

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

Dissertação de Mestrado

**“Investigação dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da
eletrolise de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos”**

Autor: Eder Lúcio de Castro Martins

Orientador: Professora Virgínia S.T. Ciminelli

Co-orientador: Professor Michael J. Nicol, Murdoch University

Co-orientador: Dr. Daniel Majuste

Junho de 2013

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

Eder Lúcio de Castro Martins

**“Investigação dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da
eletrolise de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos”**

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

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Professora Virgínia S. T. Ciminelli

Co-orientador: Professor Michael J. Nicol, Murdoch University

Co-orientador: Dr. Daniel Majuste

Belo Horizonte
Escola de Engenharia da UFMG
2013

Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Hoje me sinto mais forte, mais feliz, quem sabe
Só levo a certeza de que muito pouco sei, **ou nada sei**
Conhecer as manhas e as manhãs o sabor das massas e das maçãs
É preciso amor pra poder pulsar
É preciso paz pra poder sorrir
É preciso a chuva para florir
Penso que cumprir a vida seja simplesmente
Compreender a marcha e ir tocando em frente
Como um velho boiadeiro levando a boiada
Eu vou tocando os dias pela longa estrada, eu vou estrada eu sou
Conhecer as manhas e as manhãs o sabor das massas e das maçãs
É preciso amor pra poder pulsar
É preciso paz pra poder sorrir
É preciso a chuva para florir
Todo mundo ama um dia, todo mundo chora
Um dia a gente chega e no outro vai embora
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz
Conhecer as manhas e as manhãs
O sabor das massas e das maçãs
É preciso amor pra poder pulsar
É preciso paz pra poder sorrir
É preciso a chuva para florir
Ando devagar porque já tive pressa
E levo esse sorriso porque já chorei demais
Cada um de nós compõe a sua história
Cada ser em si carrega o dom de ser capaz e ser feliz

Tocando em Frente
Almir Sater / Renato Teixeira

AGRADECIMENTOS

Muito obrigado aos meus pais pela formação, aos meus irmãos, Custódio, Ernane, Aurélio e Ricardo, por me ensinarem a dividir e também a lutar por um espaço. Agradeço também ao tio Eduardo por sempre ter incentivado nossos estudos e ao tio José Amaro e tia Celeste por me ensinarem a trabalhar. Se o início não tivesse sido como foi, não estaria aqui hoje, e estou muito feliz onde estou.

A minha esposa Renata, e filhos, Arthur e Nádia. É por nós que busco melhorar sempre, obrigado por confiarem em mim e estarem comigo nesta busca. A você, Renata, um agradecimento todo especial por tomar a frente em tudo na nossa casa, por eu estar atualmente muito ausente.

A Votorantim Metais, pelo investimento e oportunidade, em especial ao Gerente Geral do Sistema Três Marias, Fernando Rezende Duarte, por ter me desafiado e viabilizado a condução deste projeto e ao Gerente Geral de Tecnologia, Dr. Adelson Dias de Souza, grande incentivador e empreendedor do desenvolvimento tecnológico na Votorantim e que esteve junto desde o início da definição do tema.

Aos colegas de trabalho, Univaldo, Geovanete, Raimundo Lima, Ricardo Cristian, Mauro Roberto, Cisley, Luiz, Juliana Karla, Viviane Gontijo e Viviane Falcão. Todos vocês foram muito importantes para conseguirmos esses resultados, em especial ao amigo Univaldo que desenvolveu e deu confiabilidade a eletrólise de bancada que temos, tendo chegado ao ponto de levar o equipamento para casa para dar manutenção.

Obrigado a professora Virginia Ciminelli por ter me orientado neste projeto, e a quem eu peço desculpas por às vezes não tê-lo priorizado devidamente, e por ter colocado junto a nós o Dr. Daniel Majuste, pesquisador muito dedicado e competente e a quem eu dedico esta dissertação. Espero continuar com vocês, fazendo parte desta equipe competente, em projetos futuros.

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

Agradeço ao professor Rodrigo Oréfice (DEMET/UFMG), professora Berenice M. Gonzalez (DEMET/UFMG) e professor Paulo Roberto Cetlin (DEMEC/UFMG), pelo apoio na definição dos ensaios mecânicos.

LISTA DE TABELAS

Tabela III.1	Histórico das principais reservas inferidas de zinco, em milhões de toneladas (USGS, 2009).....	07
Tabela III.2	Histórico das principais reservas medidas de zinco, em milhões de toneladas (USGS, 2013).....	07
Tabela III.3	Comparativo da composição química típica dos concentrados silicatado e sulfetado (Histórico de análises realizadas na usina VM-Zn-TM, 2010).....	13
Tabela III.4	Composição química típica do licor purificado de zinco da usina VM-Zn-TM.....	16
Tabela III.5	Efeito de alguns íons metálicos na perda de eficiência de corrente da eletrorecuperação de zinco (adaptado de Nicol, 2005).....	20
Tabela III.6	Efeitos de compostos orgânicos (impurezas / aditivos) e íons antimônio na eletrólise de zinco.....	28-31
Tabela IV.1	Compostos orgânicos utilizados na metalurgia extrativa do zinco na unidade de Vazante e Três Marias.....	32
Tabela IV.2	Técnicas analíticas utilizadas para caracterização do eletrólito.....	34
Tabela V.1	Caracterização das soluções utilizadas nos ensaios de eletrólise.....	41
Tabela V.2	Caracterização das soluções após lavagem do carvão.....	41
Tabela V.3	Eficiência de corrente (%) obtida nos ensaios de eletrólise.....	42
Tabela V.4	Efeitos dos compostos orgânicos (50 mg/L) na estrutura cristalina dos depósitos de zinco obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na ausência e presença dos compostos orgânicos.....	65
Tabela V.5	Dimensões das amostras utilizadas nos ensaios de dobramento: depósitos obtidos na ausência e presença de “Óleo de Arroz” e “Amina”.....	69
Tabela V.6	Resultados do planejamento experimental: Efeito da concentração dos íons Zn^{2+} e acidez na eficiência de corrente da eletrólise de zinco.....	77
Tabela V.7	Eficiência de corrente da eletrólise de zinco após adição de gelatina e antimônio na solução industrial.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Evolução da produção de zinco contido nas minas, em milhões de toneladas (USGS, 2002 a 2013; DNPM 2012; ILZSG 2013; IZA, 2013).....	09
Figura 3.2	Etapas do processo de produção de zinco eletrolítico da VM-Zn-TM....	12
Figura 3.3	Eficiência de corrente da deposição do zinco em função do número atômico das impurezas (adaptado de Mackinnon 1987).....	22
Figura 4.1	Conjunto de cubas eletrolíticas da VM-ZN-TM.....	35
Figura 4.2	Desenho esquemático do ensaio de dobramento.....	39
Figura 5.1	Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco: (a) Solução industrial tratada, e (b) Solução sintética.....	44
Figura 5.2	Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e solução sintética.....	46 48
Figura 5.3	Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e processo contínuo.....	51 52
Figura 5.4	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Amina” e “Flonex”). Magnificações: 30-50x....	55
Figura 5.5	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Óleo de arroz” e “Pietfloat”). Magnificações: 30 - 50x.....	56
Figura 5.6	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Husoli” e “Hidroback”). Magnificações: 30-50x.....	57
Figura 5.7	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Amina” e “Flonex”).....	58

Figura 5.8	Imagens típicas de cristais de zinco perpendicularmente orientados, obtidos a partir de solução industrial tratada, na presença de (a) “Amina” e (b) “Flonex”.....	57
Figura 5.9	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Óleo de arroz” e “Pietfloat”).....	60
Figura 5.10	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Husoli” e “Hidroback”).....	61
Figura 5.11	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos.....	63
Figura 5.12	Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética, na presença de orgânicos.....	64
Figura 5.13	Fotografia de depósitos de zinco obtidos a partir de solução industrial na presença de (a) “Óleo de Arroz”, (b) “Amina” e (c) sem adição de orgânicos.....	68
Figura 5.14	Curvas tensão x deformação obtidas para as amostras analisadas.....	70
Figura 5.15	Superfície de fratura: amostras obtidas na presença de (a) “Óleo de Arroz”; (b) “Amina” e (c) sem adição de orgânicos.....	72
Figura 5.16	Potencial padrão de redução (Eh°) para os pares redox. $\{Zn^{2+}\} = \{H^+\} = 1$	74
Figura 5.17	Potencial de redução (Eh) para os pares redox. $[Zn^{2+}] = 0,84 \text{ mol/L}$; $[H^+] = 1,63 \text{ mol/L}$	75
Figura 5.18	Potencial de redução (Eh) para os pares redox considerando-se o efeito cinético. $[Zn^{2+}] = 0,84 \text{ mol/L}$; $[H^+] = 1,63 \text{ mol/L}$	76
Figura 5.19	Comparação entre a EC determinada experimentalmente e a EC calculada pela equação apresentada na Figura 5.L.....	78
Figura 5.20	Eficiência de corrente da eletrólise de zinco após adição de gelatina e antimônio na solução industrial.....	81
Figura A1	Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na ausência de orgânicos.....	87

RESUMO

A presente dissertação de mestrado discute os efeitos de diversos compostos orgânicos, potenciais contaminantes da solução de alimentação da etapa de eletrólise de zinco, na (i) eficiência de corrente do processo e (ii) qualidade do depósito metálico. O interesse em melhorar a eficiência da eletrólise de zinco deve-se a uma busca constante por aumento de produtividade e redução do consumo de energia, o que contribui para a redução do custo de extração do metal. Inicialmente, compostos orgânicos utilizados no beneficiamento do minério silicatado de zinco (coletores e floculante) e utilizados em sistemas auxiliares (óleos de máquinas) foram selecionados. Nos ensaios de eletrólise, realizados nas condições industriais adotadas na usina da Votorantim Metais - Zinco, em Três Marias, soluções industrial e sintética foram utilizadas. Para o processo em batelada, observou-se que a presença de todos os orgânicos tanto na solução sintética quanto na industrial causou uma diminuição da eficiência de corrente da eletrólise, sendo o efeito mais significativo aquele apresentado para o composto “Amina”, um coletor de silicato de zinco utilizado na etapa de flotação. A adição de 100 mg/L de tal composto na solução industrial, por exemplo, causou a redução da eficiência de corrente de 91,15% para 54,35%. Para o processo contínuo, efeitos negativos também foram observados, porém, menos pronunciados. Este resultado pode estar associado à manutenção da concentração inicial de zinco durante os ensaios. Além desses efeitos no processo, a presença dos compostos orgânicos, em ambas as soluções, alterou consideravelmente a morfologia e estrutura dos depósitos de zinco. Efeitos como a formação de poros, redução do tamanho de grão do depósito e mudanças nas orientações preferenciais de crescimento dos cristais de zinco podem ser citados. Com relação às alternativas investigadas para melhorar o processo, o estudo da variação das concentrações de zinco e ácido sulfúrico na solução industrial indicou que é possível aumentar a eficiência de corrente elevando-se a concentração de zinco na solução. Neste caso, a seletividade de redução do íon metálico, em relação à reação de redução do íon hidrogênio, é maximizada. Os resultados da adição simultânea à solução industrial de aditivo (gelatina) e íons antimônio indicaram efeitos positivos na eficiência de corrente. Os melhores efeitos foram obtidos nas concentrações 4 mg/L de gelatina e 0,011 mg/L de íons Sb^{3+} . Nesta condição, a eficiência de corrente aumentou de 91,57% para 92,43%.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	01
2. Objetivos e relevância.....	04
3. Revisão da literatura.....	05
3.1. Zinco.....	05
3.1.1. Propriedades e aplicações.....	05
3.1.2. Reservas e produção.....	06
3.2. Metalurgia do zinco: tecnologias atuais de produção.....	09
3.3. Processo integrado silicato-sulfeto.....	11
3.3.1. Circuito sulfeto.....	13
3.3.2. Circuito silicato.....	14
3.3.3. Circuito integrado.....	15
3.4. Eletrólise de zinco.....	17
3.4.1. Eficiência de corrente.....	19
3.4.2. Efeitos de impurezas metálicas presentes na solução.....	20
3.4.3. Efeitos de compostos orgânicos presentes na solução.....	22
3.4.3.1. Efeitos de impurezas orgânicas.....	24
3.4.3.2. Efeitos de aditivos orgânicos.....	24
4. Métodos experimentais.....	32
4.1. Compostos orgânicos.....	32
4.2. Caracterização das soluções utilizadas nos ensaios de eletrólise.....	33
4.3. Ensaios de eletrólise.....	34
4.3.1. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na eficiência de corrente.....	35
4.3.2. Efeitos das concentrações de zinco e ácido sulfúrico na eficiência de corrente.....	36
4.3.3. Efeitos de aditivos orgânicos na eficiência de corrente.....	36
4.4. Caracterização dos depósitos de zinco.....	36
4.4.1. Análise de morfologia.....	37
4.4.2. Análise de estrutura cristalina.....	37
4.4.3. Análise de resistência mecânica.....	38

5. Resultados e discussão.....	40
5.1. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise.....	40
5.1.1. Avaliação do tipo de solução.....	40
5.1.2. Avaliação do tipo de processo.....	49
5.2. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na qualidade dos depósitos metálicos.....	51
5.2.1. Análise de morfologia.....	52
5.2.2. Análise de estrutura cristalina.....	64
5.2.3. Análise de resistência mecânica.....	67
5.3. Alternativas investigadas para elevar a eficiência de corrente da eletrólise.....	73
5.3.1. Variação das concentrações iniciais de zinco e ácido sulfúrico.....	73
5.3.2. Adição de aditivo orgânico.....	80
6. Considerações finais.....	83
7. Trabalhos futuros.....	86
8. Referências bibliográficas.....	94

1. INTRODUÇÃO

O zinco (Zn) é o quarto metal mais consumido no mundo, após ferro, alumínio e cobre (USGS, 2013). O principal processo produtivo de zinco é o hidro/eletrometalúrgico, o qual é responsável por cerca de 87% da produção desse metal (ILZSG, 2013), em geral, a partir de minérios sulfetados contendo a esfarelita (ZnS). O processo RLE (em inglês, *Roasting-Leaching-Electrowinning*) responde por aproximadamente 72% da produção mundial de zinco, enquanto os processos de lixiviação atmosférica e sob pressão por cerca de 21 e 7%, respectivamente (Brook Hunt, 2012).

