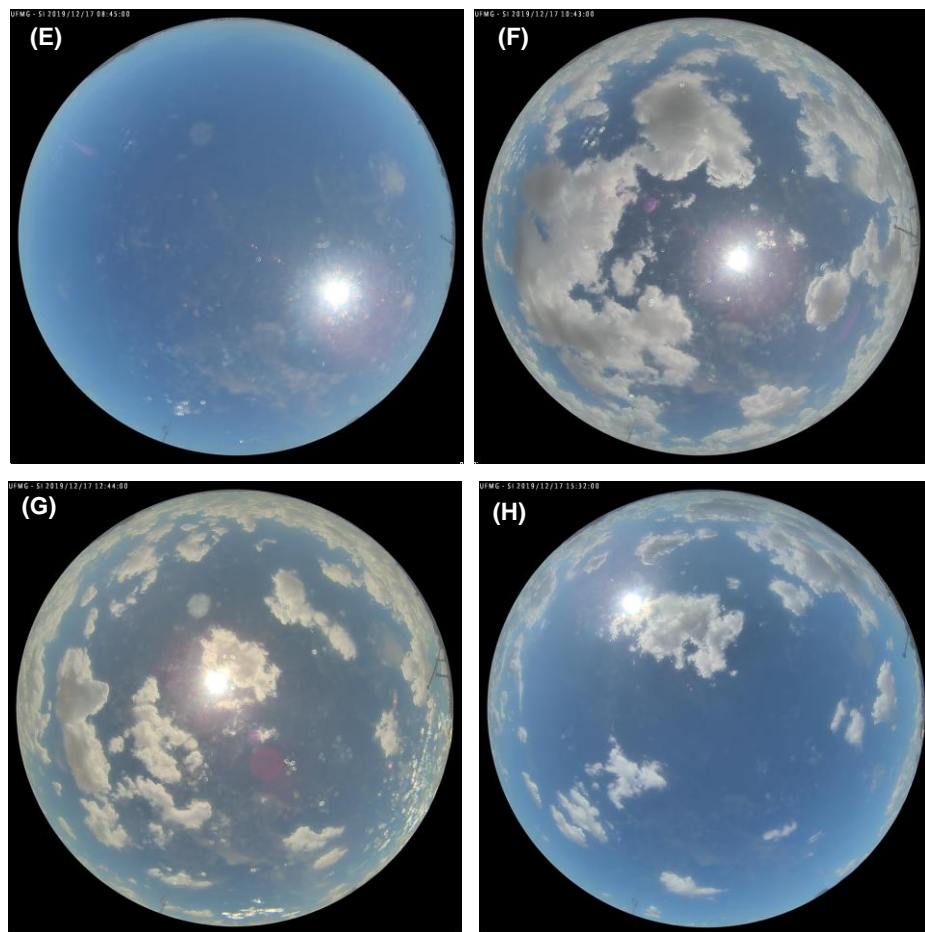
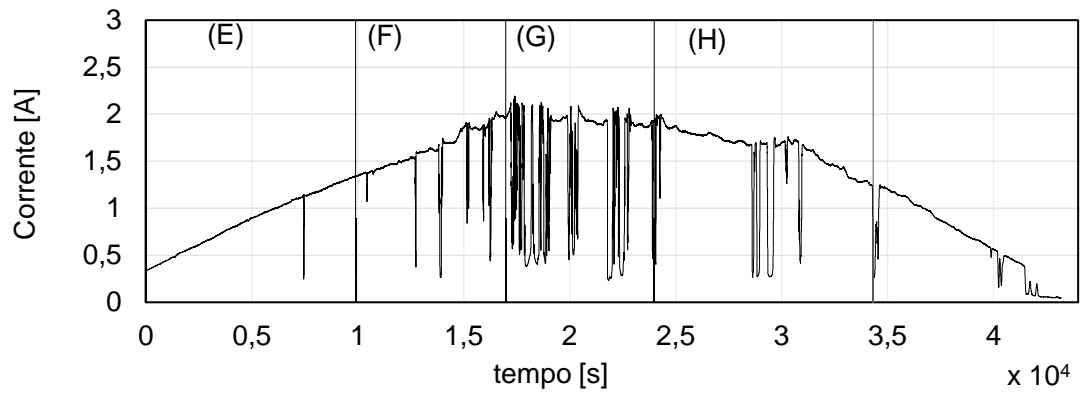


Figura 5.21. Variação de intensidade da corrente elétrica projetada no dia de intermitência: referente ao dia 17/12/2019.

As Figuras 5.22 a 5.26 apresentam o perfil de variação da densidade de corrente obtida para cada uma das condições simuladas, variável a ser aplicada na célula de eletrorecuperação

de zinco. Observam-se perfis distintos de variação, de acordo com a variabilidade e a instabilidade características da corrente elétrica projetada para cada dia selecionado, conforme Figuras 5.12 a 5.21. A Tabela V.5 apresenta as densidades de corrente elétrica média e máxima calculadas a partir da corrente elétrica simulada, para cada dia selecionado no presente estudo. De maneira geral, observa-se que o maior valor médio foi obtido para a classificação intermitência ( $809\text{Am}^{-2}$ ), sendo o menor valor médio para a classificação espinhos ( $261\text{Am}^{-2}$ ). Pode-se notar ainda que densidades máximas da ordem de  $1651\text{Am}^{-2}$  e  $1816\text{Am}^{-2}$  foram aplicadas, em algum instante ao longo dos ensaios específicos, na célula de eletrorecuperação. Essas condições demonstram os diferentes níveis de densidade aplicados, cujos efeitos tanto na eficiência de corrente do processo quanto na qualidade do depósito eram desconhecidos. Tais efeitos serão melhor discutidos nas próximas seções.

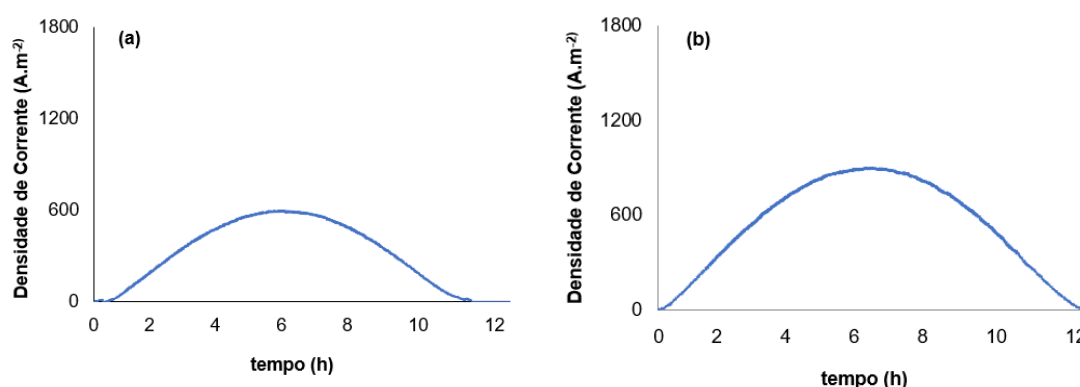


Figura 5.22. Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação nas das condições simuladas: (a) dia estável 11/07/2019, (b) dia estável 09/09/2019.

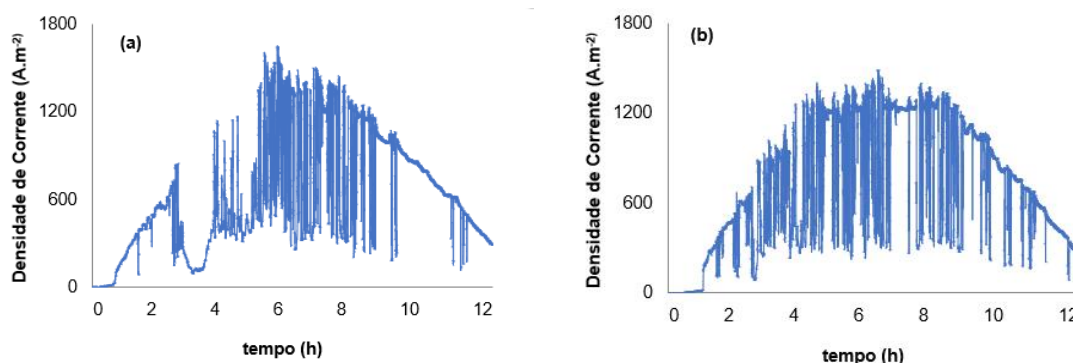


Figura 5.23. Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação nas das condições simuladas: (a) dia instável 09/01/2019, (b) dia instável 28/01/2019.

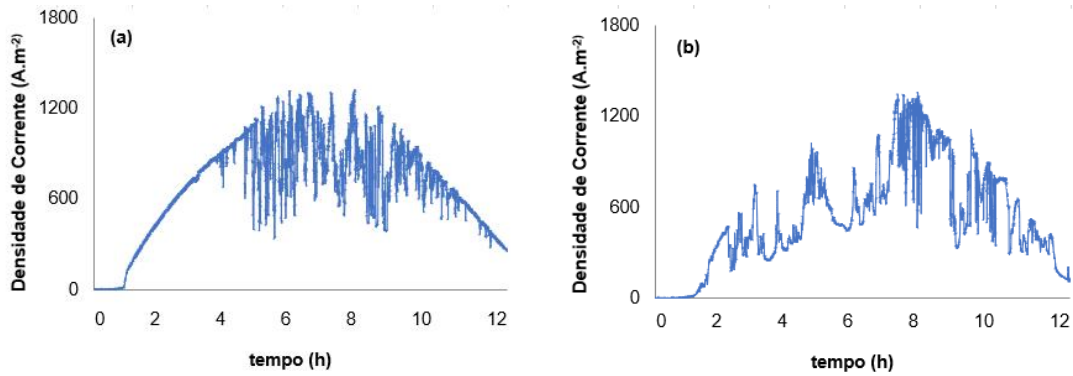


Figura 5.24. Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação nas das condições simuladas: (a) dia flutuação 01/02/2019; e (b) dia flutuação 04/03/2019.