A pureza da solução que alimenta a etapa de eletrorrecuperação de zinco representa um ponto crítico do processo, diante das especificações de mercado para este metal ($\geq 99,995\%$ de zinco, *special high grade* - SHG). Impurezas metálicas como cobalto, de maior efeito negativo (Gonzalez, 1997; Bockman e Ostvold, 2000; Canteford *et al.*, 1986), níquel, cobre, dentre outras, podem causar uma redução significativa da eficiência de corrente do processo, devido ao consumo de elétrons no catodo, e possível re-dissolução do depósito de zinco. Além das impurezas citadas, estudos indicam efeitos negativos da contaminação do eletrólito com orgânicos. Há evidências de que quantidades residuais de extratantes e de compostos utilizados para minimizar a névoa ácida gerada na área de eletrorrecuperação podem diminuir a eficiência do processo, aumentando o consumo de energia, e modificar a morfologia e estrutura cristalina dos depósitos de zinco (Mackinnon *et al.*, 1980; Hosny, 1993; Mackinnon, 1994; Alfantazi e Dreisinger, 2003; Dhak *et al.*, 2011).

No processo RLE, o concentrado de sulfetos de zinco é oxidado para óxido de zinco (ZnO) em ustulador de leito fluidizado, o qual opera em temperaturas da ordem de 900 °C. Em seguida, o concentrado oxidado é enviado para tanques de lixiviação, nos quais será gerada a solução a ser tratada na etapa de eletrólise. Dessa forma, a matéria orgânica contida nessa solução, proveniente das etapas de beneficiamento do minério, é possivelmente degradada e, portanto, não interfere na eficiência da eletrólise. Por outro lado, nos processos de lixiviação atmosférica de concentrado oxidado, obtido por meio de flotação, os reagentes orgânicos utilizados na etapa de beneficiamento podem não ser degradados, sendo, portanto, incorporados ao eletrólito. Por exemplo, na unidade da Votorantim Metais Zinco – Unidade de Três Marias, a matéria orgânica residual da solução de alimentação das cubas

de eletrólise já atingiu concentrações da ordem de 18 mg/L, enquanto no eletrólito obtido via processos RLE, a contaminação é da ordem de 5 mg/L. Tal diferença justifica a investigação e também implementação de alternativas que minimizem a contaminação do eletrólito oriundo de processos de lixiviação direta de concentrado silicatado de zinco.

A tendência global de tratamento de minérios de baixos teores e mais complexos pode representar uma elevação no consumo de reagentes orgânicos no processo, principalmente nas etapas de beneficiamento, aumentando, portanto, a concentração residual destes no eletrólito. Alguns compostos específicos, que ainda não foram estudados, utilizados em diversas operações e processos na usina, podem causar a redução da eficiência do processo e alterar propriedades dos depósitos produzidos, o que pode afetar a eficiência da etapa posterior, o estripamento dos depósitos. Isto pode resultar na retirada manual dos depósitos de Zn, causando assim paradas no processo, aumento do tempo de deposição do Zn nas cubas, aumento da probabilidade de curto circuito e, finalmente, queda da produção. Neste contexto, faz-se necessário uma investigação detalhada dos efeitos de compostos orgânicos na eficiência de corrente do processo de eletrólise de zinco e na qualidade dos depósitos, avaliada por meio da pureza e resistência mecânica.

A redução da eficiência de corrente com a elevação da concentração de matéria orgânica no eletrólito resulta também em aumento do consumo específico de energia. Na usina da Votorantim Metais Zinco, localizada na cidade de Três Marias, MG (VM-Zn-TM), o custo da energia elétrica utilizada no processo eletrolítico é responsável por cerca de 36% do custo de extração (*i.e.*, transformação do zinco contido no concentrado em zinco metálico) e desse percentual, mais de 80% correspondem à energia consumida nas eletrólises. Além disso, a contaminação dos depósitos de zinco com sulfato de zinco (devido a uma lavagem ineficiente do depósito em função da morfologia) pode resultar em maior volume de escória de fundição. Por sua vez, o processo de estripamento de materiais com menor resistência mecânica pode apresentar ineficiências, elevando o tempo de deposição do zinco.

Uma vez identificados os principais contaminantes do eletrólito, esforços podem ser realizados na usina visando minimizar os efeitos adversos das impurezas orgânicas, como um maior controle e otimização dos processos de flotação, possível substituição de

floculantes e surfactantes, ou mesmo o tratamento da solução que alimenta a etapa de eletrólise.

A presente dissertação de mestrado apresenta uma investigação detalhada dos efeitos de impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrorecuperação de zinco e na qualidade dos depósitos metálicos, resultados de investigação preliminar de alternativas para maximizar a eficiência de corrente do processo de eletrólise também são apresentadas. A relação entre as concentrações de ácido e zinco na solução eletrolítica e os efeitos na seletividade da reação de redução do íon metálico foi avaliada e ensaios industriais são propostos. O uso de aditivos industriais, os quais têm sido bastante investigados e são utilizados em usinas localizadas em outros países, foi também abordado. Condições de melhorias no processo são apresentadas.

2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

O objetivo geral da presente pesquisa é investigar alternativas para elevar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco. A investigação de efeitos de diversos compostos orgânicos utilizados na usina, por exemplo, foco desta dissertação de mestrado, pode revelar o real impacto desses contaminantes na operação de eletrólise e na qualidade do produto.

O grande interesse no desenvolvimento da eletrólise de zinco está associado a uma busca constante por aumento de produtividade e redução do consumo específico de energia, o que contribuirá para a redução do custo de extração do metal.

Nesse sentido, os objetivos específicos dessa dissertação de mestrado são:

- i. Avaliar o efeito de diversos compostos orgânicos na eficiência de corrente e na qualidade do depósito, e propor alternativas para minimizar possíveis efeitos negativos;
- ii. Propor alternativas para elevar a eficiência de corrente do processo.

A relevância tecnológica e econômica dessa investigação está principalmente associada aos impactos causados pelos contaminantes orgânicos na eficiência de corrente. Considerando uma produção diária de 550 t com eficiência de corrente de 93%, para cada 1% de perda de eficiência de corrente, aproximadamente 5,9 toneladas de zinco deixam de ser produzidas diariamente. Com relação ao aspecto tecnológico, essa dissertação de mestrado pode contribuir na identificação de orgânicos de maior efeito na eficiência do processo de deposição de zinco e na qualidade do produto, o que pode implicar em busca por matérias-primas e reagentes alternativos, otimização e melhor controle de processos.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Zinco

3.1.1. Propriedades e aplicações

O zinco é um metal essencial às necessidades da sociedade moderna em função de suas diversas aplicações. Antes da sua descoberta sob a forma metálica, os minérios de zinco já eram utilizados pelos romanos (20 AC – 14 DC), na fabricação de ligas metálicas bem como no tratamento de lesões na pele e irritação ocular (Feneau, 2002).

O zinco é encontrado amplamente na natureza, principalmente sob a forma de sulfetos (Guimarães, 2005). O metal zinco apresenta coloração branco-azulada, estrutura cristalina hexagonal compacta (IZA, 2013) e caracteriza-se pela facilidade de oxidação, devido ao baixo potencial padrão de redução ($E_h^\circ = -0,76 \text{ V vs. Standard Hydrogen Electrode - SHE}$) (Bockris e Reddy, 1998). Por outro lado, a grande facilidade de combinação de zinco com outros metais permite a sua utilização na fabricação de diversas ligas, principalmente, latão (ligas de cobre-zinco, com teor de zinco entre 5 e 40%), bronze (ligas de cobre, estanho e proporções variadas de zinco) e ligas Zamac (ligas contendo 92-95% de zinco, alumínio e magnésio) (Moreira *et al.*, 1999). O baixo ponto de fusão do zinco (419 °C a 1 atm) permite a sua moldagem em peças injetadas ou centrifugadas e a ductibilidade desse metal, embora limitada, permite a sua utilização na produção de fios metálicos (Feneau, 2002).

Devido à propriedade de corrosão preferencial em relação ao ferro e a diversos outros metais, o zinco apresenta ainda uma larga aplicação na construção civil, indústria automobilística, indústria de material bélico e de eletrodomésticos. Merece destaque especial a sua utilização em (i) galvanização (*i.e.*, como um revestimento protetor, obtido por meio de imersão ou eletrodeposição) de aços estruturais, folhas, chapas, tubos e fios; e (ii) como anodo de sacrifício para a proteção catódica de aço ou ferro. No primeiro caso, camadas de óxido ou carbonato de zinco são formadas sobre o metal base em presença de umidade, o que inibe a sua taxa de corrosão (Guimarães, 2005). No segundo caso, a interação galvânica entre zinco e ferro, metal que possui maior potencial padrão de redução ($E_h^\circ = -0,44 \text{ V vs. SHE}$) (Bockris e Reddy, 1998), leva à oxidação preferencial de zinco.

Segundo Wilkinson (2005), a demanda no uso final de zinco para galvanização cresce mais rapidamente em relação às outras aplicações, representando aproximadamente 50% da demanda mundial desse metal (IZA, 2013). Com relação a outras aplicações de zinco, os produtos laminados são principalmente utilizados na produção de pilhas e de baterias; e o óxido e o pó de zinco têm aplicação em produtos químicos e farmacêuticos, cosméticos, borrachas, explosivos, tintas e papel (Wilkinson, 2005).

3.1.2. Reservas e produção

O zinco é encontrado na natureza principalmente sob a forma de sulfetos ou associado a minerais de chumbo, cobre, prata e ferro, tais como galena, calcopirita, argentita e pirita, respectivamente. O minério sulfetado de zinco, com teor médio de 5% de zinco e normalmente obtido em lavras subterrâneas, sofre grandes transformações quando exposto ao intemperismo (zona de oxidação), formando óxidos, carbonatos e silicatos. Tais transformações ocorrem principalmente nas rochas calcárias, que são as hospedeiras usuais. Os principais minerais de zinco são:

- (i) Blenda ou esfalerita (ZnS);
- (ii) Willemita (Zn_2SiO_4);
- (iii) Smithsonita ($ZnCO_3$);
- (iv) Hemimorfita ($2ZnO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$);
- (v) Wurtzita (Zn,Fe)S;
- (vi) Franklinita (Zn,Mn) Fe_2O_4 ;
- (vii) Hidrozincita [$2ZnO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$]; e
- (viii) Zincita (ZnO).

As reservas inferidas mundiais de minérios de zinco totalizam aproximadamente 480 milhões de toneladas de metal contido (Tabela III.1, base 2009). Essas reservas encontram-se distribuídas por cerca de cinquenta países, nos cinco continentes. A partir de dados estimados, pode-se observar que as maiores reservas de zinco estão localizadas na Austrália, China e Estados Unidos. Com relação às reservas medidas, atualmente, estas são da ordem de 250 milhões de toneladas (Tabela III.2) e as principais estão localizadas na

Austrália, China e Peru. As reservas brasileiras representam apenas 1% da reserva mundial, totalizam cerca de 2,2 milhões de toneladas de metal contido e os principais depósitos estão localizados no Estado de Minas Gerais, (DNPM, 2012). Os principais minerais de zinco nos depósitos brasileiros são a calamina, a willemita e a esfalerita.

Tabela III.1 - Histórico das principais reservas inferidas de zinco, em milhões de toneladas (USGS, 2009).

País / Ano	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Estados Unidos	80	90	90	90	90	90	90	90
Austrália	80	80	80	80	80	80	100	100
Canadá	31	31	31	31	31	31	30	30
China	93	92	92	92	92	92	92	92
Cazaquistão	-	-	35	35	35	35	35	35
México	8	25	25	25	25	25	25	25
Peru	13	20	20	20	20	20	23	23
Outros	130	110	87	87	87	87	87	87
Total	435	448	460	460	460	460	482	482

Tabela III.2 - Histórico das principais reservas medidas de zinco, em milhões de toneladas (USGS, 2013).

País / Ano	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Austrália	33	33	33	33	42	42	21	53	56	70
China	33	33	33	33	33	33	33	42	43	43
Peru	16	16	16	16	18	18	19	23	19	18
Cazaquistão	30	30	30	30	14	14	17	16	12	10
México	8	8	8	8	7	7	14	15	17	16
Estados Unidos	30	30	30	30	14	14	14	12	12	11
Índia	-	-	-	-	-	-	10	11	12	12
Canadá	11	11	11	11	5	5	8	6	4,2	7,8
Outros	59	59	59	59	49	49	62	62	68	55
Total	220	220	220	220	182	182	200	248	250	250

Com relação à produção mundial de minérios de zinco, aproximadamente 92% da produção obtida no período 2000-2012 estão concentradas em treze países. China, Peru e Austrália destacam-se como os grandes produtores, seguidos por Estados Unidos, Canadá e

Índia (Figura 3.1). Em 2012, a produção mundial das minas, em zinco contido, foi da ordem de 13,6 milhões de toneladas. Observa-se que a participação do Brasil no mercado mundial ainda é modesta. A produção nacional representou, em 2012, apenas 1,5% da produção mundial. Entretanto, segundo o ILZSG (2013), em termos de metal, a produção nacional tem sido suficiente para atender à demanda interna. O consumo de zinco refinado aumentou de 141 para 284 mil toneladas, entre 1996-2011, em face de um crescimento médio anual de aproximadamente 5%. Com o agravamento da crise econômica em setembro de 2008, os estoques que eram adequados, tornaram-se excessivos.

É importante mencionar que entre os metais não-ferrosos, o consumo mundial de zinco é superado apenas pelo consumo de alumínio e cobre (USGS, 2013). A grande demanda de zinco justifica o grande interesse no desenvolvimento e otimização dos processos de produção de zinco e a redução dos custos operacionais correspondentes. O fato dos minérios disponíveis tornarem-se cada vez mais complexos e com menores teores, tende a reduzir a qualidade dos concentrados a serem tratados (Ciminelli, 2005). A baixa qualidade limita o tratamento desses concentrados em ustuladores e favorece a utilização de rotas de processamento hidrometalúrgica que adotam a lixiviação direta (atmosférica e sob pressão), que tende a crescer nos próximos anos.

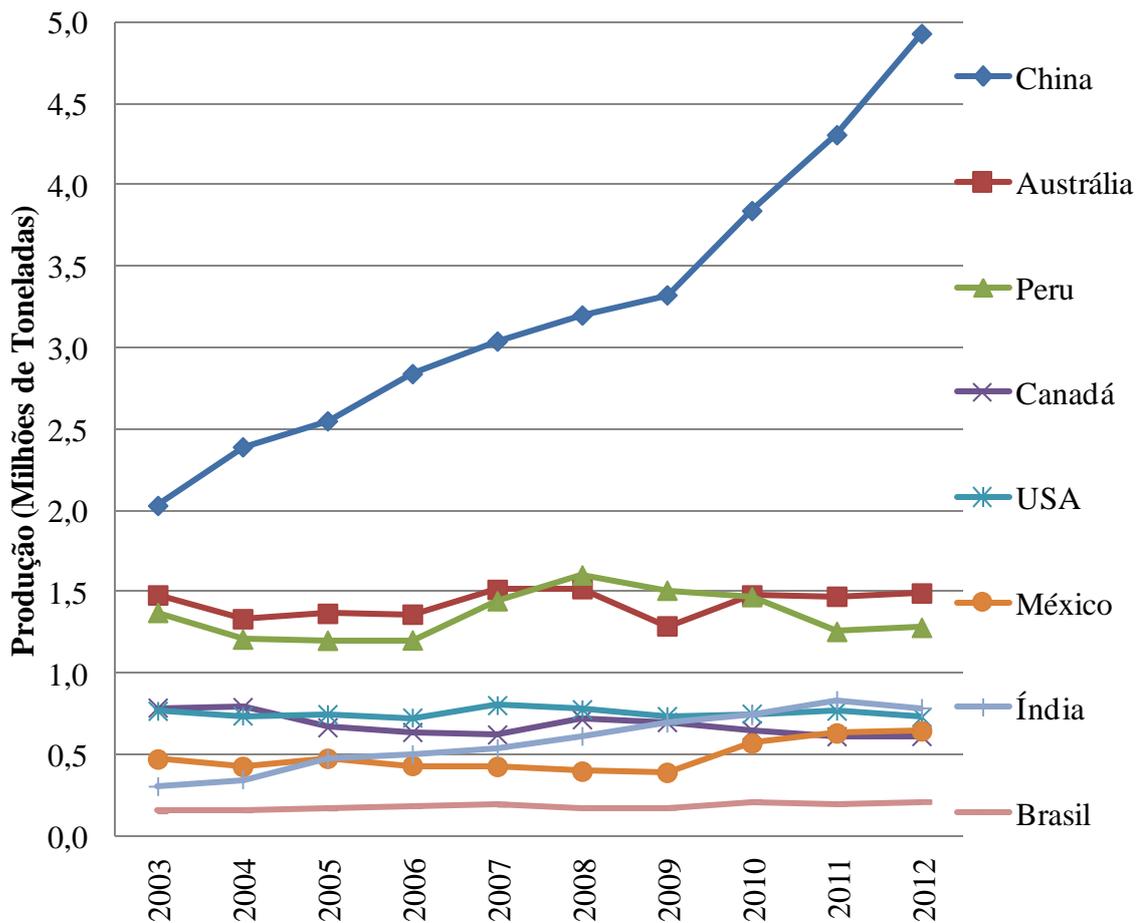


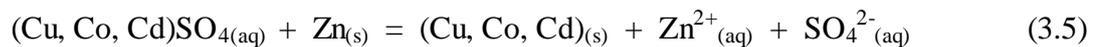
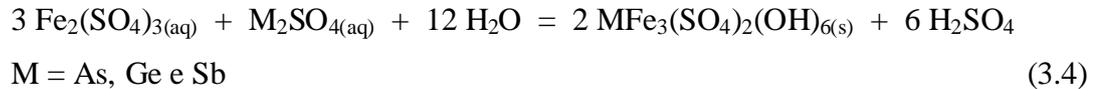
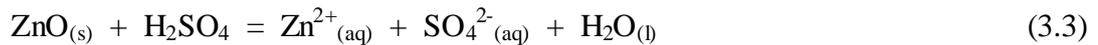
Figura 3.1 - Evolução da produção de zinco contido nas minas, em milhões de toneladas (USGS, 2002 a 2013; DNPM 2012; ILZSG 2013; IZA, 2013).

3.2. Metalurgia do zinco: tecnologias atuais de produção

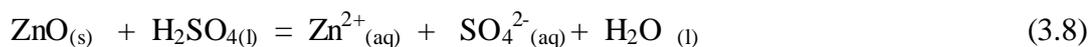
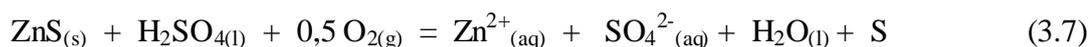
De acordo com a fonte do metal, o zinco pode ser classificado em (i) zinco primário, quando obtido a partir de minérios, e que representa de 80 a 85% da produção atual (Brook Hunt, 2012); e (ii) zinco secundário, quando obtido a partir de sucatas e resíduos. As principais tecnologias existentes para a produção de zinco foram resumidas por Feijó (2008). Existem atualmente duas rotas para a produção de zinco: a hidrometalúrgica e a pirometalúrgica. A rota hidrometalúrgica, a qual representa aproximadamente 87% da produção mundial, é também denominada de processo eletrolítico, o qual pode ainda ser classificado, de acordo com a forma de obtenção do eletrólito para a recuperação do metal, em: ustulação-lixiviação-eletrólise; lixiviação direta atmosférica; e lixiviação sob pressão.

Já o processo pirometalúrgico, que representa cerca de 13% da produção mundial, pode ser classificado em forno de fusão (ISF), retorta vertical e eletrotérmico.

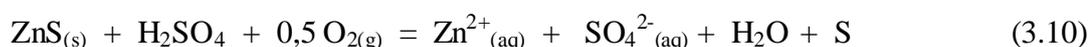
O processo ustulação-lixiviação-eletrólise (ou RLE, *Roasting-Leaching-Electrowinning*) permite a obtenção de zinco metálico com elevado grau de pureza. Este processo pode ser subdividido nas seguintes etapas: (I) ustulação do concentrado sulfetado de zinco (Eqs. (3.1) e (3.2)); (II) lixiviação atmosférica do óxido de zinco (Eq. (3.3)); (III) remoção de impurezas (Fe, As, Ge e Sb) via precipitação do ferro (Eq. (3.4)); (IV) purificação do licor via cementação de cobre, cádmio, cobalto e outros metais com pó de zinco (Eq. (3.5)); e (V) eletrorrecuperação do metal (Eq. (3.6)) (Nasmyth, 2010).



O processo de lixiviação direta atmosférica (ou ZDL, *Zinc Direct Leaching*), desenvolvido pela Outokumpu e utilizado em sete usinas (Brook Hunt, 2012), consiste no tratamento de concentrados sulfetados (Eqs. (3.7) e (3.8)), com solução proveniente da lixiviação ácida do circuito RLE. A lixiviação direta também pode ser utilizada no tratamento de concentrados oxidados e silicatados, caso da Votorantim Metais – Três Marias, e *Scorpion Zinc*, na Namíbia (Eq. (3.9)).



O processo de lixiviação sob pressão (ou ZPL, *Zinc Pressure Leaching*), por sua vez, utilizado em quatro usinas (Cominco Trail, Keed Creek e Hudson Bay, no Canadá, e Balkhash, no Kazaquistão) (Brook Hunt, 2012), diferencia-se da tecnologia de lixiviação direta pelo tratamento do concentrado em reatores de pressão (autoclaves) e pelo consumo de oxigênio puro durante a reação. A principal reação que ocorre nesse processo é:



A rota atualmente utilizada na Votorantim Metais Zinco, em Três Marias - MG (VM-Zn-TM), é única no mundo por integrar o 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% restante da produção. O processo é descrito na patente de autoria de Souza (2005).

3.3. Processo integrado silicato-sulfeto

A integração do circuito silicato-sulfeto, em 1995, resultou no processo então designado “Integrado silicato-sulfeto” e desde então é praticado exclusivamente por esta usina (Souza, 2001). A produção da VM-Zn-TM, que era de aproximadamente 10 mil toneladas/ano em 1970, atingiu aproximadamente 116 mil toneladas/ano em 2000 e em 2012, corresponde à cerca de 192 mil toneladas/ano. O processo integrado da VM-Zn-TM consiste, de forma resumida, das etapas apresentadas na Figura 3.2.

Tabela III.3 - Comparativo da composição química típica dos concentrados silicatado e sulfetado (Histórico de análises realizadas na usina VM-Zn-TM, 2010).

Elemento	Sulfeto (% m/m)	Silicato (% m/m)
Zn	52	42
CaO	0,82	4
MgO	0,27	3
Fe	7	6
Cu	0,65	0,02
Pb	2	0,90
SiO ₂	0,33	23
S	34	0,35
Cd	0,29	0,03
Co	0,004	0,002
Ni	0,006	0,003
Ge	0,0005	0,0014
As	0,029	0,004
Sb	0,016	0,001
F	0,004	0,027
Mn	0,01	–

3.3.1. Circuito Sulfeto

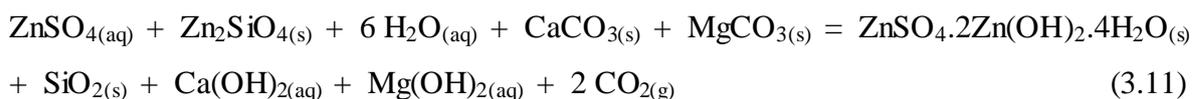
O circuito sulfeto segue o tratamento inicial típico do processo RLE, isto é, a ustulação do concentrado sulfetado, etapa realizada na VM-Zn-TM em um forno ustulador tipo Lurgi com área de 46,4 m², fluxo de ar entre 22000 a 30000 Nm³/h e operação na faixa de temperatura de 900 a 950°C. O concentrado sulfetado tratado no forno ustulador é obtido por processo de concentração via flotação, etapa em que são utilizados diversos reagentes para promover a separação entre o sulfeto de zinco e as impurezas contidas no minério. Os gases gerados no processo de conversão de sulfeto de zinco em óxido de zinco (Eq. (3.1)) são tratados em circuito de lavagem e conversão, produzindo ácido sulfúrico 98%, que supre a demanda da usina nas etapas de lixiviação. Observa-se que dois tipos de

concentrados alimentam o forno ustulador: o concentrado proveniente da Mineração Morro Agudo (MMA), localizada no município de Paracatu (MG), pertencente à Votorantim Metais, e o concentrado importado, proveniente de minas localizadas principalmente no Peru. A alimentação média da usina é de 133 t/dia de ustulado, sendo cerca de 9 t/dia, em média, provenientes do concentrado importado (base 2012).

3.3.2. Circuito Silicato

O concentrado silicatado, inicialmente tratado em autoclave, conforme descrito na patente de autoria de Souza (2004) é obtido por processo de concentração via flotação (Martins, 2011). Em 2012 a alimentação do circuito foi constituída predominantemente do mineral willemita (Zn_2SiO_4), que é extraído da mina de Vazante, localizada no Município de Vazante (MG).

Após a sua obtenção, o concentrado silicatado é repolpado com uma solução aquosa que possui entre 30 e 50 g/L de zinco, produzida no setor de filtragem por meio da lavagem dos resíduos da lixiviação. A polpa resultante é então bombeada para as autoclaves, onde ocorre a solubilização do magnésio, presente na forma de carbonato, assim como a precipitação do zinco presente na solução. Em função dos elevados teores de cálcio e magnésio nessa solução, elementos oriundos do concentrado silicatado (Tabela III.4), torna-se necessária a remoção desses elementos, visando evitar o aumento do consumo de energia na etapa de eletrólise (Barbosa, 1975). No processo de remoção de magnésio por autoclave (Souza, 2004), como a temperatura é elevada (150 a 160 °C) e o meio é básico (pH 6,5), parte do zinco que também foi lixiviado inicialmente, juntamente com o zinco proveniente da solução de repolpamento, precipita sob a forma de um sulfato básico de zinco, sendo o magnésio mantido em solução (Eq. (3.11)).



A temperatura de trabalho nessa etapa, da ordem de 160 °C, não causa a degradação total da matéria orgânica, diferentemente do Processo RLE, onde todo o concentrado sulfetado é ustulado e a temperatura atinge valores da ordem de 900 °C.

A polpa resultante das autoclaves é então filtrada para a separação do concentrado já tratado, com o teor de magnésio menor que 1%. 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 objetivando a adequação do efluente final a ser descartado. A torta dos filtros segue para o processo de lixiviação e posterior espessamento, de onde o *overflow* segue para a linha de tratamento do circuito sulfetado, integrado com a tecnologia RLE. O rendimento global da etapa de lixiviação/filtração do silicato é da ordem de 96% em recuperação de zinco.

3.3.3. Circuito integrado

De acordo com Souza (2005), existem dois pontos de integração dos circuitos sulfeto e silicato, Um deles ocorre na etapa de lixiviação neutra, onde o *overflow* do espessador da lixiviação do concentrado silicatado se junta à alimentação. O outro ocorre na etapa de filtração, onde a jarosita, precipitado obtido de acordo com a (Eq. (3.12)), é adicionada ao *underflow* do espessador da lixiviação do concentrado silicatado.



Na etapa de lixiviação neutra, uma solução de sulfato de zinco com concentração final aproximada de 140-150g/L é obtida e, segue para a etapa de purificação. O processo de purificação é realizado em duas etapas na usina de Três Marias. Nesta usina, especificamente, a etapa de “descobreamento” (cementação do cobre - Cu) é eliminada pelos teores relativamente baixos de cobre no concentrado silicatado (89% do concentrado tratado), relativamente isento deste metal. Somente em condições operacionais atípicas, em que a concentração de cobre se eleva em função da composição do concentrado sulfetado, faz-se necessária a operação dessa terceira etapa.

O primeiro estágio de purificação, com o objetivo de cementar o cobalto, utiliza o tartarato de potássio e antimônio ($\text{KSbC}_4\text{H}_2\text{O}_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$) como ativador, sulfato de cobre e pó de zinco, em temperaturas da ordem de 70-75 °C e pH em torno de 4,0-4,5. O segundo estágio

é realizado com a finalidade de remoção do remanescente de cádmio da solução, com dosagem de pó de Zn superior a 10 kg/h. O consumo de pó de zinco total envolvendo as duas etapas de purificação da usina é de 2,7% em relação ao zinco produzido. Deste valor, em média, 91,1% do consumo é utilizado na 1ª purificação; 8,4% na 2ª purificação; e 0,5% na etapa de tratamento dos resíduos de cementação. O filtrado proveniente da segunda etapa de purificação constitui a solução purificada (SNCp - solução neutra concentrada após a purificação), que é alimentada na etapa de eletrólise. Uma composição típica da solução purificada da usina VM-Zn-TM é apresentada na Tabela III.4. Após a purificação da solução proveniente da lixiviação neutra, esta segue para a etapa de eletrólise, apresentada a seguir.