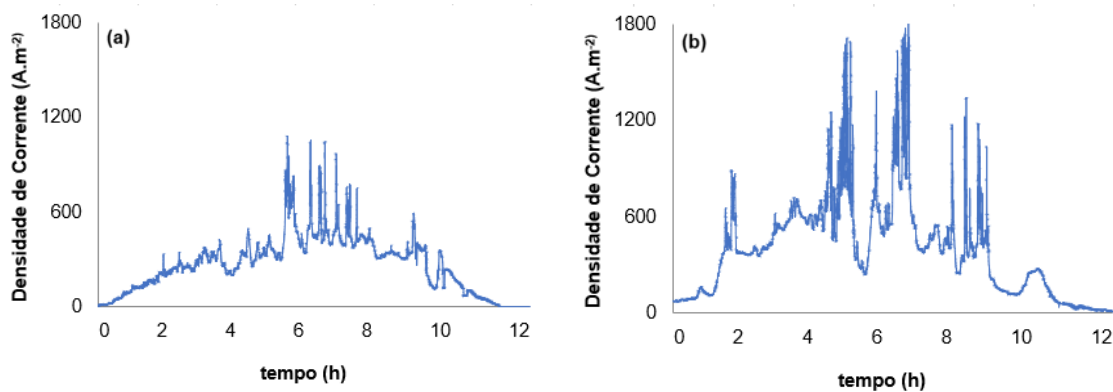


Figura 5.25. Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação nas das condições simuladas: (a) dia espinho 09/05/2019; e (b) dia espinho 09/12/2019.

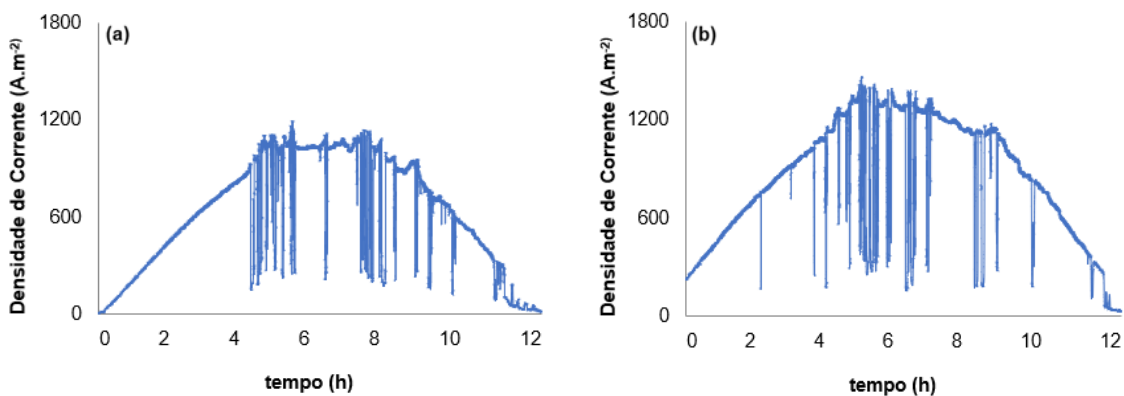


Figura 5.26. Variação da densidade de corrente aplicada na célula de eletrorecuperação nas das condições simuladas: (a) dia intermitência 09/03/2019; e (b) dia intermitência 17/12/2019.

Tabela V.4. Densidades de corrente elétrica média e máxima calculadas a partir da corrente elétrica simulada, para cada dia selecionado.

<b>Dia</b>	<b>Classificação</b>	<b>Média (Am<sup>-2</sup>)</b>	<b>Máxima (Am<sup>-2</sup>)</b>
11/07/2019	Estável	307	595
09/09/2019	Estável	531	902
09/01/2019	Instável	605	1651
28/01/2019	Instável	697	1486
09/03/2019	Intermitência	603	1195
17/12/2019	Intermitência	809	1460
01/02/2019	Flutuação	674	1322
04/03/2019	Flutuação	529	1357
09/05/2019	Espinho	261	1081
09/12/2019	Espinho	385	1816

### 5.2.2. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada nos parâmetros de controle do processo

#### Eficiência de corrente

Para avaliar os efeitos da densidade de corrente (variável) e concentração de íons Mg<sup>2+</sup> no eletrólito, tanto individuais como combinados, sobre os parâmetros de controle do processo de eletrorrecuperação de zinco, um total de 10 ensaios foram inicialmente realizados (Tabela IV.8, 2º bloco experimental). Nesses 10 ensaios, a solução preparada (*i.e.*, concentração de íons Mg<sup>2+</sup> igual a 1gL<sup>-1</sup>) foi utilizada. Em seguida, três ensaios adicionais utilizando a solução preparada com adição de 15gL<sup>-1</sup> de íons Mg<sup>2+</sup> foram realizados nas condições estável, instável e intermediária, neste caso para aquela que representa a maior ocorrência entre os tipos intermediária registrados no ano de 2019. Todos os ensaios de eletrorrecuperação foram realizados por um período de 12 horas, correspondendo ao período de irradiação solar.

A Tabela V.5 apresenta os resultados obtidos para a eficiência de corrente (EC) utilizando a solução preparada (*i.e.*, concentração de íons Mg<sup>2+</sup> igual a 1gL<sup>-1</sup>). É possível observar que mesmo para uma faixa ampla de densidade de corrente (261–809Am<sup>-2</sup>) não há uma diferença significativa entre os valores de EC calculados, como descrito na literatura (Scott *et al.*, 1988). Os valores obtidos via aplicação da densidade de corrente variável também estão contidos na

faixa reportada para operações industriais (Moats *et al.*, 2008). Verifica-se que uma maior eficiência de corrente (92,05%) foi obtida para dia classificado como estável, no qual uma densidade de corrente média de  $531\text{Am}^{-2}$  foi aplicada na célula, enquanto a menor eficiência (90,02%) foi determinada para dia intermitente, no qual densidade de corrente média igual a  $809\text{Am}^{-2}$  foi aplicada. Em outro dia em que alta densidade de corrente foi aplicada ( $674\text{Am}^{-2}$ , dia tipo flutuação), a segunda menor eficiência de corrente (90,03%) foi calculada. Tais resultados podem ser explicados pelo aumento da taxa de evolução de gás hidrogênio com o aumento da densidade de corrente, o que é bem estabelecido. Isto normalmente implica na formação de depósitos mais porosos, o que será confirmado adiante neste trabalho.

A eficiência determinada para os ensaios com corrente simulada (2º bloco de experimentos) apresentou resultados ligeiramente menores que aqueles obtidos para a corrente fixada, fato que pode estar associado aos intervalos de tempo em que uma DC muito baixa foi aplicada à célula (o que corresponde aos momentos inicial e final dos ensaios, conforme figuras 5.15 a 5.19) e a maior taxa de evolução de hidrogênio, uma vez que altas DC favorecem essa reação competitiva (Scott *et al.*, 1988).

Tabela V.5. Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável e solução contendo  $1\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio.

<b>Dia</b>	<b>Classificação</b>	<b>DC média (<math>\text{Am}^{-2}</math>)</b>	<b>EC (%)</b>
11/07/2019	Estável	307	91,17
09/09/2019	Estável	531	92,05
09/01/2019	Instável	605	91,07
28/01/2019	Instável	697	91,55
09/03/2019	Intermitência	603	90,25
17/12/2019	Intermitência	809	90,02
01/02/2019	Flutuação	674	90,03
04/03/2019	Flutuação	529	90,45
09/05/2019	Espinho	261	90,24
09/12/2019	Espinho	385	91,15

A Tabela V.6 apresenta o efeito combinado da densidade de corrente (altamente variável) e da concentração do contaminante sobre a eficiência de corrente do processo. É possível observar a diminuição da eficiência de corrente quando a concentração de íons  $\text{Mg}^{2+}$  foi

elevada de  $1\text{gL}^{-1}$  para  $15\text{gL}^{-1}$ , como também reportado para as densidades de corrente constantes (Tab. V.1). Na condição estável (densidade de corrente média =  $531\text{Am}^{-2}$ , Tabela V.5), a eficiência de corrente foi reduzida levemente de 92,05% (Tab. V.6) para 91,32%. Na condição instável (densidade de corrente média =  $697\text{Am}^{-2}$ , Tabela V.4), a eficiência foi significativamente reduzida de 91,55% (Tab. V.6) para 89,59%, diminuição esta da ordem de 2 unidades percentuais. Na condição intermitente (densidade de corrente média =  $631\text{Am}^{-2}$ , Tabela V.5), a eficiência de corrente foi reduzida de 90,25% (Tab. V.6) para 89,00%.

Tabela V.6. Eficiência de corrente (EC) obtida nos ensaios de eletrorrecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável e solução contendo  $15\text{gL}^{-1}$  de íons magnésio.

Dia	Classificação	DC média ( $\text{Am}^{-2}$ )	EC (%)
09/09/2019	Estável	531	91,32
28/01/2019	Instável	697	89,59
09/03/2019	Intermitência	603	89,00

### Tensão da célula e consumo específico de energia

A Tabela V.7 apresenta os resultados obtidos para o consumo específico de energia (CEE). Os valores de CEE calculados para os ensaios com corrente altamente variável são maiores que aqueles calculados para os ensaios com corrente fixada, de acordo com o aumento da DC média aplicada. Seguindo esta tendência, o maior consumo de energia seria esperado aplicando-se  $809\text{Am}^{-2}$  na célula eletrolítica, que representa o maior valor médio de densidade de corrente. Isso poderia ser explicado pelos níveis relativamente mais elevados de DC e pelos valores relativamente menores de CE. Todavia, os valores de SEC calculados aplicando-se densidade de corrente altamente variável são comparáveis aos valores reportados pelas operações industriais ( $2814\text{--}3370\text{kWh t}^{-1}$ ) (Moats *et al.*, 2008), ou ligeiramente abaixo dessa faixa. Isso poderia estar relacionado à diminuição das quedas ôhmicas nos ensaios conduzidos em escala de laboratório, conforme discutido anteriormente.

Nos experimentos com presença de  $15\text{gL}^{-1}$  de íons  $\text{Mg}^{+2}$  no eletrólito, apresentaram aumento no CEE. Na condição estável (09/09/2019) o aumento foi de apenas 2% no CEE, já na condição instável (28/01/2019) foi de 14% e na última condição testada com incremento de íons  $\text{Mg}^{+2}$  a condição intermitente (09/03/2019) o aumento foi de 5%. De acordo com os resultados relatados por Robinson e O'Keefe (1976) e também por Guerra e Bestteti (2006)



era esperado esse aumento do CCE com aumento de  $Mg^{+2}$ , eles atribuem esse aumento a diminuição da condutividade do eletrólito.