Tabela III.4 - Composição química típica do licor purificado de zinco da usina VM-Zn-TM.

Elemento	Concentração
Zn	150,52 g/L
Mg	13,02 g/L
Mn	2,19 g/L
Cl	85,04 mg/L
F	11,51 mg/L
TOC	10,75 mg/L
Fe	2,81 mg/L
Cd	316,25 µg/L
Co	139,43 µg/L
Cu	20,89 µg/L
Ni	4,98 µg/L
Ge	1,82 µg/L
Sb	1,37 µg/L
As	1,25 µg/L

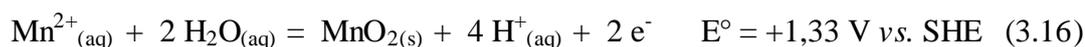
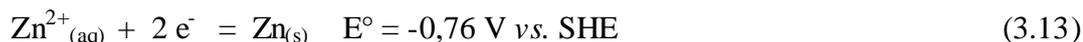
3.4. Eletrólise de Zinco

A eletrólise é a operação unitária que envolve a deposição, no cátodo, do metal presente em uma solução aquosa que contém outros constituintes, que podem ser co-depositados. A solução de alimentação pode ser utilizada diretamente a partir da lixiviação do sólido, ou pode ser parcial ou totalmente purificada antes da eletrodeposição.

A deposição eficiente de zinco requer o uso de solução de sulfato de zinco de elevada pureza (Nicol, 2005). Para isto, no processo RLE, existem duas etapas de purificação propriamente ditas. A primeira etapa ocorre durante a lixiviação dos óxidos (lixiviação neutra – Figura 3.2), onde são lixiviados, além do zinco, diversos outros elementos. Esta lixiviação se dá em pH da ordem de 4,2 a 4,8, onde os íons Fe^{3+} presentes na solução precipitam na forma de hidróxido de ferro. Como o hidróxido de ferro possui propriedade de adsorção, por ser um sólido gelatinoso, diversos íons metálicos podem ser co-precipitados durante o processo. Já a segunda etapa de purificação ocorre por cementação dos íons metálicos (Feijó, 2008).

O licor alimentado na eletrólise de zinco é proveniente da recirculação do eletrólito (exaurido) das cubas (~50 g/L Zn) que deve ser enriquecido com a solução neutra concentrada purificada (SNCp), de concentração da ordem de 150 g/L Zn, elevando a concentração do licor de alimentação para valores da ordem de 55 a 60g/L.). O consumo de energia nesta etapa é geralmente de 3.000 a 3.500 kWh/t de folha catódica, sendo que cerca de um terço é convertido em calor (Umicore, 2001). A diferença de potencial nas cubas é da ordem de 2,5-3,0 V e as salas são operadas a uma densidade de corrente de 550 A/m² (base 2012).

As principais reações envolvidas no processo, bem com os correspondentes potenciais padrão, são representadas pelas equações catódicas (3.13) e (3.14) e equações anódicas (3.15) e (3.16) (Umicore, 2001), com seus respectivos potenciais padrão de eletrodo:



No catodo, a redução do Zn^{2+} a Zn em condições padrão (Eq. (3.13)) envolve um potencial mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio (Eq. (3.14)). Dessa forma, se for considerada apenas a termodinâmica da reação, a eletrólise de Zn em meio aquoso não seria viável. No entanto, o que torna essa importante reação possível em meio aquoso é a cinética lenta da reação de evolução de hidrogênio na superfície do zinco. No anodo a equação (3.15) representa a oxidação da água, com liberação de oxigênio, enquanto a equação (3.16) representa a oxidação do íon manganês a MnO_2 . A formação de uma camada protetora de MnO_2 na superfície dos anodos de chumbo e prata auxilia na diminuição da taxa de corrosão deste, reduzindo assim o custo com reposição de anodos e a contaminação de chumbo no depósito de zinco (Nicol, 2005).

Os estudos foram desenvolvidos utilizando solução industrial da VM-Zn-TM, onde a eletrodeposição de zinco contido no licor concentrado, aproximadamente 50-55 g/L Zn, ocorre em ciclos de 24 h na sala B e de 36 h na sala D. As principais diferenças entre as duas salas de eletrólise referem-se à tecnologia utilizada no estripamento dos cátodos de zinco e às áreas dos eletrodos. Enquanto na sala B a remoção de cátodos (área útil para deposição = 1,23 m²) é manual, na sala D a remoção de cátodos (área útil para deposição = 3,20 m²) é automatizada, com tecnologia e projeto adquiridos da *Unión Minière Engineering*. Os anodos utilizados em ambas as salas são laminados e constituídos de liga Pb-Ag, com concentração de Ag entre 0,4 e 0,7%. Os anodos das Salas B e D tem áreas úteis de 1,1 m² e 2,9 m², respectivamente.

3.4.1. Eficiência de corrente

A eficiência de corrente é um dos parâmetros mais importantes do processo de eletrorrecuperação, juntamente com o consumo específico de energia. Este indicador avalia a relação entre a massa de metal depositada e a massa teórica, calculada a partir da lei de Faraday. Para uma determinada corrente aplicada, a eficiência de corrente (E_c) pode ser calculada conforme a equação (3.17)

$$EC = \frac{m}{m_f} = \frac{m nF}{(i t M)} \quad (3.17)$$

onde m representa a massa de metal depositada, em g; m_f a massa calculada a partir da lei de Faraday, em g; i a corrente, em A; t o tempo de deposição, em s; M a massa atômica do metal, em g/mol; n o número de elétrons envolvidos na reação; e F a constante de Faraday, 96500 C/mol.

A eficiência de corrente é um indicador da produtividade da eletrólise. Os principais motivos de perda de eficiência de corrente estão relacionados à taxa de formação de hidrogênio e codeposição de impurezas metálicas no cátodo. Em solução de sulfato de zinco de elevada pureza, a redução do íon hidrogênio é muito lenta e este impacto é minimizado. No entanto, vários íons metálicos podem catalisar a redução desse íon (Nicol, 2005). Com relação ao efeito de impurezas metálicas na perda de eficiência de corrente, a Tabela III.5 demonstra que os elementos Ge e Sb apresentam os maiores impactos, seguidos pelo Cu e Tl. Há evidências de que os elementos Ge e Sb formam hidretos metálicos com o zinco, causando a redissolução deste metal, o que explicaria esse efeito considerável no processo de deposição (Robinson e O'Keefe, 1976). Os elementos Cd e Pb, por sua vez, não tem efeito significativo na perda de eficiência de corrente, porém, quando co-depositados, reduzem a qualidade do depósito de zinco.

Tabela III.5 - Efeito de alguns íons metálicos na perda de eficiência de corrente da eletrorrecuperação de zinco (adaptado de Nicol, 2005).

Elemento	Concentração (mg/L) necessária para reduzir em 1% a eficiência de corrente
Ge	0,002
Sb	0,002
Cu	0,12
Tl	0,5
Co	1,0
Ni	1,0
Cd	Sem efeito
Pb	Mínimo

A manutenção de uma elevada eficiência de corrente dependerá essencialmente da concentração de íons Zn^{2+} em solução, acidez e temperatura do eletrólito, densidade de corrente aplicada, tempo de deposição do metal e conteúdo de impurezas e aditivos presentes nos eletrólitos (Nicol, 2005). A relação entre a concentração de íons Zn^{2+} e H^+ em solução foi avaliada no presente trabalho, como detalhado na metodologia. Tal investigação, entretanto, não representa o objetivo principal desta dissertação de mestrado. Conforme ressaltado anteriormente, a concentração de impurezas metálicas na solução deve ser rigorosamente controlada devido aos efeitos adversos causados no processo, como melhor discutido na próxima seção.

3.4.2. Efeitos de impurezas metálicas presentes na solução

Durante a eletrorrecuperação do zinco, duas reações principais acontecem no catodo: uma é a deposição do zinco (Eq. (3.13)) e a outra é a evolução de hidrogênio (Eq. (3.14)). Em uma solução eletrolítica de zinco, pura, mais de 90% das reações de redução que ocorrem no cátodo corresponde à formação do depósito de zinco. A reação de evolução de hidrogênio é uma reação secundária, porém bastante estudada por causa da sua importância em diferentes áreas. O eletrólito normalmente contém uma série de impurezas metálicas,

como Ni, Co, As, Sb, Ge, Cu, Fe, Cd, que por serem mais eletropositivos que o zinco, depositam-se preferencialmente. A presença destes pode ser muito prejudicial ao processo, visto que resulta em má qualidade do depósito, redução da eficiência de corrente e elevação da voltagem. Algumas dessas impurezas, como Ni e Co, por exemplo, podem acelerar a reação de evolução de hidrogênio pela redução da sobretensão¹, associada a esta reação (Bozhkov *et al.*, 1992).

Mackinnon (1987) investigou a influência dos metais dos grupos IIIA, IVA, VA e VIA da tabela periódica, correlacionando o número atômico e período de diferentes espécies metálicas sobre a eficiência de corrente da eletrorrecuperação de zinco (Figura 3.3). O autor observou que a eficiência de corrente tende a reduzir com a elevação do número atômico de elementos do mesmo período na tabela periódica. Além disso, de acordo com os efeitos demonstrados pelos íons As(III) e As(V), a eficiência de corrente também tende a reduzir com a redução do número de elétrons nas camadas eletrônicas. No entanto o autor não explica detalhadamente as tendências observadas.

Mureşan (1996) estudou a interferência do Cd, Cu e Fe na eletrodeposição do zinco. Neste trabalho, o autor observou que os metais Cd e Cu codepositam com o zinco no cátodo e reduzem a sobretensão de nucleação deste metal, o que favorece a reação, enquanto o metal Fe inibe a deposição do zinco pela elevação desta sobretensão. Ivanov (2004) estudou o efeito do Ge, Sb e Ni e concluiu que todos esses elementos causam perda na eficiência de corrente da eletrodeposição do zinco; em concentrações mais elevadas, observou-se que tais impurezas causam a dissolução total do zinco depositado.

De modo geral, as impurezas metálicas são prejudiciais à eletrodeposição do zinco, causando redução na eficiência de corrente ou contaminação do depósito. No entanto, alguns estudos mostram que adições de alguns compostos orgânicos podem minimizar os efeitos de íons metálicos, e em condições bem controladas, a combinação de íons metálicos, tais como Sb, e de compostos orgânicos (gelatina, goma arábica e lauril sulfato de sódio) podem até mesmo elevar a eficiência de corrente (Zhang, 2009). O efeito de impurezas orgânicas no processo de eletrodeposição de zinco, objetivo principal da presente dissertação de mestrado, será melhor discutido na próxima seção.

¹ A sobretensão é definida como a diferença entre o potencial e o potencial de equilíbrio

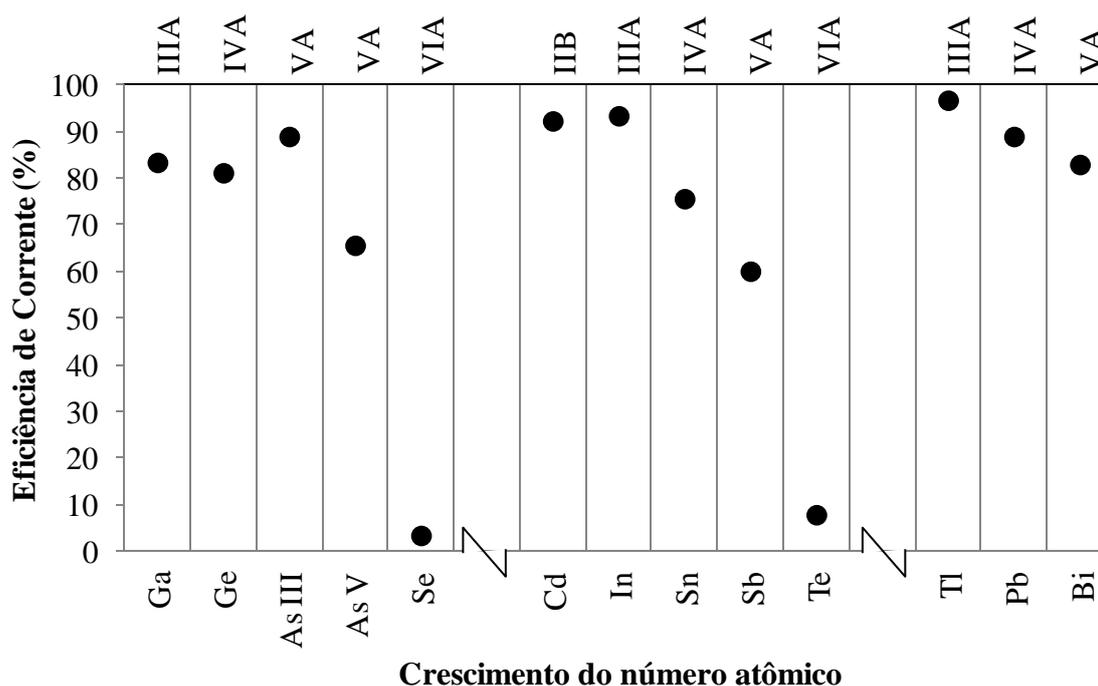


Figura 3.3 - Eficiência de corrente da deposição do zinco em função do número atômico das impurezas (adaptado de Mackinnon 1987).

3.4.3. Efeitos de compostos orgânicos presentes na solução

Os efeitos de compostos orgânicos na eletrolise do zinco têm sido amplamente estudados, principalmente no que se refere ao papel de aditivos. Esses efeitos, que vão desde melhorias na eficiência de corrente à não deposição do zinco, dependem de fatores como a concentração no eletrólito, ou seja, um determinado composto orgânico pode apresentar efeito positivo ou deletério na deposição do metal em função da sua concentração (Mackinnon, 1990).

A atividade dos orgânicos na solução de alimentação de processos de eletrorecuperação de zinco é geralmente descrita em termos da adsorção de tais compostos na superfície dos catodos de alumínio (Mackinnon *et al.*, 1988, 1990; Das *et al.*, 1997; Tripathy *et al.*, 1997, 1998, 1999, 2004; Alfantazi e Dreisinger, 2006; Ballesteros *et al.*, 2007; Gomes e Silva Pereira, 2006; Recéndiz *et al.*, 2007; Sarangi *et al.*, 2009; Dhak *et al.*, 2011). A adsorção de moléculas orgânicas na área de reação dos catodos pode ter efeitos consideráveis na

cinética de transferência de elétrons por meio de bloqueio de sítios ativos para a nucleação do metal (*i.e.*, pontos com alta densidade de carga) e interações eletrostáticas entre as espécies eletroativas e as moléculas adsorvidas. Estes fenômenos, cujas intensidades dependem da estrutura das moléculas orgânicas, podem resultar em efeitos consideráveis nas taxas de deposição do zinco e evolução de hidrogênio.

Além da importância do tipo e tamanho da molécula para o processo de adsorção, a atividade dos compostos orgânicos também depende da concentração dessas moléculas em solução. Quando a concentração atinge a concentração crítica de formação de micelas (CCM), específica para cada composto, multicamadas de orgânicos se formam na interface eletrodo-solução (Vittal *et al.*, 2006). Isto resulta em maior viscosidade interfacial e, conseqüentemente, em menor difusividade dos íons metálicos para os sítios ativos do catodo. Desse modo, há menor transferência de massa e, portanto, menor taxa de redução.

Os efeitos de moléculas orgânicas presentes na interface eletrodo-solução (dupla camada elétrica / camada de difusão) em processos de eletrorecuperação de metais base também foi discutido por Winand (1992). De acordo com esse autor, quando as moléculas adsorvem física ou quimicamente na superfície do metal, mas não apresentam afinidade por moléculas de água, o orgânico pode afetar consideravelmente o processo catódico. Por outro lado, se as moléculas adsorvem física ou quimicamente na superfície e apresentam afinidade pela água, o orgânico pode inibir o processo catódico dependendo da concentração em solução ou, eventualmente, atuar como um aditivo.

No geral, as contaminações dos eletrólitos com orgânicos nos processos RLE são reduzidas, mas podem ocorrer por presença de flocculantes, que são utilizados nos espessadores durante a obtenção da solução rica em zinco, ou por óleos e graxas, utilizados em diversos equipamentos. Para os processos de lixiviação direta, além desses contaminantes, pode haver contaminação do eletrólito por orgânicos provenientes do próprio minério ou reagentes utilizados durante as etapas de beneficiamento, principalmente, na operação de flotação. Todavia, é importante ressaltar novamente que há uma tendência mundial de tratamento de minérios complexos e de baixo teor metálico, o que permite prever um aumento gradual da concentração de orgânicos na solução de

alimentação da etapa de eletrorrecuperação de zinco. Nesse sentido, uma melhor compreensão dos efeitos de tais contaminantes torna-se extremamente relevante.

3.4.3.1. Efeitos de impurezas orgânicas

Poucos trabalhos sobre o efeito de impurezas orgânicas no processo de eletrodeposição de zinco estão disponíveis na literatura. Há evidências de que compostos adicionados ao eletrólito para reduzir névoa ácida (Mackinnon *et al.*, 1980; Hosny, 1993; Mackinnon, 1994; Dhak *et al.*, 2011), reagentes utilizados em extração por solvente (Mackinnon *et al.*, 1980) e surfactantes adicionados na solução de lixiviação (Mackinnon *et al.*, 1988; Alfantazi e Dreisinger, 2003) causam efeitos negativos ao processo. Tais efeitos incluem uma redução da eficiência de corrente e elevação do consumo de energia, e alterações na estrutura cristalina do depósito, o que pode afetar as suas propriedades mecânicas, comprometendo a eficiência da operação de estripamento. A atividade de tais compostos orgânicos em solução também tem sido descrita pela adsorção na superfície dos catodos de alumínio, como discutido na última seção.

3.4.3.2. Efeitos de aditivos orgânicos

Os aditivos utilizados na eletrólise de zinco podem ser agrupados em duas categorias: inorgânicos e orgânicos (Villas Bôas, 1979). Um aditivo inorgânico muito utilizado na eletrólise do zinco com o objetivo de complexar o chumbo solúvel, reduzindo assim a deposição no cátodo, é o carbonato de estrôncio - SrCO_3 (Cruz, 2010). Os aditivos orgânicos podem ainda ser classificados em não iônicos, aniônicos e catiônicos (Oniciu e Mureşan, 1991). Poucos trabalhos discutem a utilização de aditivos aniônicos. Tais compostos são caracterizados por grupos polares solúveis na sua estrutura, tais como carboxilatos, sulfonatos, sulfetos e fosfatos. Com relação à utilização de aditivos catiônicos, diversos trabalhos podem ser encontrados sobre a adição de gelatina ou goma arábica no eletrólito, os quais são moléculas catiônicas em solução ácida. Na eletrólise industrial de zinco, estes compostos também representam os aditivos mais comumente utilizados.

Normalmente, os aditivos orgânicos são adicionados no eletrólito com os seguintes objetivos:

- (i) Elevar a eficiência de corrente do processo de deposição (Tripathy, 1998);
- (ii) Melhorar a morfologia do depósito de zinco (Ballesteros, 2007);
- (iii) Reduzir a evolução de ácidos durante a eletrólise (Alfantazi, 2003; Gomes, 2006)

De acordo com Oniciu e Mureşan (1991), aditivos orgânicos utilizados para melhorar a qualidade do produto, também conhecidos como *leveling* ou *smoothing agents*, atuam no refinamento de grão do depósito e alteração das orientações de crescimento dos cristais de zinco. A adição de tais compostos à solução também causa a polarização² do cátodo. Vários estudos usando a técnica de voltametria cíclica indicaram a polarização ou despolarização da nucleação de zinco em função da adição de aditivos orgânicos. Normalmente, esses compostos tendem a elevar a sobretensão de nucleação, enquanto íons metálicos tendem a reduzir (Mackinnon, 1990).

Diversos aditivos orgânicos foram investigados para melhorar a qualidade do depósito de zinco e elevar a eficiência de corrente do processo de eletrodeposição (Winand, 1992; Lamping e O'Keefe, 1976; Mackinnon e Fenn, 1984; Mackinnon *et al.*, 1987; Mackinnon *et al.*, 1991; Karavasteva e Kraivanov, 1993; Gonzalez-Dominguez e Lew, 1995). Tais aditivos orgânicos são adicionados ao eletrólito em concentrações muito específicas, a fim de se obter os resultados esperados de eficiência de corrente e qualidade do depósito. Alguns aditivos são benéficos apenas quando combinados com íons antimônio (Sb^{3+}) (Mackinnon e Brannen, 1977; Mackinnon *et al.*, 1979, 1990; Das *et al.*, 1997; Tripathy *et al.*, 1997, 1998, 1999, 2004; Gomes e Silva Pereira, 2006; Ballesteros *et al.*, 2007; Recéndiz *et al.*, 2007; Sarangi *et al.*, 2009; Zhang e Hua, 2009a,b; Zhang *et al.*, 2009).

Diversas publicações tem demonstrado que adição de gelatina combinada com íons Sb^{3+} no eletrólito de zinco pode elevar a eficiência de corrente e melhorar a qualidade do depósito (Robinson e O'Keefe, 1976; Mackinnon e Brannen, 1977; Mackinnon *et al.*, 1987, 1990; Tripathy *et al.*, 1997, 1998, 1999; Zhang *et al.*, 2009). A gelatina, conjunto de aminoácidos hidrolisados e positivamente carregados em meio ácido, bloqueiam os pontos de elevada densidade de corrente presentes no depósito, desacelerando a deposição preferencial do zinco nestes pontos e, portanto, permitindo uma deposição mais homogênea na superfície.

² A polarização é o aumento da sobretensão de nucleação, ou seja, condição de formação inicial de núcleos de Zn na superfície do eletrodo.

Mackinnon (1987) propõe que a interação entre as moléculas de gelatina e os íons Sb^{3+} , em concentrações específicas, permite controlar a sobretensão de nucleação do zinco e a orientação de crescimento dos cristais, de forma que a eficiência de corrente possa atingir um valor máximo.

A Tabela III.6 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos em diversos trabalhos disponíveis na literatura. De maneira geral, tanto nas investigações utilizando-se soluções sintéticas quanto soluções industriais, a eficiência de corrente aumenta com a adição de aditivos na solução até uma concentração limite, a partir da qual a eficiência de corrente tende a decrescer. A adição de baixas concentrações de íon antimônio (Sb^{3+}) em soluções livre de aditivos orgânicos causa a redução da eficiência de corrente. Os resultados também indicam que os aditivos podem afetar positivamente a eletrólise, quando soluções contendo íons Sb^{3+} são tratadas. Como já mencionado, há um aumento na sobretensão de nucleação (NOP, em inglês, *Nucleation Overpotential*) do zinco a partir de soluções contendo aditivos orgânicos. Na presença de íon Sb^{3+} na solução, o valor do NOP tende a reduzir.

Avaliando os artigos citados na tabela Tabela III.6, observa-se que os orgânicos estudados enquadram-se preferencialmente na classe de aditivos, visando elevação na eficiência de corrente, na melhoria na qualidade do depósito e redução da evolução de névoa ácida. Apenas, em (Alfantazi e Dreisinger, 2003) os trabalhos focalizaram o estudo do efeito de reagentes utilizados em processos posteriores a eletrólise. O comportamento desses reagentes ou de contaminantes (como óleos lubrificantes) na eletrólise do Zn merece estudo detalhado.

A grande maioria dos trabalhos já publicados foram realizados com solução sintética e para processos em batelada, o que pode não representar o que ocorre na prática. Com relação aos depósitos, estes têm sido geralmente caracterizados pela pureza, morfologia e estrutura cristalina. Não há uma caracterização das propriedades mecânicas desses materiais, as quais podem ter sido alteradas pela ação dos orgânicos, assim comprometendo a eficiência da etapa de estripamento. Este comprometimento envolve a necessidade de se retirar manualmente o Zn depositado no catodo de alumínio devido a sua baixa resistência mecânica, causando assim paradas no processo, aumento do tempo de deposição do Zn,

aumento da probabilidade de curto circuito e, finalmente, queda da produção. Por fim, não foram encontrados trabalhos discutindo os efeitos de orgânicos utilizados na etapa de beneficiamento de concentrado silicatado de zinco, como os compostos avaliados no presente trabalho.

Com base na discussão anterior, as seguintes lacunas identificadas nas investigações dos efeitos de compostos orgânicos na eletrólise de zinco, serão objeto de estudo desta dissertação:

- (i) Identificação dos efeitos de reagentes utilizados no beneficiamento de minérios silicatados de Zn (coletores e floculantes) e de orgânicos utilizados em sistemas auxiliares (óleos lubrificantes);
- (ii) Comparação dos efeitos de impurezas orgânicas em soluções industrial e sintética;
- (iii) Comparação dos efeitos das impurezas para processos contínuos e em batelada;
- (iv) Avaliação dos efeitos de impurezas orgânicas na resistência mecânica dos depósitos de zinco.

Tabela III.6 - Efeitos de compostos orgânicos (impurezas / aditivos) e íons antimônio na eletrólise de zinco.

Referência	Condições experimentais	Observações
Robinson e O' Keefe, 1976	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo Pb-Ag; - Deposição 1-30 h; 30-50 °C; 40, 70 e 100 A/ft²; - Solução industrial: ~55 g/L Zn²⁺; ~150 g/L H₂SO₄; 0-100 mg/L gelatina; 0-0,08 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 91-94%; - Para tempo de deposição de 20 h, EC diminui linearmente com teor de gelatina de 94% (5 mg/L) para 84% (50 mg/L); - Redução de EC com o aumento da concentração de Sb³⁺. Para 2 h, de 87% (0,04 mg/L) para 70% (0,08 mg/L).
Mackinnon e Brannen, 1977	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al (99,6%); anodo de Pt; - Deposição 1 h; 35 °C; 215, 430, 807 A/m²; - Solução industrial: ~55 g/L Zn²⁺; ~200 g/L H₂SO₄; 0-50 mg/L gelatina; 0-0,10 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - A adição de 0,04 mg/L de Sb³⁺ na solução causa a despolarização da deposição de zinco (redução da sobretensão de nucleação); - A adição de 30 mg/L de gelatina resulta em uma significativa polarização dessa reação (aumento da sobretensão de nucleação); - Polarizações intermediárias foram obtidas combinando o efeito de 0,04 mg/L de Sb³⁺ e 30 mg/L de gelatina.
Malta <i>et al.</i> , 1987	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo Pb-Ag; - Deposição 1 h; 35 °C; 430 A/m²; - Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~150 g/L H₂SO₄; 0-40 mg/L gelatina; 0-0,5 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 95%; - EC diminui com adição crescente de Sb³⁺: ~81% (0,1 mg/L) para ~30% (0,25 mg/L); - A adição de gelatina na solução (< 15 mg/L) causa uma diminuição de EC; - EC diminui para 91% quando 0,15 mg/L Sb³⁺ e 15 mg/L gelatina são adicionados a solução.
Malta <i>et al.</i> , 1990	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo de Pt; - Deposição 6 h; 38 °C; 500 A/m²; - Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~200 g/L H₂SO₄; 0-60 mg/L gelatina; 0-0,08 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 91%; - EC reduz devido à adição de gelatina na solução: 85,9% (60 mg/L); - EC aumenta com pequena quantidade de Sb³⁺: 93,3% (0,015 mg/L); - A sobretensão de nucleação determinada para as várias combinações de gelatina e Sb³⁺ é sempre inferior à obtida na presença de apenas gelatina.

(Continuação) Tabela III.6 - Efeitos de compostos orgânicos (impurezas / aditivos) e íons antimônio na eletrólise de zinco.

Referência	Condições experimentais	Observações
Hosny, 1993	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo de Pb; - Deposição 1 h; 22 °C; 300-1300 A/m²; - Solução sintética: ~50-100 g/L Zn²⁺; ~100-200 g/L H₂SO₄; 0-4,4 mg/L nonilfenol oxi etileno. 	<ul style="list-style-type: none"> - A adição do orgânico na solução diminui a EC com o aumento da concentração para todas as densidades de corrente investigadas; - A voltagem da célula aumenta com o aumento da densidade de corrente e aumento da concentração de orgânico.
Karavasteva e Karaivanov, 1993	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo Pb-Ag 1%; - Deposição 8 h; 36-38 °C; 1000 A/m²; - Solução industrial: ~45-49 g/L Zn²⁺; ~115-120 g/L H₂SO₄; 0-150 mg/L nonilfenol polietileno glicol (D1), 4'-ácido dissulfônico (D2); 0-50 mg/L de polietilenoglicol (D3). 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 75,9%; - EC aumenta para 88,1% com 14,5 mg/L de D1 + 14,5 mg/L de D2; - EC aumenta para 87,5% com 14,5 mg/L de D1 + 14,5 mg/L D2 + 5mg/L D3.
Mackinnon, 1994	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo de Al; anodo Pt; - Deposição 24 h; 35 °C; 430 A/m²; - Solução sintética: ~50 g/L Zn²⁺; ~150 g/L H₂SO₄; 0-50 mg/L Dowfroth; 0-30 mg/L Saponin; 0-0,08 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 94%; - EC diminui com o aumento da concentração de Dowfroth para um valor mínimo de 88,3% a 15 mg/L; - EC diminui para 91% com a adição de 30 mg/L Saponin; - EC aumenta com a adição de baixas concentrações de Sb³⁺.
Das <i>et al.</i> , 1997	<ul style="list-style-type: none"> - Catodo Al (99.9%); anodo Pt (99.9%); - Deposição 2 h; 25 °C; 400 A/m²; - Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~150 g/L H₂SO₄; 0-40 mg/L 2-cianopiridina ou goma arábica ou 4-etilpiridina; 0,04 mg/L Sb³⁺. 	<ul style="list-style-type: none"> - EC a partir de solução sem orgânicos: 89,6%; - A adição dos aditivos causa diminuição de EC; - A adição combinada de Sb³⁺ e 4-ethylpyridine (40 mg/L) aumenta EC; - A adição combinada de Sb³⁺ e 2-cyanopyridine (40 mg/L) aumenta EC.