Tabela V.7. Consumo específico de energia (CEE) obtido nos ensaios de eletrorecuperação de zinco com densidade de corrente (DC) variável.

<b>Dia</b>	<b>Classificação</b>	<b>[Mg<sup>+2</sup>] (g.L<sup>-1</sup>)</b>	<b>DC média (Am<sup>-2</sup>)</b>	<b>CEE (kWh<sup>-1</sup>)</b>
11/07/2019	Estável	1	307	2551
09/09/2019	Estável	1	531	2925
09/09/2019	Estável	15	531	2986
09/01/2019	Instável	1	605	2765
28/01/2019	Instável	1	697	2781
28/01/2019	Instável	15	697	2969
09/03/2019	Intermitência	1	603	2772
09/03/2019	Intermitência	15	809	2912
17/12/2019	Intermitência	1	809	2902
01/02/2019	Flutuação	1	674	2808
04/03/2019	Flutuação	1	529	2753
09/05/2019	Espinho	1	261	2569
09/12/2019	Espinho	1	385	2677

A Tabela V.8 apresenta a tensão média e máxima registrada na célula de eletrorecuperação de zinco em função da densidade de corrente média aplicada, de acordo com cada tipo de dia selecionado. É possível observar que a tensão média registrada em cada ensaio aumenta com o aumento da DC média, como esperado, exceto para o dia 09/09/2019 (*outlier*).

Tabela V.8. Tensão média e máxima registradas na célula de eletrorecuperação de zinco a partir da aplicação de densidade de corrente variável, para cada dia selecionado.

<b>Dia</b>	<b>Classificação</b>	<b>[Mg<sup>2+</sup>] g.L<sup>-1</sup></b>	<b>Média (V)</b>	<b>Máxima (V)</b>
11/07/2019	Estável	1	2,84	3,08
09/09/2019	Estável	1	3,28	3,78
09/09/2019	Estável	15	3,33	3,65
09/01/2019	Instável	1	3,07	3,79
28/01/2019	Instável	1	3,11	3,68
28/01/2019	Instável	15	3,25	3,87
09/03/2019	Intermitência	1	3,05	3,39
09/03/2019	Intermitência	15	3,16	3,66
17/12/2019	Intermitência	1	3,19	3,61
01/02/2019	Flutuação	1	3,08	3,40
04/03/2019	Flutuação	1	3,04	3,00
09/05/2019	Espinho	1	2,86	3,47
09/12/2019	Espinho	1	2,95	3,84

### 5.2.3. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na morfologia e microestrutura dos depósitos de zinco

#### Análise morfológica

Macroscopicamente, a morfologia dos depósitos de zinco revelou-se dependente da condição operacional, como discutido anteriormente. A Figura 5.27 apresenta fotografias típicas de depósitos produzidos em diferentes densidades de corrente média simuladas. Observa-se a produção de depósitos com superfície regular, geralmente contendo poros (associados a formação de gás hidrogênio) e formações nodulares nas bordas, efeitos estes os quais são intensificados nos maiores níveis de densidade de corrente. Tais observações são semelhantes àquelas já reportadas para os depósitos obtidos a partir da aplicação de uma densidade de corrente constante. Assim, o aumento da densidade de corrente aplicada a partir da corrente simulada também causou aumento da quantidade de poros presentes na superfície do produto e na formação de nódulos maiores, efeitos esperados. Com relação ao

efeito da concentração de íons  $Mg^{2+}$  sobre a morfologia dos depósitos de zinco, as fotografias também indicam um possível aumento da quantidade de poros presentes, efeito este melhor visualizado e discutido via análises por MEV.



(a)  $307Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



(b)  $531Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



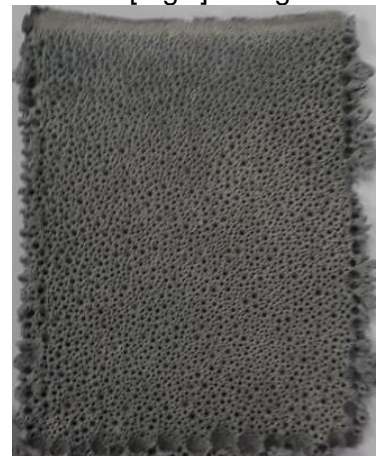
(c)  $531Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 15gL^{-1}$



(d)  $605Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



(e)  $697Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



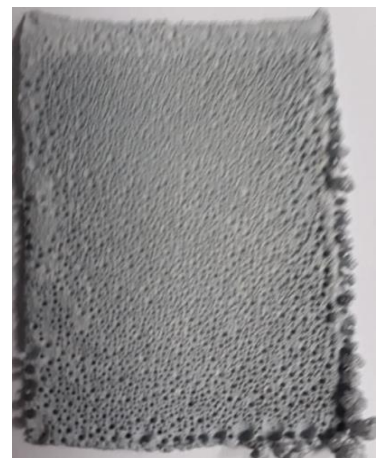
(f)  $697Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 15gL^{-1}$



(g)  $809 Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



(h)  $603Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 1gL^{-1}$



(i)  $603Am^{-2} e$   
 $[Mg^{2+}] = 15gL^{-1}$

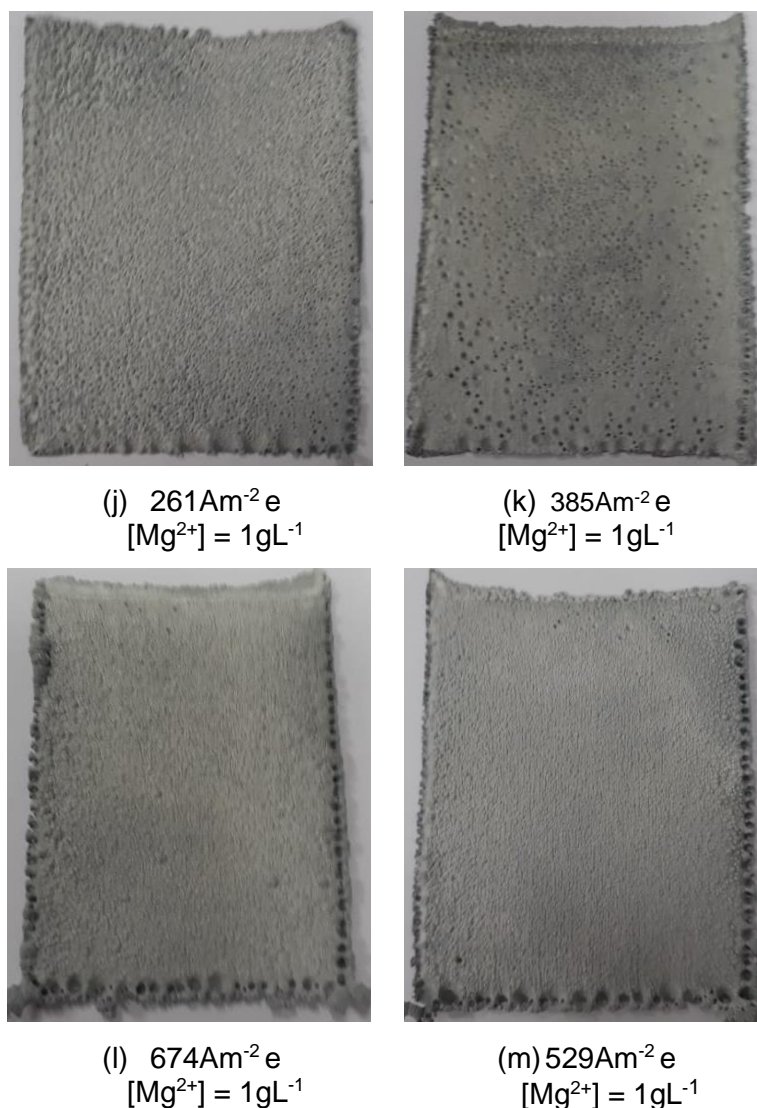
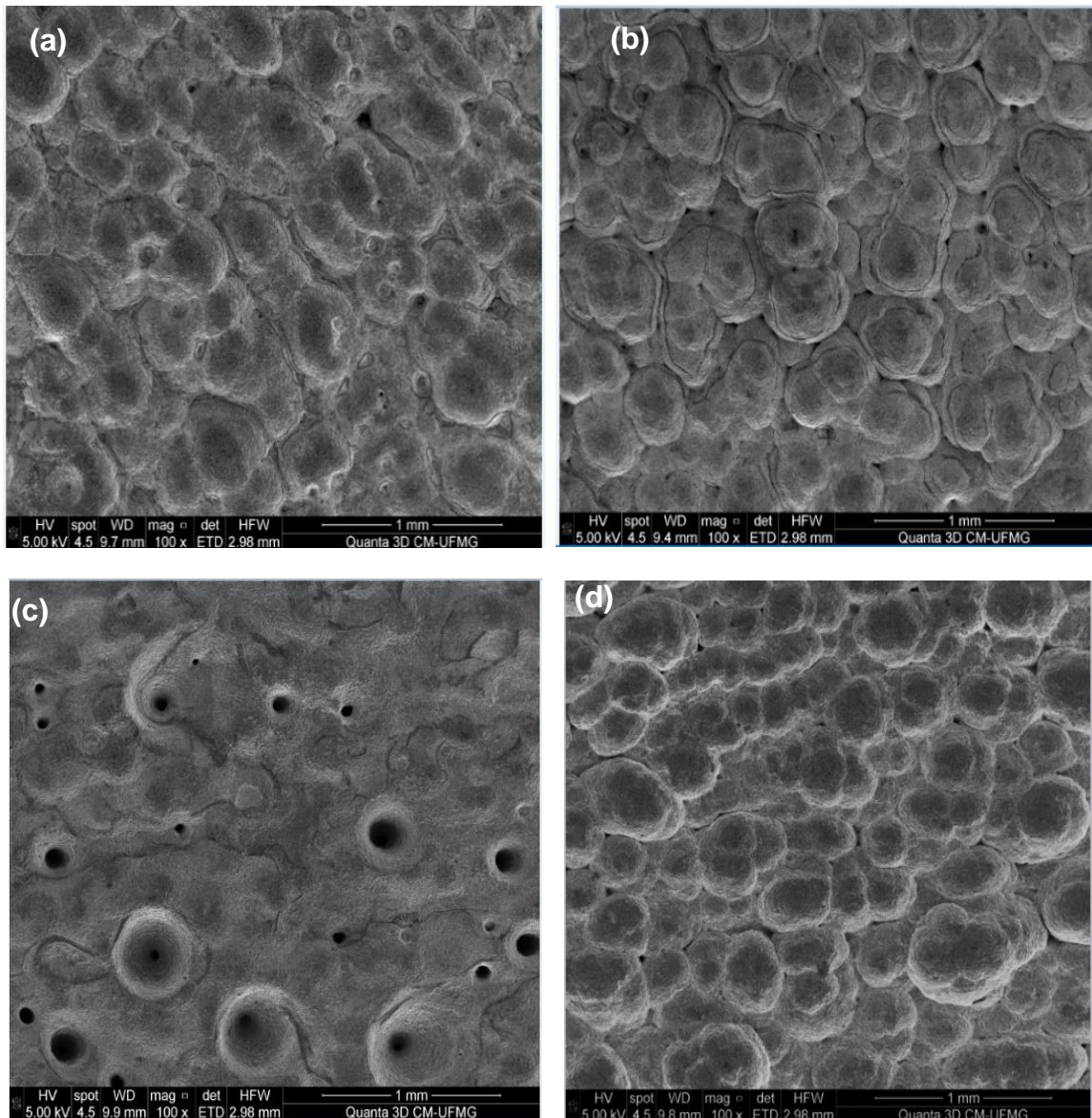