(Continuação) Tabela III.6 - Efeitos de compostos orgânicos (impurezas / aditivos) e íons antimônio na eletrólise de zinco.

Referência	Condições experimentais	Observações
Tripathy <i>et al.</i> , 1997	<ul style="list-style-type: none">- Catodo de Al; anodo de Pb-Ag 1%;- Deposição 2 h; 40 °C; 400 A/m²;- Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~150 g/L H₂SO₄; 0-40 mg/L gelatina ou lauril sulfato de Sódio (SLS); 0,08 mg/L Sb³⁺.	<ul style="list-style-type: none">- EC a partir de solução sem orgânicos: 89,3%;- A adição dos orgânicos na solução causa um aumento de EC até valor máximo de concentração para cada orgânico. A adição de Sb³⁺ diminui a EC;- A adição combinada de Sb³⁺ e SLS apresenta efeito benéfico na EC;- A adição de 1 mg/L SLS aumenta a sobretensão de nucleação de 116 para 132 mV. A adição de 0,04 mg/L Sb³⁺ diminui essa sobretensão para 72 mV.
Tripathy <i>et al.</i> , 1998	<ul style="list-style-type: none">- Catodo de Al; anodo de Pb-Ag 1%;- Deposição 2 h; 40 °C; 400 A/m²;- Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~150 g/L de H₂SO₄; 0-40 mg/L cloreto de tetrabutilamônio (TEBA Cl); 0-5 mg/L gelatina; 0,02 mg/L Sb³⁺.	<ul style="list-style-type: none">- EC a partir de solução sem orgânicos: 89,3%;- A adição de 2 e 40 mg/L TEBA Cl aumenta a EC para 92,8% e 89,7%, respectivamente;- Na presença de 0,01 mg/L Sb³⁺ a adição de TEBA Cl até 2 mg/L resulta em aumento na EC (até 95,6%), embora a EC diminui em altas concentrações de TEBA Cl.
Tripathy <i>et al.</i> , 1999	<ul style="list-style-type: none">- Catodo de Al; anodo de Pb-Ag 1%;- Deposição 2 h; 40 °C; 400 A/m²- Solução sintética: ~55 g/L Zn²⁺; ~ 150 g/L H₂SO₄; 0-40 mg/L brometo de cetiltrimetilamônio (CTA Br) ou brometo de tetrabutilamônio (TBA Br); 0,08 mg/L Sb³⁺.	<ul style="list-style-type: none">- EC a partir de solução sem orgânicos: 89,3%;- A adição de 1 mg/L CTA Br aumenta a EC para 93% , mas diminui para 79% com 40 mg/L em solução;- A adição de 10 mg/L TBA Br aumenta a EC também para 93% , mas diminui para 91% com 40 mg/L em solução;- A adição combinada de 0,01 mg/L Sb³⁺ e 1 mg/L CTA Br aumenta a EC para 94%, mas diminui para maiores concentrações de orgânico e Sb³⁺.

(Continuação) Tabela III.6 - Efeitos de compostos orgânicos (impurezas / aditivos) e íons antimônio na eletrólise de zinco.

Referência	Condições experimentais	Observações
Alfantazi e Dreisinger, 2003	- Catodo de Al; anodo de Pb-Ag 0,75%; - Deposição 1,5 h; 38 °C; 500 A/m ² ; - Solução industrial: ~62 g/L Zn ²⁺ ; ~190 g/L H ₂ SO ₄ ; 0-10 ppm de orthophenylene diamine (OPD) ou sodium lignin sulfonate (SLS).	- EC a partir de solução sem orgânicos: 89,3%; - EC diminui significativamente na presença de 3 ppm OPD (60%) e 5 ppm OPD (20%); - A adição de SLS praticamente não teve efeito sobre a EC; - A adição de OPD diminui a voltagem da célula, enquanto a adição de SLS aumenta a voltagem.
Sarangi <i>et al.</i> , 2009	- Catodo de Al; anodo de Pb-Ag 1%; - Deposição 2 h; 40 °C; 400 A/m ² - Solução sintética: ~55 g/L Zn ²⁺ ; ~ 150 g/L H ₂ SO ₄ ; 0-40 mg/L perfluoroglutaric acid (PFGA); 0-0,08 mg/L Sb ³⁺ .	- EC a partir de solução sem orgânicos: 89,3%; - A adição de 0,5 mg/L PFGA na solução aumenta a EC para 94,4%; - A adição de Sb ³⁺ diminui a EC, mesmo na presença do orgânico.

Legenda: EC = Eficiência de Corrente.

4. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

4.1. Compostos orgânicos

Diferentes reagentes orgânicos utilizados em diferentes etapas da produção de zinco a partir de minério silicatado e compostos utilizados em sistemas auxiliares foram selecionados para os ensaios de eletrólise, como listado na Tabela IV.1. Quantidades residuais de tais orgânicos podem estar contidas na solução de alimentação das cubas de eletrólise.

Tabela IV.1 - Compostos orgânicos utilizados na metalurgia extrativa do zinco na unidade de Vazante e Três Marias.

Composto orgânico*	Operação / Processo	Função
Amina	Flotação de willemita $Zn_2(SiO_4)$	Coletor catiônico de minerais de zinco
Óleo de arroz	Flotação inversa de carbonatos	Coletor das impurezas de magnésio e carbonatos
Pietfloat	Flotação inversa de carbonatos	Coletor das impurezas de magnésio e carbonatos
Hidroback	Redutores e sistemas hidráulicos	Óleo lubrificante
Husoli	Redutores e sistemas hidráulicos	Óleo lubrificante
Flonex	Espessamento	Floculante

* Nome comercial.

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada previamente para a identificação dos grupos funcionais característicos de cada composto orgânico (Majuste *et al.*, 2012). As análises indicaram grupos funcionais polares devido à presença de pares de elétrons livres em átomos de oxigênio e nitrogênio e que, portanto, podem interagir com as moléculas de água e espécies eletroativas, tais como íons Zn^{2+} e H^+ . Os seguintes grupos funcionais

foram identificados: amida primária – R—CONH₂ (compostos “Flonex” e “Pietfloat”); amina primária (predominantemente) – R—NH₂ – e éter – R—O—R (composto “Amina”); e carboxil – R—COOH (composto “Óleo de arroz”). As análises dos óleos lubrificantes, “Husoli” e “Hidroback”, indicaram apenas o grupo alquil – R—CH₃, apolar.

O composto “Óleo de arroz” também foi caracterizado por cromatografia líquida de alta performance e os resultados da análise indicaram que esse composto é uma mistura de ácidos carboxílicos saturados e insaturados, com cadeias de 16 e 18 átomos de carbono (Majuste *et al.*, 2012). O tamanho aproximado das cadeias dos compostos orgânicos “Flonex”, “Pietfloat” e “Amina” não foi definido por limitações técnicas. Já os óleos lubrificantes, “Husoli” e “Hidroback”, foram caracterizados por cromatografia gasosa como hidrocarbonetos saturados (Majuste *et al.*, 2012). Enquanto o composto “Hidroback” possui cadeia com aproximadamente 15 átomos de carbono, o composto “Husoli” possui cadeia mais longa, com número superior a 28 átomos de carbono.

4.2. Caracterização das soluções utilizadas nos ensaios de eletrólise

A solução de alimentação da eletrólise de zinco utilizada nesta investigação foi coletada na VM-Zn-TM no dia 28/12/2012. A concentração das principais espécies metálicas presentes na solução foram determinadas de acordo com as técnicas listadas na Tabela IV.2. Observa-se que a concentração de matéria orgânica na solução utilizada nos ensaios foi determinada por análises de COT (carbono orgânico total), CI (carbono inorgânico) e CT (carbono total), utilizando analisador TOC-V (Shimadzu, modelo CSN).

A solução sintética foi preparada a partir da lixiviação de óxido de zinco industrial (qualidade farmacêutica) com solução de ácido sulfúrico PA 96% (MERCK) e água deionizada.

Tabela IV.2 – Técnicas analíticas utilizadas para caracterização do eletrólito.

Elemento	Unid.	Técnica de Análise
As	µg/L	Gerador de Hidretos com Plasma
Ge	µg/L	Voltametria
Sb	µg/L	Voltametria
Mg	g/L	Absorção Atômica
Cu	mg/L	Voltametria
Mn	mg/L	Absorção Atômica
Zn	g/L	Volumetria com EDTA
Co	mg/L	Colorimetria
C	mg/L	TOC
H ₂ SO ₄	g/L	Titulação

4.3. Ensaio de eletrólise

Os ensaios de eletrólise de zinco foram conduzidos na VM-Zn-TM. Todos os ensaios foram realizados em cubas eletrolíticas com volume útil de 2 litros e controle integrado de temperatura, utilizando um aquecedor/agitador IKA, modelo C-MAG HS7 (Figura 4.1). As cubas eletrolíticas contêm um cátodo de alumínio (99,5% pureza), com dimensões 6,0 cm x 5,6 cm, imerso entre dois anodos de liga Pb-Ag (0,5% Ag) laminados e jateados, com dimensões 6,0 cm x 4,8 cm. O espaçamento entre anodo e catodo foi de 2 cm. A temperatura dos ensaios foi mantida constante em 38 °C e a agitação em 500 rpm. A densidade de corrente também foi mantida constante (530 A/m²), valor utilizado na operação industrial. A corrente foi fornecida ao circuito por fonte contínua (DC Power Supply FA1030). A eficiência de corrente foi calculada a partir da equação 3.20, como apresentado anteriormente.

As concentrações iniciais de Zn²⁺ e H₂SO₄ na solução de eletrólise foram, respectivamente, 62,0 g/L e 165,0 g/L, valores utilizados no processo industrial da VM-Zn-TM. O tempo total de cada ensaio foi de 6 h de deposição, o qual foi definido em função de ensaios preliminares realizados por 36, 24, 12 e 6 h, os quais indicaram para tempos de deposição maiores que 6 h a formação de dendritos nos depósitos de zinco, os quais causavam curto-

circuito. A reposição da concentração de zinco na solução, devido à deposição no catodo, foi realizada em intervalos de 2 h. Ensaios com fluxo contínuo de solução (taxa de alimentação = 0,42 mL/min) também foram realizados a fim de comparar os efeitos dos orgânicos na eficiência de corrente para diferentes tipos de processo. Todos os ensaios foram realizados em duplicata. Além dos ensaios de eletrólise de zinco usando a solução industrial, ensaios com solução sintética também foram realizados nas mesmas condições descritas acima, visando avaliar os efeitos dos orgânicos na ausência de outras espécies metálicas e de orgânico residual.



Figura 4.1 – Conjunto de cubas eletrolíticas da VM-ZN-TM.

4.3.1. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na eficiência de corrente

Os efeitos de possíveis impurezas orgânicas presentes na solução de alimentação da eletrólise de zinco foram avaliados por meio da adição dos compostos orgânicos listados na Tabela IV.1, em dois níveis de concentração: 50 e 100 mg/L. Por meio de análise comparativa entre os efeitos observados, foi possível detectar os reagentes que mais afetam a eficiência de corrente do processo e a qualidade do produto. Todos os ensaios foram

realizados em duplicata. Para estes ensaios, a solução industrial foi tratada previamente com carvão ativado visando reduzir a concentração da matéria orgânica já existente. Os ensaios de adsorção da matéria orgânica foram realizados em béquer com agitador mecânico (6258M2-228V – 188W) sob agitação constante (250 rpm) em temperatura ambiente por 6 h. Foi utilizada uma relação de 10 g/L de carvão betuminoso granular, o qual possui 850 m²/g de área superficial específica e 16% de cinzas.

4.3.2. Efeitos das concentrações de zinco e ácido sulfúrico na eficiência de corrente

Ensaio adicionais visando elevar a eficiência de corrente do processo, sem comprometer a qualidade dos depósitos produzidos, também foram realizados. Nesta dissertação, o efeito da concentração de zinco e ácido na eficiência de corrente foi investigado. Estes ensaios foram realizados combinando-se as concentrações de Zn²⁺ (40, 55 e 60 g/L) e H₂SO₄ (150, 165 e 180 g/L) por planejamento estatístico. A escolha dos níveis de concentração baseou-se em concentrações possíveis de serem adotadas na eletrólise industrial. Os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados foram tratados estatisticamente. Assim, determinou-se a correlação da eficiência de corrente com a diferença entre o potencial teórico de redução do zinco e potencial teórico de redução do hidrogênio, como será discutido adiante.

4.3.3. Efeito de aditivo orgânico na eficiência de corrente

Ensaio adicionais com aditivo orgânico comumente utilizado na eletrorrecuperação de zinco (gelatina), como discutido anteriormente, também foram realizados. Os efeitos de gelatina na eficiência de corrente foram investigados nas seguintes concentrações: 0, 1,5, 2,5, 3,5, 5,10, 15 e 20 mg/L. Tendo em vista o efeito positivo desse aditivo quando combinado com íons antimônio (Sb³⁺), a adição desse elemento também foi investigada, nas seguintes concentrações: 0,001, 0,011 e 0,021 mg/L.

4.4. Caracterização dos depósitos de zinco

Os efeitos dos compostos orgânicos na qualidade dos depósitos de zinco foram avaliados nesta dissertação por meio de análises de morfologia, estrutura cristalina e resistência

mecânica. A morfologia de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sem a adição dos compostos orgânicos e soluções contendo os compostos orgânicos (possíveis impurezas) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) usando microscópio FEI (Quanta 200F) e espectrômetro EDAX (New XL30). Todas as micrografias eletrônicas foram obtidas em 15 kV em magnificações de 30 a 5000X. Análises de seções polidas de depósitos de zinco também foram realizadas. Os depósitos foram embutidos em resina epoxi (Epoxiglass 1504/1604) e polidos à úmido com carbetos de silício (SiC, # 800 e 1200) e solução de sílica (partículas de 1,0 e 0,5 μm).

A estrutura dos depósitos foi analisada por difração de raios-X usando difratômetro PANalytical (Empyrean), com tubo de cobre Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Todos os padrões de difração foram medidos em faixa 2θ de 10 a 120°, com passo de 0,06°. Os picos foram identificados pelos padrões de referência fornecidos pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.4.1. Análise de morfologia

A morfologia de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sem a adição dos compostos orgânicos e soluções contendo os compostos orgânicos (possíveis impurezas) foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) usando microscópio FEI (Quanta 200F) e espectrômetro EDAX (New XL30). Todas as micrografias eletrônicas foram obtidas em 15 kV em magnificações de 30 a 5000X. Análises preliminares das superfícies de fratura também foram realizadas. As amostras foram posicionadas perpendicularmente no porta-amostra utilizando-se fita de carbono.

4.4.2. Análise de estrutura cristalina

A estrutura cristalina dos depósitos de zinco foi analisada por difração de raios-X usando difratômetro PANalytical (Empyrean), com tubo de cobre Cu K α 1 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). Todos os padrões de difração foram medidos em faixa 2θ de 10 a 90°, com passo de 0,06°. Os picos foram identificados pelos padrões de referência fornecidos pelo ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.4.3. Análise de resistência mecânica

A resistência mecânica dos depósitos de zinco foi investigada neste trabalho por meio de ensaios de dobramento (ou flexão). A avaliação da resistência mecânica dos depósitos de zinco é fundamental para uma melhor compreensão dos efeitos das impurezas orgânicas na qualidade do produto tendo em vista o esforço de flexão ao qual o material é submetido na etapa de estripamento. Deve-se ressaltar que não foram encontrados trabalhos semelhantes na literatura. Os ensaios de fratura realizados e a análise das superfícies podem fornecer importantes evidências acerca da ductilidade de materiais metálicos, uma propriedade que representa o grau de deformação que o material suporta até o momento de fratura (Souza, 1982). O ensaio consiste em dobrar o corpo de prova (chapa, depósito metálico, Fig. 4.1) posicionado sobre dois apoios distantes entre si de uma distância especificada, de acordo com o tamanho do corpo de prova, sendo a carga de flexão aplicada no centro do corpo de prova por meio de cutelo. Os ensaios foram realizados em equipamento EMIC (DL3000), com célula de carga de 200 N. O diâmetro do cutelo utilizado foi de 1 mm e a velocidade de deformação igual a 10 mm/min. A distância entre os apoios foi de 35 mm. No presente trabalho, a avaliação de cutelos com menor diâmetro (condição mais severa) ou a utilização de métodos alternativos de flexão, o que permite avaliar a fratura completa de todas as amostras, não foram realizadas.

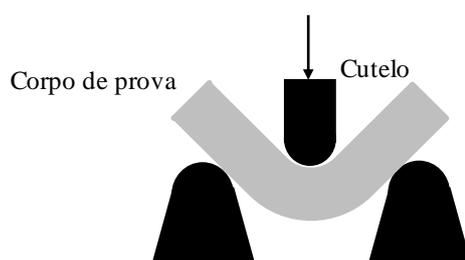


Figura 4.2. Desenho esquemático do ensaio de dobramento.

Para obtenção do corpo de prova, o qual foi posicionado com a face rugosa para cima (*i.e.*, em contato com o cutelo), depósitos de zinco foram cortados nas dimensões 2.0 x 5.0 cm, aproximadamente. A espessura média (E) das amostras foi determinada de acordo com a equação:

$$V = m/d = C \times L \times E \quad (4.1)$$

sendo m a massa do depósito obtida usando-se uma balança analítica (Mettler AE200); d a densidade do zinco metálico ($7,14 \text{ g/cm}^3$); C e L o comprimento médio e a largura média do depósito, respectivamente.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos nesta dissertação de mestrado foram discutidos em três partes. Na primeira delas, os efeitos de seis possíveis impurezas orgânicas na eficiência de corrente do processo de eletrólise de zinco foram discutidos, enquanto na segunda parte, os efeitos dessas impurezas na qualidade dos depósitos metálicos foram abordados. Na terceira parte, as alternativas investigadas visando elevar a eficiência desse processo são apresentadas.

5.1. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise

5.1.1. Avaliação do tipo de solução

Para identificar os efeitos de possíveis contaminantes orgânicos na eficiência de corrente, seis compostos orgânicos utilizados na usina foram selecionados, como listados na Tabela IV.1. Como mencionado, a solução industrial utilizada nos ensaios de eletrólise foi previamente tratada com carvão ativado, com o objetivo de minimizar a concentração de matéria orgânica presente na solução, bem como os possíveis efeitos desta no processo. Os resultados da caracterização da solução antes e após o tratamento com carvão ativado são apresentados na Tabela V.1. Observa-se que a concentração total de carbono orgânico nas soluções (TOC) reduziu de 9,44 para 7,67 mg/L, ou seja, aproximadamente 19 %. Uma possível explicação para a baixa eficiência observada nos ensaios de adsorção foi o método utilizado para agitação da polpa, causando fragmentação do carvão. Outra alteração observada nas características das soluções foi a elevação das concentrações de arsênio e antimônio. Após o tratamento da solução com carvão ativado a concentração de As elevou de 2 para 10 µg/L, enquanto a concentração de Sb elevou de <1 para 5 µg/L. A Tabela V.I apresenta ainda uma ligeira redução da eficiência de corrente do processo: de 91,78 % com a solução industrial para 91,15 % com a solução industrial tratada com carvão ativado. Essa leve perda de eficiência pode estar associada ao aumento de concentração dos íons As e Sb no eletrólito, os quais são impurezas de efeitos negativos reconhecidos. Com o objetivo de verificar o aumento da concentração de impurezas metálicas na solução industrial, após o tratamento com o carvão, uma lavagem ácida desse material foi realizada. Os resultados, apresentados na Tabela V.2, indicam que houve uma ligeira elevação na concentração dos elementos Zn, Mg, Mn, Co, As e Sb. Assim, é possível que o carvão

ativado utilizado para a adsorção da matéria orgânica presente na solução industrial contenha traços de impurezas metálicas e de metalóides. Dessa forma, uma alternativa que pode ser investigada futuramente é a lavagem do carvão anteriormente aos ensaios de adsorção, a fim de avaliar se a redução de eficiência de corrente do processo está associada aos efeitos dos íons Co, As e Sb.

Tabela V.1 – Caracterização das soluções utilizadas nos ensaios de eletrólise.

Elemento (unid.)	Solução industrial	Solução industrial tratada	Solução sintética
Zn (g/L)	61,10	61,20	61,70
Mg (g/L)	20,27	19,80	1,00
H ₂ SO ₄ (g/L)	161,70	158,90	161,70
Mn (mg/L)	5426	5488	0,06
Cu (mg/L)	0,17	0,16	0
Co (mg/L)	0,21	0,27	0,03
TOC (mg/L)	9,44	7,67	4,42
As (µg/L)	2	10	<1
Sb (µg/L)	<1	5	2
Ge (µg/L)	4	4	<1
E.C. (%)	91,78 ± 0,14	91,15 ± 0,26	93,68 ± 0,35

Tabela V.2 – Caracterização das soluções antes e após lavagem do carvão.

Elemento (unid.)	Solução de lavagem do carvão	Solução após lavagem do carvão
Zn (mg/L)	70	200
Mg (mg/L)	0,27	13,05
H ₂ SO ₄ (g/L)	161,7	161,2
Mn (mg/L)	0	0,08
Cu (mg/L)	0	0
Co (mg/L)	0	0,06
As (µg/L)	<1	12
Sb (µg/L)	<1	3
Ge (µg/L)	<1	<1

A Tabela V.1 apresenta também os resultados das análises da solução sintética preparada para os ensaios de eletrólise de zinco. Observam-se concentrações semelhantes de zinco e ácido sulfúrico, e a presença de orgânicos nesta solução (4,42 mg/L), os quais podem ser contaminantes do óxido de zinco industrial utilizado para a preparação da solução. Por outro lado, não há uma concentração significativa de íons metálicos tais como Mg, Mn, Co e Cu na solução sintética. A eficiência de corrente obtida para os ensaios realizados com a solução sintética foi de 93,68 %, portanto, 2,53 % maior que a eficiência obtida nos ensaios com a solução industrial tratada.

Os resultados obtidos para os efeitos dos compostos orgânicos na eficiência de corrente do processo de eletrólise, após a adição destes na solução industrial tratada e solução sintética, são apresentados na Figura 5.1. Observa-se que para ambas as soluções, a eficiência de corrente diminui na presença de 50 ou 100 mg/L de orgânicos na solução. O composto polar “Amina” apresentou os maiores efeitos negativos, enquanto os óleos lubrificantes, compostos apolares “Husoli” e “Hidroback”, apresentaram os menores efeitos. O composto polar “Flonex” apresentou menor interferência na eficiência de corrente a partir da solução industrial tratada do que a partir da solução sintética. De forma geral, os ensaios revelaram que os compostos orgânicos que possuem grupos polares em suas moléculas, conforme descrito na seção 3.4.3, foram os que demonstraram maior efeito negativo no processo. Os resultados estão resumidos na Tabela V.3. É possível observar que para todos os orgânicos o aumento da concentração em solução causou a redução da eficiência de corrente, exceto para o “Hidroback” na solução industrial tratada.

Tabela V.3 – Eficiência de corrente (%) obtida nos ensaios de eletrólise.

Composto orgânico	Solução industrial tratada		Solução sintética	
	50 mg/L	100 mg/L	50 mg/L	100 mg/L
Husoli	90,09 ± 0,87	88,84 ± 0,91	93,05 ± 0,09	91,45 ± 0,11
Hidroback	86,16 ± 0,91	88,45 ± 1,08	90,64 ± 0,17	89,81 ± 1,51
Flonex	85,45 ± 0,10	81,19 ± 0,09	83,12 ± 0,43	76,50 ± 0,20
Óleo de arroz	75,52 ± 0,10	70,11 ± 0,67	82,69 ± 0,20	81,28 ± 0,11
Pietfloat	68,42 ± 1,17	63,79 ± 0,09	74,95 ± 0,26	73,42 ± 0,15
Amina	68,29 ± 0,28	54,35 ± 0,73	72,16 ± 1,28	61,12 ± 0,26

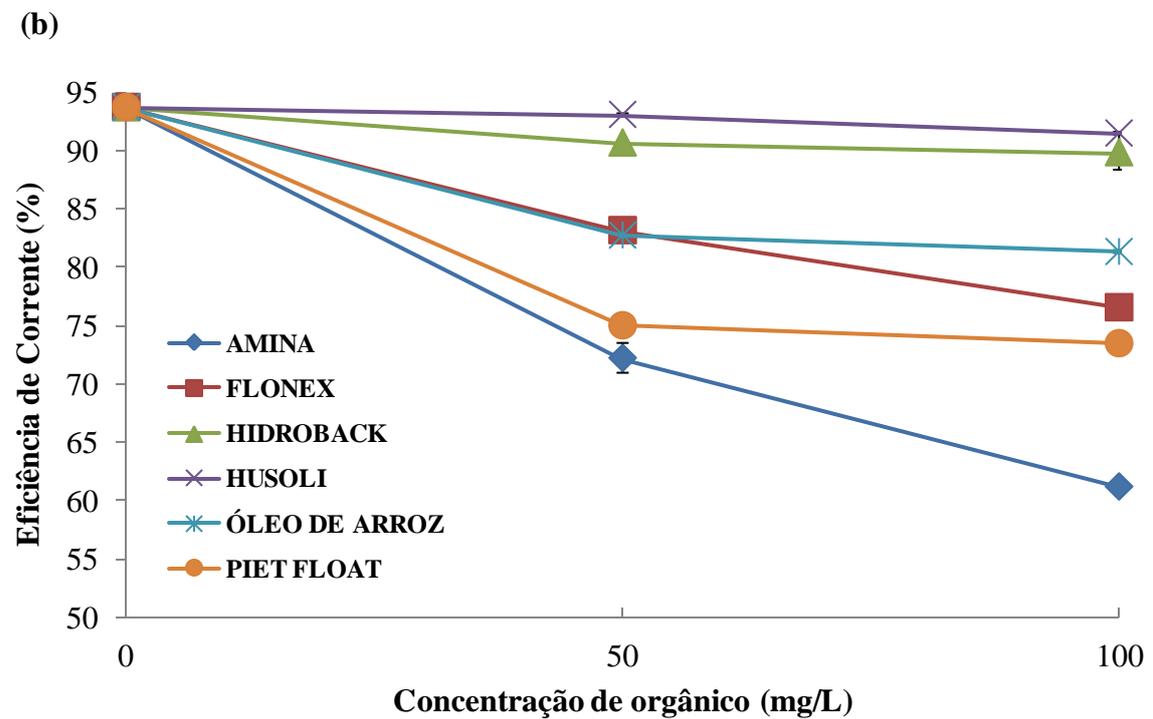
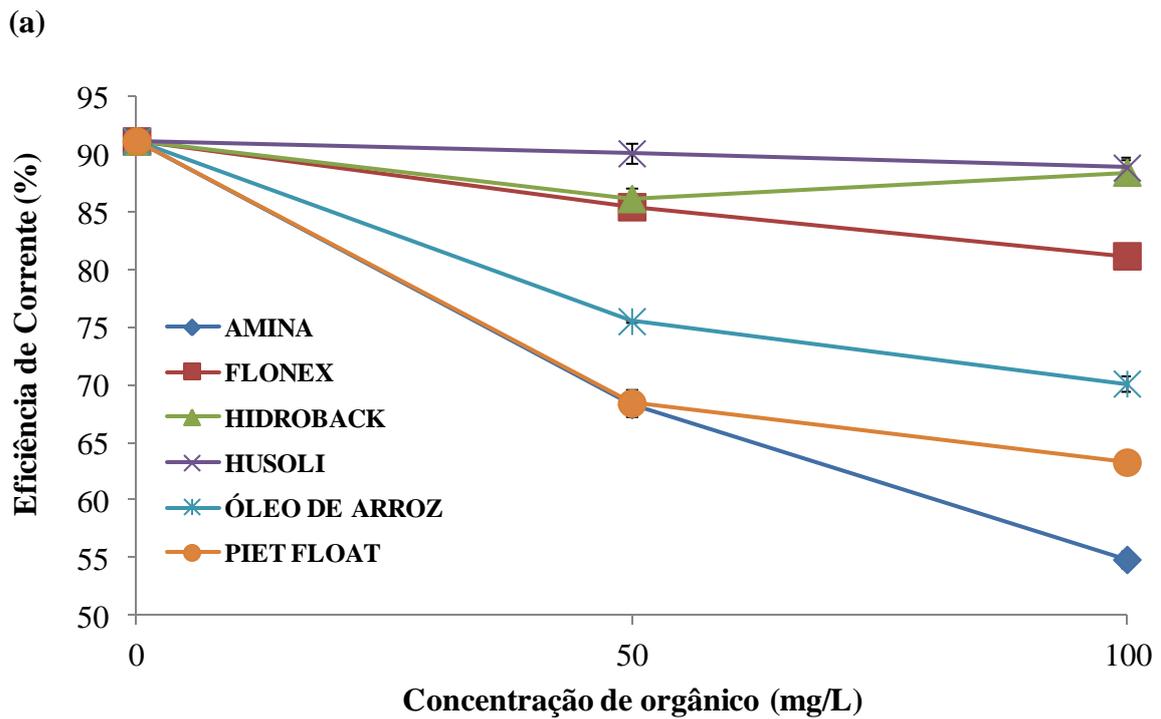