Figura 5.27. Fotografias típicas de depósitos de zinco produzidos em diferentes condições operacionais: efeito da densidade de corrente aplicada e concentração de íons magnésio no eletrólito, de acordo com cada tipo de dia selecionado. Legenda: (a) dia estável, 11/07/2019; (b) dia estável, 09/09/2019; (c) dia estável, 09/09/2019, e  $15\text{gL}^{-1}\text{Mg}^{2+}$ ; (d) dia muito instável, 09/01/2019; (e) dia muito instável, 28/01/2019; (f) dia instável, 28/01/2019, e  $15\text{gL}^{-1}\text{Mg}^{2+}$ ; (g) dia intermitência, 17/12/2019; (h) dia intermitência, 09/03/2019; (i) dia intermitência, 09/03/2019, e  $15\text{gL}^{-1}\text{Mg}^{2+}$ ; (j) dia espinho, 09/05/2019; (k) dia espinho, 09/12/2019; (l) dia flutuação, 01/02/2019; e (m) dia flutuação, 04/03/2019.

A Figura 5.28 apresenta micrografias típicas de depósitos de zinco produzidos com corrente contínua altamente variável. A análise por MEV indica que os materiais obtidos com corrente simulada a partir de dados de irradiância solar para dias classificados como estáveis, muito

instáveis, moderadamente intermitentes e moderadamente flutuantes são visivelmente mais rugosos do que aqueles produzidos com densidade de corrente constante. O aspecto nodular observado nas imagens pode estar relacionado à competição entre a nucleação bidimensional (crescimento vertical) e o crescimento lateral das camadas, o que depende da densidade de corrente aplicada (Winand, 1992). As densidades de corrente médias simuladas aplicadas à célula nesses dias foram  $531\text{Am}^{-2}$ ,  $605\text{Am}^{-2}$ ,  $809\text{Am}^{-2}$  e  $674\text{Am}^{-2}$ , respectivamente, com picos máximos da ordem de  $902\text{Am}^{-2}$ ,  $1651\text{Am}^{-2}$ ,  $1460\text{Am}^{-2}$  e  $1322\text{Am}^{-2}$ , respectivamente (Tabela V.6).



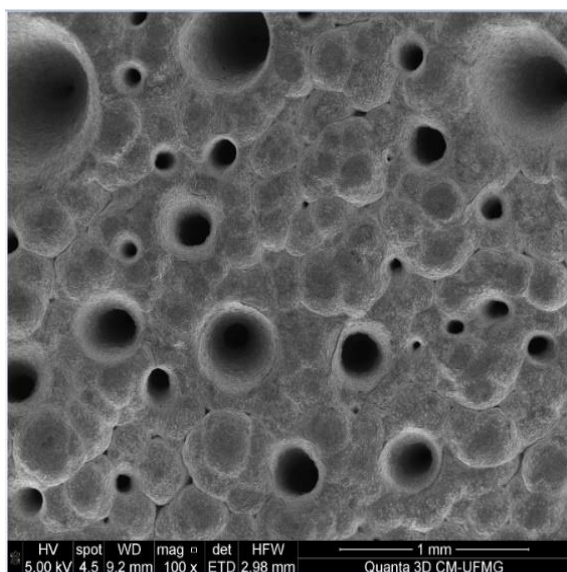


Figura 5.28. Micrografias eletrônicas típicas adquiridas de zonas centrais de depósitos de zinco produzidos com corrente contínua simulada. Legenda: (a) estável, 09/09/2019; (b) muito instável, 28/01/2019; (c) intermitente, 17/12/2019; (d) flutuação, 01/02/2019; e (e) espinhos, 09/12/2019.

A formação de nódulos foi provavelmente causada pela inibição da difusão de íons  $Zn^{2+}$  para a superfície do cátodo. Em um sobrepotencial suficientemente alto, a concentração de íons  $Zn^{2+}$  na superfície do cátodo diminui (devido à reação de redução) para efetivamente zero. Aumentos adicionais no sobrepotencial não aumentam a taxa de redução, que passa a ser controlada pelo transporte de massa. Essa taxa máxima é denominada densidade de corrente limite ( $i_L$ ). Sabe-se que quando a densidade de corrente aplicada à célula eletrolítica aumenta acima de cerca de metade de  $i_L$ , a probabilidade de formação de depósitos nodulares é alta (Free, 2013).

#### 5.2.4. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na estrutura cristalina dos depósitos de zinco

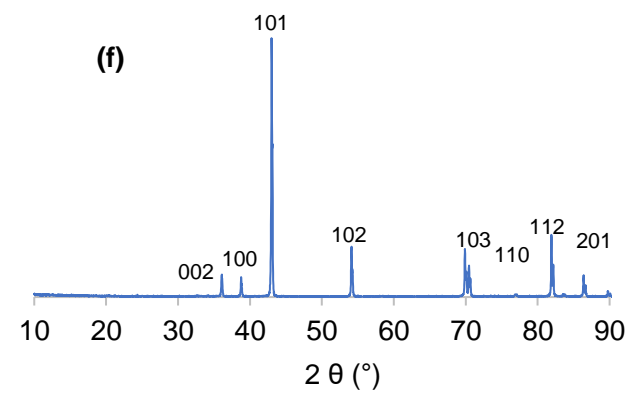
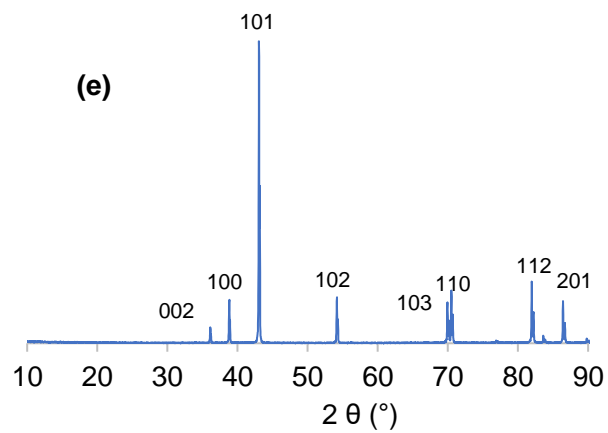
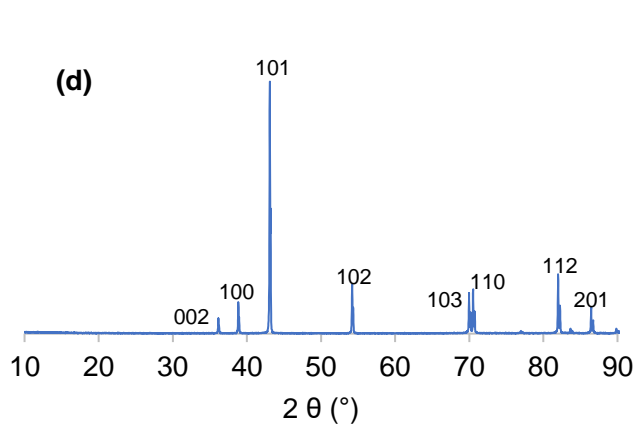
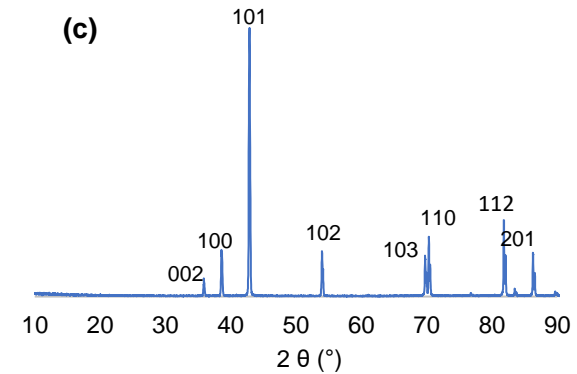
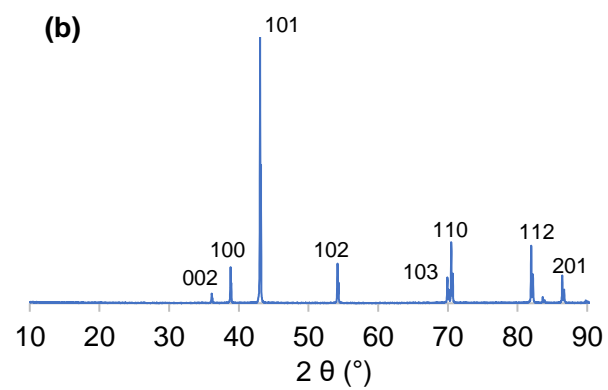
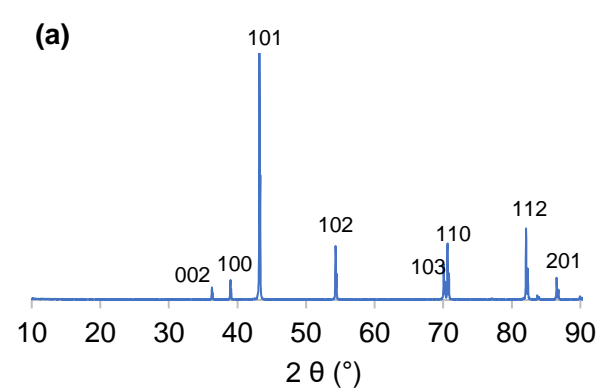
A Tabela V.9 apresenta os resultados obtidos na análise dos depósitos de zinco por DRX. Apenas seções cortadas a partir da região central dos depósitos foram analisadas. Inicialmente, deve-se destacar que apenas picos de difração para o zinco hexagonal (ICDD 04-0831) foram detectados nas análises dos depósitos. Planos cristalográficos aleatórios foram detectados, porém, todos os produtos apresentaram o plano piramidal (101) como o preferencial. Os demais planos detectados com as maiores intensidades relativas – planos (101), (112), (110), (102) e (103) – também foram detectados nas amostras obtidas a partir

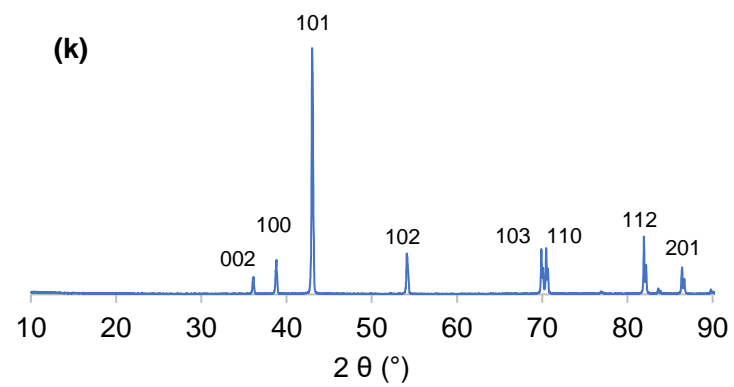
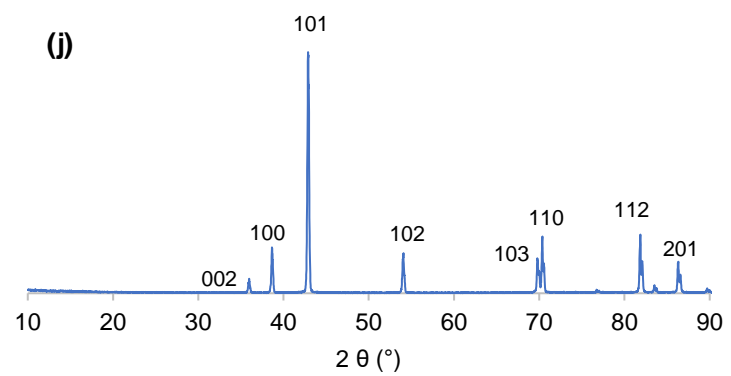
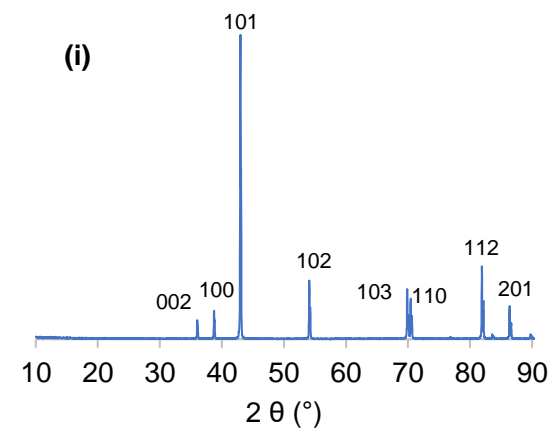
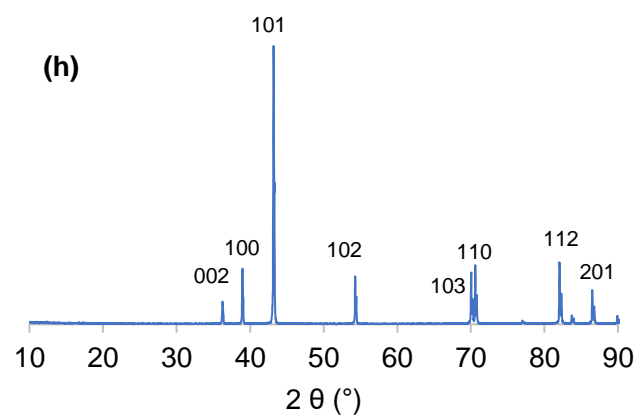
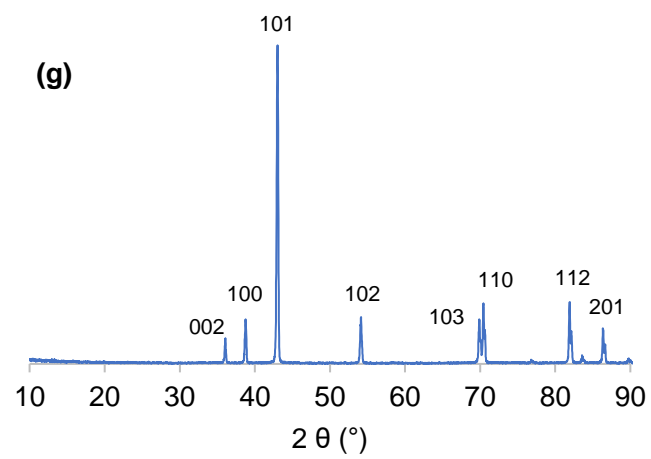
da aplicação de densidade de corrente utilizando a solução preparada e concentrada em íons  $Mg^{2+}$  (Tabela V.10). Uma fração significativamente menor de cristalitos de Zn cresceu com as orientações [100] e [002], que correspondem aos planos perpendicular e basal, respectivamente. O crescimento desses planos, o que é geralmente favorecido em alta e baixa densidade de corrente, respectivamente, pode ser observado na Tabela V.10. Observa-se que o plano (002) foi identificado em produtos obtidos a partir de correntes simuladas para a variabilidade tipo espinho (dias 09/05/2019 e 09/12/2019 com densidade de corrente média de  $261Am^{-2}$  e  $385 Am^{-2}$ ). O plano (100) foi identificado em produtos obtidos a partir de correntes simuladas para as variabilidades dos tipos flutuação (dia 01/02/2019 com densidade de corrente média de  $674Am^{-2}$ ) e intermitência (dia 17/12/2019 com DC média de  $809 Am^{-2}$ ).

Tabela V.9. Orientações preferenciais dos depósitos de zinco: efeito da densidade de corrente variável e concentração de íons magnésio no eletrólito.

<b>Dia</b>	<b>Condição Experimental</b>	<b>Orientações preferenciais – índices de Miller (h k l)</b>
11/07/2019	<b>Estável</b> 307 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (102), (103), (201)
09/09/2019	<b>Estável</b> 531 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (110), (112), (102), (100), (201)
09/09/2019	<b>Estável</b> 531 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 15gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (102), (100), (201)
09/01/2019	<b>Instável</b> 605 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (110), (103), (100)
28/01/2019	<b>Instável</b> 697 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (102), (100), (103)
28/01/2019	<b>Instável</b> 697 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 15gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (201), (110)
09/03/2019	<b>Intermitência</b> 603 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (102), (103), (100)
09/03/2019	<b>Intermitência</b> 603 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 15gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (103), (201), (110)
17/12/2019	<b>Intermitência</b> 809 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (100), (103), (102)
01/02/2019	<b>Flutuação</b> 674 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (100), (102), (103)
04/03/2019	<b>Flutuação</b> 529 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (110), (103), (102), (100)
09/05/2019	<b>Espinho</b> 261 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (103), (102), (112), (110), (002)
09/12/2019	<b>Espinho</b> 385 Am <sup>-2</sup> e [Mg <sup>+2</sup> ] = 1gL <sup>-1</sup>	(101), (112), (102), (110), (103), (002)







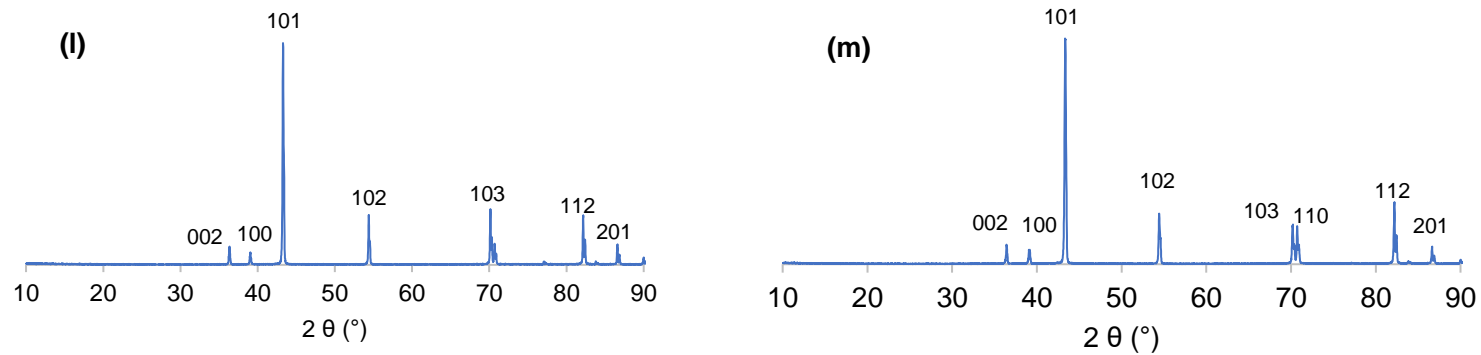
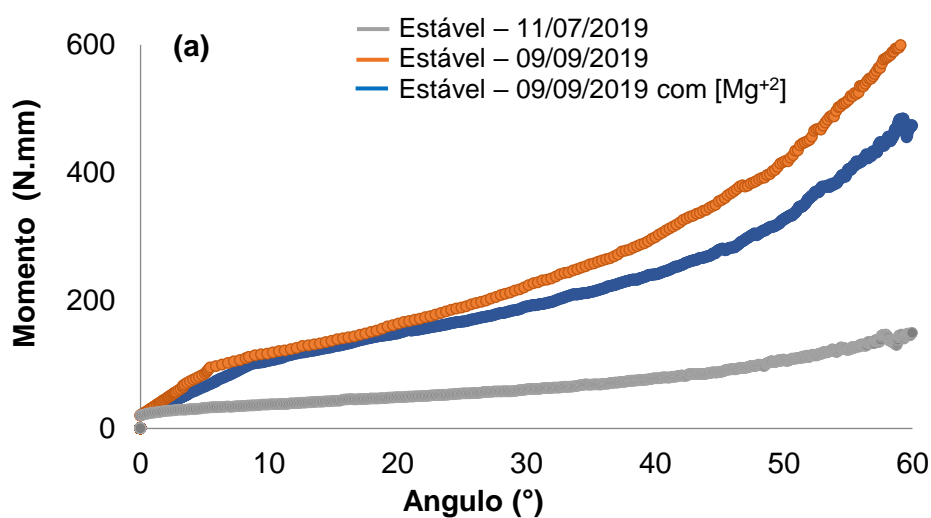
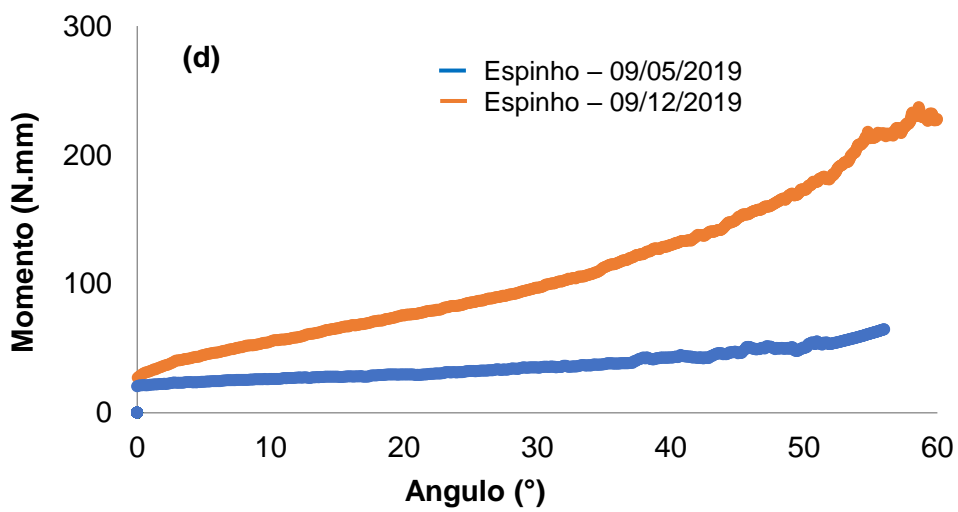
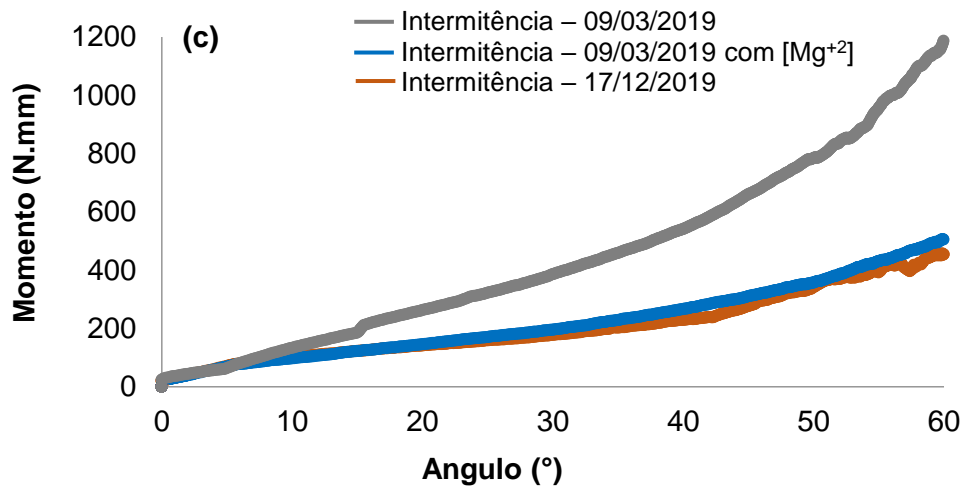
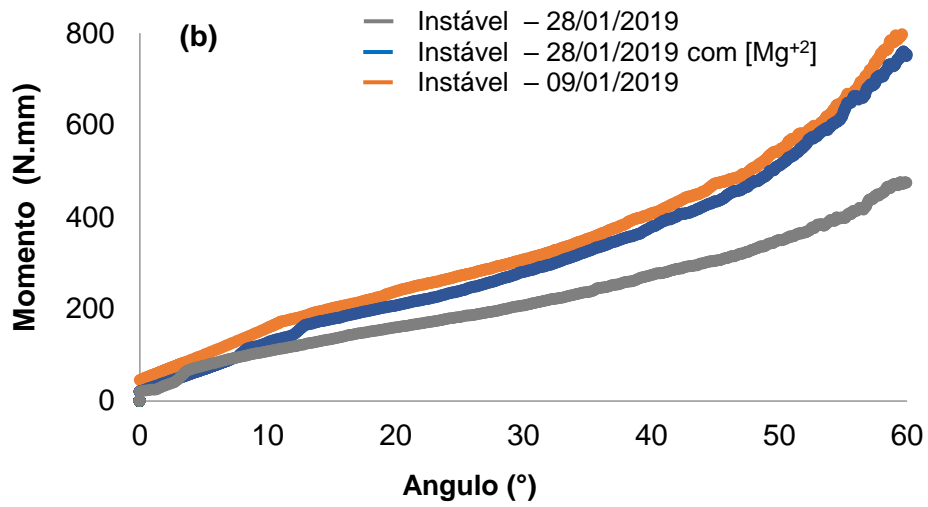


Figura 5.29 – Difractogramas obtidos para os depósitos de zinco produzidos a partir de densidade de corrente variável simulada para os tipos: (a) Estável 11/07/2019, (b) Estável 09/09/2019, (c) Estável 09/09/2019 com adição de  $15\text{gL}^{-1}$  de magnésio, (d) Muito instável 09/01/2019, (e) Muito instável 28/01/2019, (f) Muito instável 28/01/2019 com adição de  $15\text{gL}^{-1}$  de magnésio, (g) Intermitência 17/12/2019, (h) Intermitência 09/03/2019, (i) Intermitência 09/03/2016 com adição de  $15\text{gL}^{-1}$  de magnésio, (j) Flutuação 01/02/2019, (k) Flutuação 04/03/2019, (l) espinho 09/05/2019 e (m) espinho 09/12/2019

### 5.2.5. Efeito dos diferentes perfis de variação da corrente elétrica simulada na resistência mecânica dos depósitos de zinco

A Figura 5.30 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de dobramento de depósitos de zinco produzidos com densidade de corrente altamente variável. Inicialmente, é importante destacar que todos os depósitos apresentaram ductilidade suficiente para permitir um dobramento sem fratura do material. As curvas momento versus ângulo de flexão foram plotadas até ângulo de flexão de 60°, que é provavelmente maior do que o ângulo de cunha típico durante a operação de estripamento. O perfil de todas as curvas apresenta um comportamento semelhante, ou seja, o momento aumenta com o ângulo e, em seguida, exibe oscilações crescentes à medida que o ângulo de teste aumenta. Como discutido anteriormente, essas oscilações foram observadas em ângulos acima de 40° e provavelmente estão associadas ao atrito entre a lâmina e a face posterior do depósito.





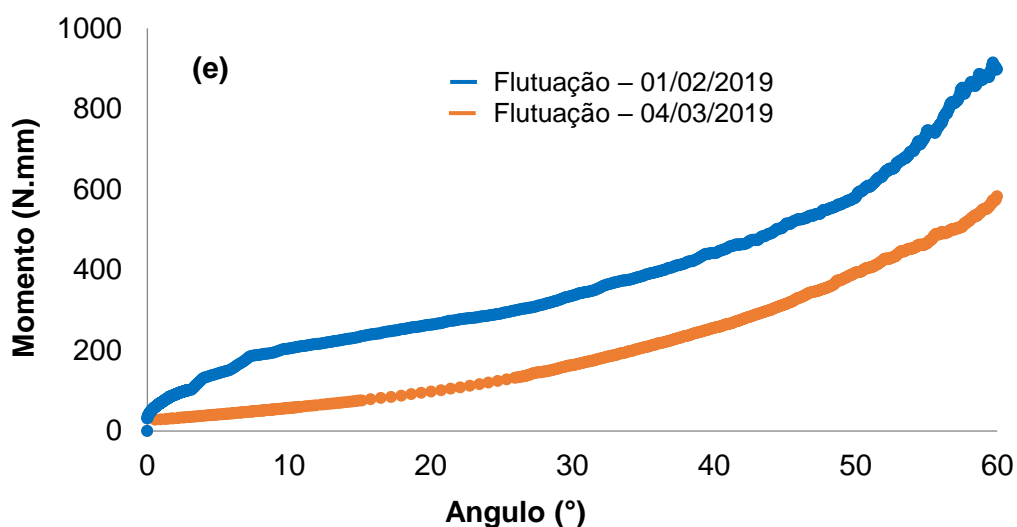


Figura 5.30 - Curvas momento versus ângulo de flexão para depósitos de zinco produzidos com densidade de corrente variável simulada a partir de dados de irradiância solar dos dias classificados como (a) estável, (b) muito instável, (c) intermitência, (d) espinho e (e) flutuação.

A Figura 5.30 também mostra que o momento aumenta com a elevação da densidade de corrente média aplicada para produzir o material correspondente. Como já discutido, os depósitos produzidos nas maiores densidades são notavelmente mais espessos do que os produzidos nas menores, o que explicaria uma maior resistência ao dobramento. No entanto, a espessura desses materiais não pôde ser mensurada adequadamente devido à presença de nódulos e dendritas ao longo das bordas do cátodo, como já confirmado.

No que diz respeito à microestrutura dos depósitos, conforme mencionado na discussão dos experimentos com densidade de corrente fixa, para valores médios mais altos de DC, os depósitos são mais espessos do que aqueles produzidos com DC mais baixas e exibem grãos relativamente mais finos, o que foi demonstrado na Figura 5.26 (a) e (b). O depósito de zinco produzido na densidade de corrente média de  $697\text{Am}^{-2}$  exibe uma microestrutura mais refinada, com tamanho médio de grão na ordem de  $5,6\pm 0,1\mu\text{m}$  (Figura 5.31a), enquanto a amostra produzida em densidade média de corrente de  $307\text{Am}^{-2}$  exibe grãos relativamente mais grosseiros, com tamanho médio da ordem de  $15,5\pm 2,8\mu\text{m}$  (figura 5.31b).

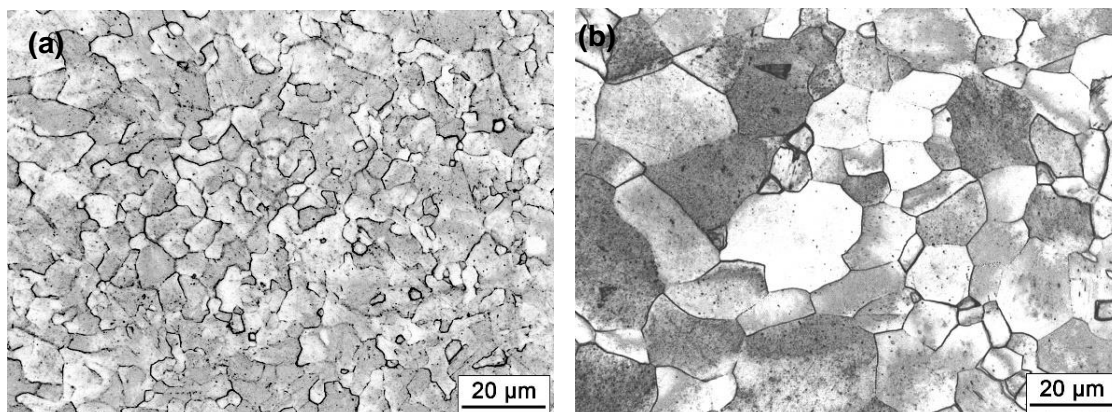


Figura 5.31. Micrografias ópticas típicas de depósitos de zinco produzidos com corrente DC simulada. Superfície superior dos materiais. Legenda: (a) densidade de corrente média  $697\text{Am}^{-2}$ ; (b) e densidade de corrente média  $307\text{Am}^{-2}$ .

Os resultados reforçam que o comportamento descrito anteriormente pode estar associado à formação de materiais com cristalitos relativamente menores, aumentando assim a dureza e diminuindo a ductilidade, o que, no entanto, não levou à sua fratura e quebra.

## 6. Conclusões

O presente trabalho avaliou o efeito da densidade de corrente (constante e altamente variável) na eficiência energética do processo de eletrodeposição de zinco e qualidade do catodo produzido, utilizando solução industrial contendo diferentes concentrações de íons magnésio, principal impureza do eletrólito processado nas unidades operacionais da Nexa Recursos Minerais S/A. Os diferentes perfis de corrente elétrica aplicados nos ensaios com densidade de corrente altamente variável foram simulados a partir de dados de irradiância solar, que foram coletados ao longo de um ano. Diferentes tipos de variabilidade e instabilidade da irradiância solar ao nível do solo foram considerados, resultando na simulação de densidades médias de corrente na faixa de 261 a 809Am<sup>-2</sup> e valores de pico tão altos quanto 1816Am<sup>-2</sup>. Os resultados experimentais obtidos para os dois blocos de ensaios (i.e., corrente, fixa e corrente altamente variável) apresentaram eficiências de corrente de acordo com valores praticados industrialmente. O bloco de ensaios com corrente simulada apresentou eficiências ligeiramente menores quando comparadas às obtidos para ensaios com corrente fixada, fato que pode estar associado aos intervalos de tempo em que uma densidade de corrente muito baixa foi aplicada à célula (o que corresponde ao início e final dos ensaios) e a uma maior taxa de evolução de hidrogênio, uma vez que altas densidades de corrente favorecem essa reação competitiva. Com relação ao consumo específico de energia, tal parâmetro aumentou tanto com o aumento da densidade de corrente aplicada quanto com o aumento da concentração de íons Mg<sup>+2</sup> no eletrólito utilizado, mas valores ainda contidos nas faixas reportadas pelas operações industriais foram observados.

Microscopicamente, a morfologia dos depósitos de zinco revelou-se dependente da condição operacional, apresentando aumento da quantidade de poros (associados a evolução de hidrogênio) tanto com o aumento da densidade de corrente média aplicada na célula quanto com a quantidade de íons Mg<sup>+2</sup> presentes no eletrólito, o que sugere uma maior taxa de evolução de hidrogênio. A formação de nódulos nas bordas e na superfície dos depósitos também foi verificada, efeitos estes intensificados nos maiores níveis de densidade de corrente. O aumento da densidade média aplicada na célula de eletrorecuperação de zinco não causou mudanças relevantes na estrutura cristalina dos depósitos, mas causou refinamento de grãos, como esperado, levando, assim, a um aumento da resistência de algumas amostras ao dobramento, o que, entretanto, não comprometeu a eficiência da operação de estripamento. Nenhuma amostra produzida neste trabalho apresentou fratura ou quebra durante a operação de estripamento. Para todos os ensaios, catodos dúcteis foram produzidos.



Diante do exposto, conclui-se que a alternativa investigada, isto é, alimentação de célula de eletrorrecuperação de zinco com corrente altamente variável (fornecida por sistemas fotovoltaicos) utilizando eletrólito com composição industrial típica, foi bem-sucedida. Eficiências (produtividade) e consumos de energia satisfatórios foram alcançados, bem como a produção de catodos de zinco de alta qualidade. O aspecto nodular de depósitos produzidos em dias com grande variabilidade da irradiância solar e, conseqüentemente, da densidade de corrente aplicada, não necessariamente representa potenciais riscos de ocorrência de curtos-circuitos, tendo em vista o período relativamente curto de utilização dessa alternativa. Com relação à contaminação do produto nodular, uma lavagem de tais depósitos poderia minimizar a presença de impurezas decorrentes do aprisionamento e cristalização do eletrólito. Assim, em cenários de apagão da rede elétrica e quedas de energia, o uso exclusivo de um sistema fotovoltaico para fornecer eletricidade ao processo de eletrorrecuperação de zinco poderia ser realizado, sendo a produção do metal garantida. Grandes quantidades de energia também poderiam ser economizadas usando essa alternativa renovável nas horas em que o custo da eletricidade é mais elevado. Por fim, deve-se comentar que a produtividade do processo de eletrorrecuperação e as características do produto dependerão da intensidade da corrente contínua fornecida às células, e tais fatores estão fortemente relacionados ao tipo de tecnologia solar utilizada e às condições climáticas típicas do local de geração.

## **7. Sugestões para trabalhos futuros**

Durante o trabalho realizado, algumas oportunidades de estudos futuros foram identificadas, podendo-se citar:

- i. Realizar simulações com os dados locais de onde potencialmente a usina solar será implantado, e assim conhecer condições locais solarimétricas e meteorológicas.

## 8. Referências Bibliográficas

- AZZOLINI, Joseph A.; TAO, Meng. A control strategy for improved efficiency in direct-coupled photovoltaic systems through load management. *Applied Energy*, v. 231, p. 926-936, 2018.
- BARTON, G. W.; SCOTT, A. C. A validated mathematical model for a zinc electrowinning cell. *Journal of applied electrochemistry*, v. 22, n. 2, p. 104-115, 1992.
- BÉTEKHTINE, Anatolij. **Manuel de minéralogie descriptive**. Editions Mir, 1968.
- BLAGA, Robert; PAULESCU, Marius. Quantifiers for the solar irradiance variability: A new perspective. *Solar Energy*, v. 174, p. 606-616, 2018.
- BOCKRIS, J.O.M., e REDDY, A.K.N. (1998) **Modern electrochemistry**, 2nd ed., v.2A, Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, U.S.A.: 1524 pp.
- CHOI, Y., SONG, J. (2017). **Review of photovoltaic and wind power systems utilized in the mining industry**. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 75: 1386–1392.
- DUFFIE, J. A.; BECKMAN, W. A. *Solar engineering of thermal processes*. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2013.
- ENGELAND, Kolbjorn et al. Space-time variability of climate variables and intermittent renewable electricity production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 79, p. 600-617, 2017
- FEIJÓ, F.; SOUZA, A. D.; CIMINELLI, V. S. Metalurgia extrativa: tecnologias e tendências (Parte I). *Brasil Mineral*, v. 275, p. 52-59, 2008.
- FREE, Michael L. **Hydrometallurgy: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2013.
- GOMES, M. V. T., COSTA, A. S., GARCIA, C. A. B., PASSOS, E. A., & ALVES, J. D. P. H. Concentrações e associações geoquímicas de Pb e Zn em sedimentos do rio São Francisco impactados por rejeitos da produção industrial de zinco. *Química Nova*, v. 33, n. 10, p. 2088-2092, 2010.

- GOMES, R.A.M., PORTO, M.P., CARVALHO, K., CARDOSO Filho, B.J., REZENDE, S.L.S.P., CIMENELLI, V.S.T., MAJUSTE, D. Use of hybrid renewable energy system with organic photovoltaic cells in zinc electrowinning. **Journal of Cleaner Production**. v. 293, p. 125333, 2021.
- GUERRA, Eduard; BESTETTI, Massimiliano. Physicochemical properties of ZnSO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- H<sub>2</sub>O electrolytes of relevance to zinc electrowinning. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 51, n. 5, p. 1491-1497, 2006.
- GUPTA, R. C. Energy resources, its role and use in metallurgical industries. In: Treatise on Process **Metallurgy**. Elsevier, p. 1425-1458, 2014.
- GUPTA, C. K.; MUKHERJEE, T. K. Hydrometallurgy in Extraction Processes. 1990. Volume II.
- HAMILTON, T. Mining industry starts to dig renewables. Corporate Knights, Summer 2016. Available at: <https://www.corporateknights.com/channels/clean-technology/mining-industry-starts-to-dig-renewables-14648472> Acessado em Janeiro 2020.
- HANLEY, H.R., CLAYTON, C.Y. Adherence of electrodeposited zinc to aluminum cathodes, **Metals Technology**, 210-217. 1938.
- IEA. Key World Energy Statistics, International Energy Agency. [S.I.], 2019. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/KeyWorld2016.pdf>. Acesso em: junho, 2020.
- ILZSG – International Zinc and Lead Study Group (2019) Zinc, In: Statistics; Disponível em <http://www.ilzsg.org>.
- IZA – International Zinc association (2019) Zinc basics em [www.zinc.org](http://www.zinc.org)
- KRAUS, Clifford J. Effects of Minor Elements on the Production of Electrolytic Zinc From Zinc Sulphide Concentrates.(Retroactive Coverage). In: **Zinc'85: Proceedings of the International Symposium on Extractive Metallurgy of Zinc**. 1985. p. 467-481.

- LACERDA, Flávio AG et al. Directly feeding large DC loads through PV power plants: A new concept applied to industry. In: **2017 IEEE Industry Applications Society Annual Meeting**. IEEE, 2017. p. 1-7.
- Mackenzie, 2019. Acessado em: 20 de novembro de 2019. Disponível em: <https://www.woodmac.com> . Acessado em: novembro, 2019.
- MACKINNON, D. J.; BRANNEN, J. M. Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes. **Hydrometallurgy**, v. 27, n. 1, p. 99-111, 1991.
- MAJUSTE, D., BUBANI, F.C., MARTINS, E.L.C., CETLIN, P.R., CIMINELLI, V.S.T. A novel device for testing the mechanical behavior of metal electrodeposits during cathode stripping. **Hydrometallurgy** 169: 393–398, 2017a.
- 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** 169: 330–338, 2017b.
- MARTINS, E.L.C. (2013) Investigação do efeito de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos, Master thesis, Graduate Program on Metallurgical, Materials and Mining Engineering, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte, Brazil: 128p
- MCGINNITY, J. J.; NICOL, M. J. The role of silver in enhancing the electrochemical activity of lead and lead–silver alloy anodes. **Hydrometallurgy**, v. 144, p. 133-139, 2014.
- MOATS, Michael S. Will lead-based anodes ever be replaced in aqueous electrowinning. **JOM**, v. 60, n. 10, p. 46-49, 2008.
- MOAST, M, J., GONZALEZ, J,A., 2008,. In: Centomo, L., Collins, M., Harlamovs, J., Liu, J. (Eds.), *Zinc Electrowinning e Operating Data, Zinc and Lead Metallurgy*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, pp. 307e314.

- NASMYTH, M. (2010), Calcine Leaching – Zinc Lead processing – Short Course, Lead and Zinc (Vancouver – October 2010).
- NICOL, J.M., Electrowinning and electrorefining of metals. A course presented to UFMG, Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais)- Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23, 2007.
- NIKOLOSKI, A. N.; NICOL, M. J. Effect of cobalt ions on the performance of lead anodes used for the electrowinning of copper—a literature review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 29, n. 2, p. 143-172, 200.
- PEDRO, Hugo TC; LIM, Edwin; COIMBRA, Carlos FM. A database infrastructure to implement real-time solar and wind power generation intra-hour forecasts. **Renewable energy**, v. 123, p. 513-525, 2018.
- POPOV, K.I.; DJOKIC, S.S.; GRGUR, B.N., *Fundamental aspects of electrometallurgy*, New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2002.
- ROBINSON, D. J.; O'KEEFE, T. J. On the effects of antimony and glue on zinc electrocrystallization behaviour. **Journal of applied electrochemistry**, v. 6, n. 1, p. 1-7, 1976.
- SCOTT et al. Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency. *Jal of Applied Electrochemistry* 18, 120-127, 1988.
- SELBY, Samuel M.; WEAST, Robert C. *Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-reference Book of Chemical and Physical Data*. Chemical Rubber Company, 1967.
- SCOTT et al. Experimental determination of the factors affecting zinc electrowinning efficiency. *Journal of Applied Electrochemistry* 18, 120-127, 1988.
- SINCLAIR, R. *The Extractive Metallurgy of Zinc*. In: Chapter 7: Electrolysis, Victoria: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 2005.
- SOUZA, A.D., (2001), *Processo de integração dos tratamentos de concentrados ou minérios de zinco e ustulados de zinco sulfetado*, patente PI 0106186-0.

- SOUZA, A.D., Removal of carbonaceous materials and magnesium from zinc silicate concentrate by treatment in autoclave with zinc-bearing spent solution, WO 2004/020678 A1, 2004.
- TIAN, L., XIE, G., YU, X. H., LI, R. X., and ZENG, G. S. Effect of Magnesium Ion on the Zinc Electrodeposition from Acidic Sulfate **Electrolyte. Metallurgical and Materials Transactions A**, v. 43, n. 2, p. 555-560, 2012.
- USGS – United States Geological Survey, 2019, Minerals Yearbook, Volume I – Metals and Minerals, disponível em <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>
- VASILAKOPOULOS, D.; BOUROUSHIAN, M.; SPYRELLIS, N. Electrocrystallisation of zinc from acidic sulphate baths; A nucleation and crystal growth process. *Electrochimica Acta*, v. 54, n. 9, p. 2509-2514, 2009.
- VILLALVA, M. G.; GAZOLI, J. R. Energia solar fotovoltaica: conceitos e aplicações. 1ª ed. **Editora Érica, São Paulo**, 2012.
- WIECHMANN, Eduardo P.; MORALES, Anibal S.; AQUEVEQUE, Pablo. Improving productivity and energy efficiency in copper electrowinning plants. **IEEE transactions on industry applications**, v. 46, n. 4, p. 1264-1270, 2010.
- ZHARAN, Kateryna; BONGAERTS, Jan C. Decision-making on the integration of renewable energy in the mining industry: A case studies analysis, a cost analysis and a SWOT analysis. **Journal of Sustainable Mining**, v. 16, n. 4, p. 162-170, 2017.

## ANEXO 1

Indicadores definidos e a serem calculados para simulação dos diferentes cenários de variabilidade da energia gerada por tecnologia solar

### Índice de claridade

O índice de claridade ( $k_t$ ) representa a intensidade de luminosidade frente a uma condição ideal, ou seja, demonstra o nível de interrupção da luz solar sobre uma unidade de área. O índice de claridade é dado por:

$$k_t = \frac{G}{G_{ext}} \quad (4.1)$$

onde  $G$  e  $G_{ext}$  correspondem à irradiância global e à irradiância extraterrestre, respectivamente. Enquanto a irradiância global representa a irradiação em uma superfície horizontal por unidade de área, a extraterrestre representa aquela que seria recebida pela superfície horizontal na ausência da atmosfera:

$$G_{ext} = G_{CS} \left( 1 + 0,033 \cos \frac{360 n}{365} \right) \cos \theta_z \quad (4.2)$$

onde  $G_{CS}$  representa a constante solar adotada pela *World Radiation Center* ( $1367 \text{ W m}^{-2}$ ),  $n$  o número do dia do ano e  $\theta_z$  o ângulo de zênite, que consiste no ângulo entre a normal à superfície do módulo fotovoltaico e a direção do feixe luminoso incidente.

### Incremento de índice de claridade

O incremento do índice de claridade ( $dk_i$ ) demonstra o nível de interferência atmosférica entre dois instantes de tempo simultâneos, sendo dado por:

$$dk_i = k_{t,i+1} - k_{t,i} \quad (4.3)$$

onde  $dk_i$  representa o incremento de  $k_t$  no intervalo de tempo previamente estabelecido, o subscrito  $i$  o instante atual e o subscrito  $i+1$  o incremento de uma unidade de tempo.



### Desvio padrão dos incrementos de índice de claridade

O desvio padrão dos incrementos de índice de claridade ( $\sigma(dk_t)$ ) é um indicador importante para viabilizar a análise de dispersão da série de dados em relação à média, indicando, assim, o nível de distúrbio ao longo do intervalo de tempo selecionado.

$$\sigma(dk_t) = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{i=0}^N |dk_{t,i}|^2 - (\sum_{i=0}^N |dk_{t,i}|)^2} \quad (4.4)$$

onde N representa o intervalo de tempo de resolução i.

### Índice de estabilidade

O índice de estabilidade (SI) é dado por:

$$SI = \frac{N(dk_{\Delta t} > 0,025)}{N} \quad (4.5)$$

onde  $dk_{\Delta t}$  representa o somatório dos incrementos do índice de variabilidade (Eq. 4.6), sendo uma forma de quantificar a dispersão da série de dados. O valor de 0,025 foi determinado experimentalmente como limiar de estabilidade.

$$dk_{\Delta t} = \sum_{T=1}^N |dk_{t,i}| \quad (4.6)$$

### Função de distribuição acumulada e integrada

A função de distribuição acumulada e integrada (I) é dada por:

$$I = \int (1 - CDF) d(dk_{\Delta t}) \quad (4.7)$$

Onde CDF representa a função de distribuição acumulada de  $dk_{\Delta t}$ .

### Número de brilho solar

O número de brilho solar (SSN) é dado por:

$$SSN(t) = \begin{cases} 1, & \text{Se } G(t) - G_d(t) > 120 \text{ Wm}^{-2}, \\ 0, & \text{Caso contrário} \end{cases}$$

onde  $t$  representa o instante de tempo e  $G_d$  a irradiância difusa, que em tese representa uma parcela de  $G$  e representa a irradiação oriunda do horizonte e não proveniente dos feixes luminosos diretos.

### Número de estabilidade de brilho solar

O número de estabilidade de brilho solar (SSSN) é dado por:

$$SSSN_{\Delta t}(t) = \begin{cases} 1, & \text{Se } SSN(t) > SSN(t-1) \\ 0, & \text{Caso contrário} \end{cases}$$

Os indicadores listados acima são quantificadores do nível de variabilidade. Essa metodologia é coerente, pois devido à complexidade e multiplicidade da variação do sinal de irradiação, quanto mais formas de se medir a variabilidade, presume-se que maior a probabilidade de estar caracterizando um período e o diferenciando dos demais.

Como os indicadores admitem diferentes magnitudes, uma forma de referenciá-los sobre uma mesma escala é a padronização estatística:

$$\mu = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N A_j \quad (4.8)$$

onde  $\mu$  representa a média do indicador  $A$  em um intervalo de tempo de  $N$  segundos. No presente trabalho,  $N$  representa o número de segundos contidos em um dia em que  $G > 0$ . O desvio padrão do indicador  $A$  ( $\sigma$ ) é dado por:

$$\sigma = \frac{1}{N} \sqrt{\sum_{j=1}^N A_j^2 - \mu^2} \quad (4.9)$$

sendo neste trabalho o intervalo de um dia de dados com luminosidade solar, e  $\tilde{A}$  o indicador padronizado para um dia.

$$\tilde{A} = \frac{(A - \mu)}{\sigma} \quad (4.10)$$

Após a padronização dos indicadores, os dias que apresentarem valores de A inferiores a -0,675 serão considerados como estáveis. Os dias com A superior a -0,675 e inferior a 0,675 serão considerados como intermediários. Os dias com A superior a 0,675 serão classificados como muito instáveis (Blaga e Paulescu, 2018).