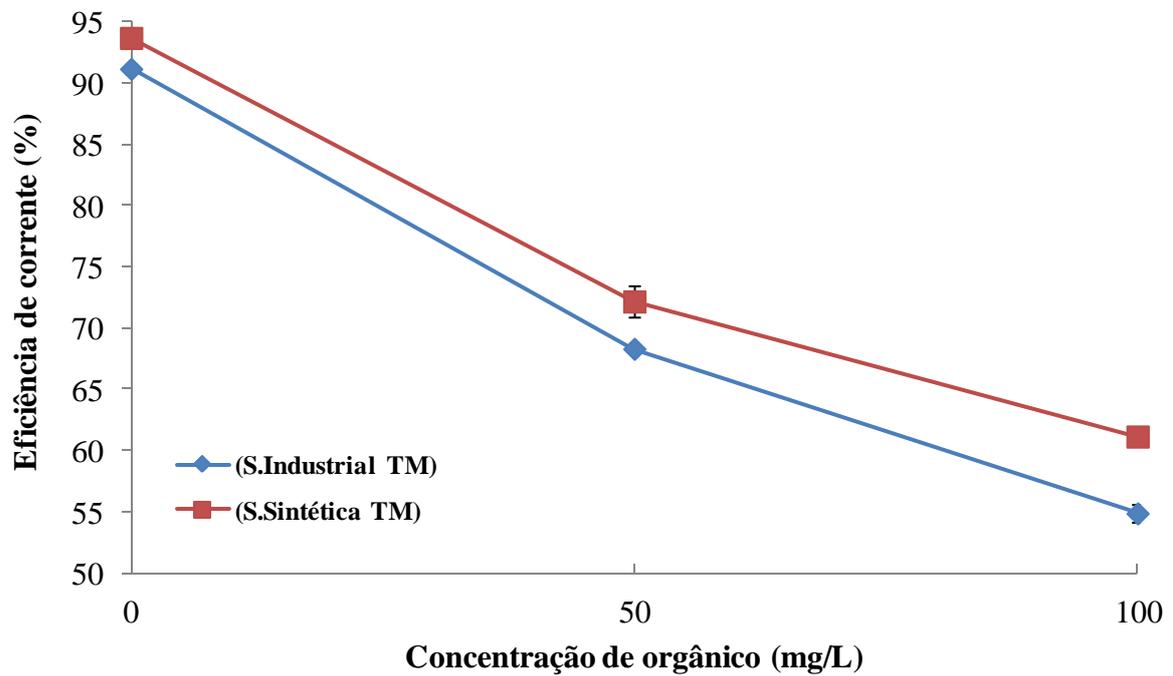
Figura 5.1 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco: (a) Solução industrial tratada, e (b) Solução sintética.

A Figura 5.2 apresenta os efeitos de cada composto orgânico na eficiência de corrente quando 50 ou 100 mg/L foram adicionados na solução industrial tratada ou sintética. De uma maneira geral, observa-se que a eficiência de corrente é menor nos ensaios realizados com solução industrial, exceto para o composto polar “Flonex” (Fig. 5.2d). Além disso, observa-se que os óleos lubrificantes, compostos apolares “Husoli” e “Hidroback”, foram aqueles que apresentaram as menores diferenças nos valores de eficiência quando o tipo de solução foi investigada (Figs. 5.2e e 5.2f). A eficiência de corrente diminuiu quando a concentração dos orgânicos em solução foi elevada de 50 para 100 mg/L, exceto para o composto “Hidroback”. A maior diminuição no valor da eficiência de corrente foi obtida a partir de soluções contendo o composto “Amina”.

Nos ensaios realizados na presença do composto “Amina” nas soluções, observou-se a formação de um precipitado, o qual decantou-se no fundo das cubas ao final dos ensaios. A formação desse precipitado também foi observada por Majuste *et al.* (2013), em ensaios de eletrólise de zinco realizados na presença desse mesmo composto orgânico em soluções sintéticas. O efeito negativo considerável da adição de “Amina” na eficiência de corrente foi discutido por esses autores através da interação entre os íons Zn^{2+} e os elétrons livres disponíveis nos átomos de nitrogênio do grupo funcional amina primária ($R-NH_2$), que foi detectado no composto “Amina”. Essa possível interação foi evidenciada por meio de ensaios de voltametria cíclica, os quais demonstraram uma redução drástica na corrente catódica associada ao processo de redução desse íon metálico.

Com relação aos efeitos observados para os compostos “Pietfloat”, “Óleo de arroz” e “Flonex”, a redução da eficiência de corrente do processo devido a adição dos orgânicos pode ser explicada pela adsorção das moléculas polares (as quais estão possivelmente carregadas positivamente em função de interações com as espécies metálicas iônicas e íons H^+) na superfície do catodo (terminal negativo da cuba eletrolítica), o que causa o bloqueio de parte dos sítios ativos de nucleação de zinco. Tal processo depende da concentração dessas moléculas em solução, visto que o aumento da concentração de moléculas orgânicas polares em solução pode resultar na elevação da viscosidade interfacial (interface eletrodo-solução) e, portanto, reduzir a difusão dos íons metálicos para os sítios ativos do catodo. Desse modo, há menor transferência de massa e, portanto, menor taxa de redução.

(a) AMINA



(b) PIET FLOAT

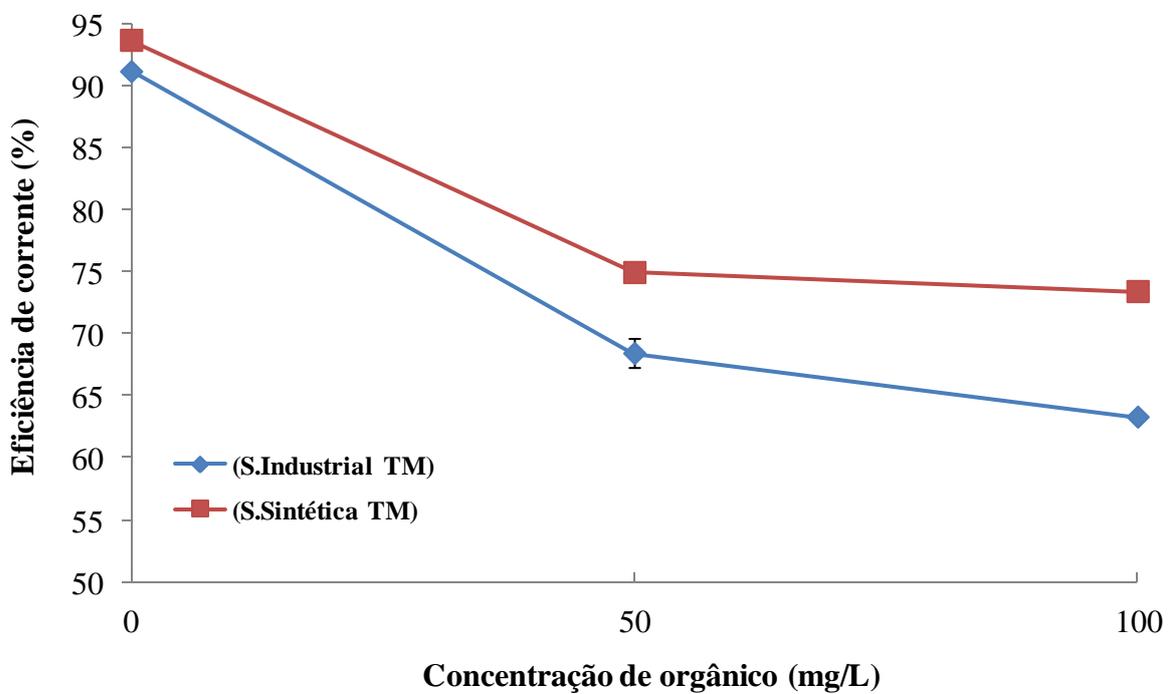
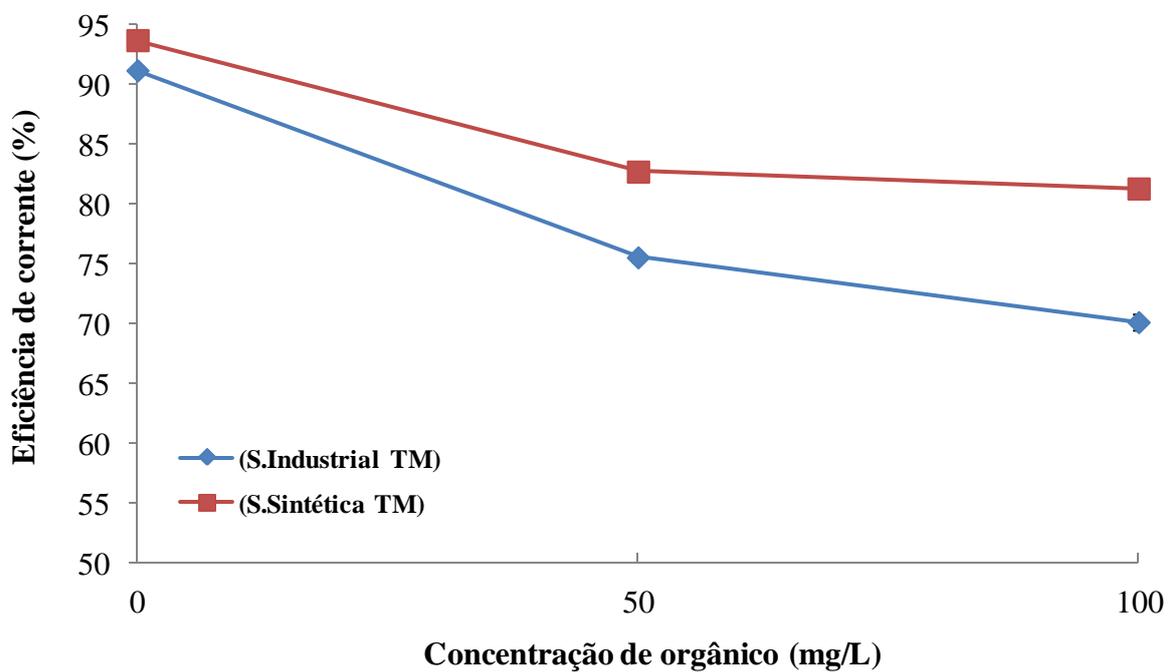
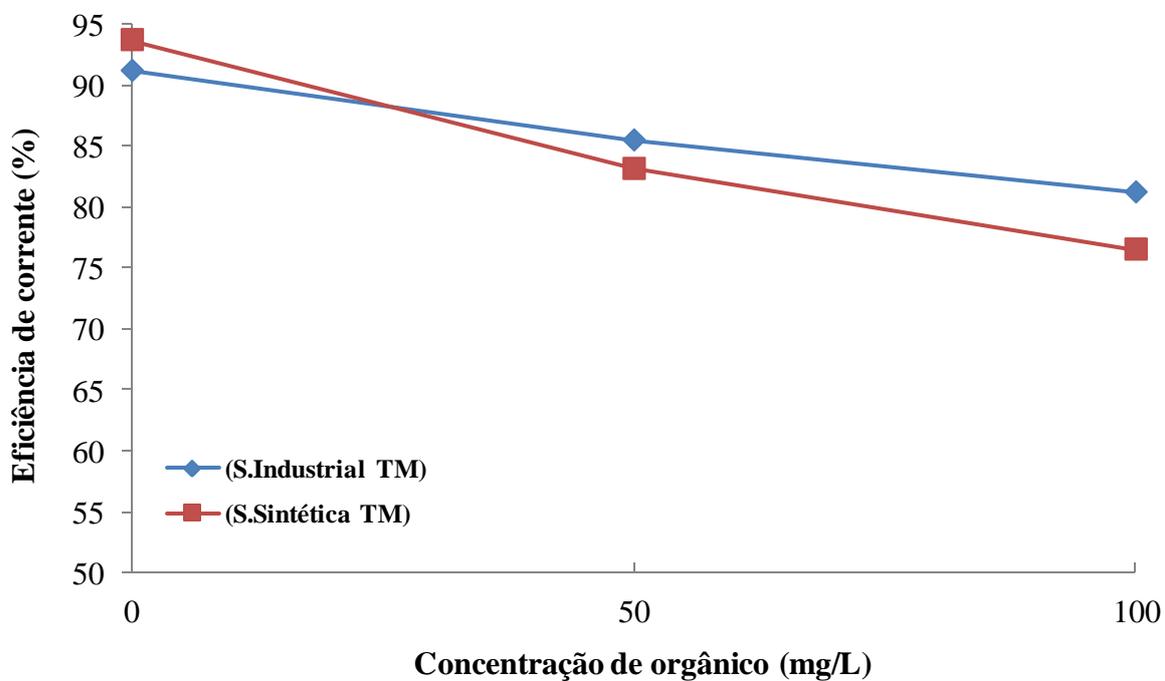


Figura 5.2 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e solução sintética.

(c) ÓLEO DE ARROZ

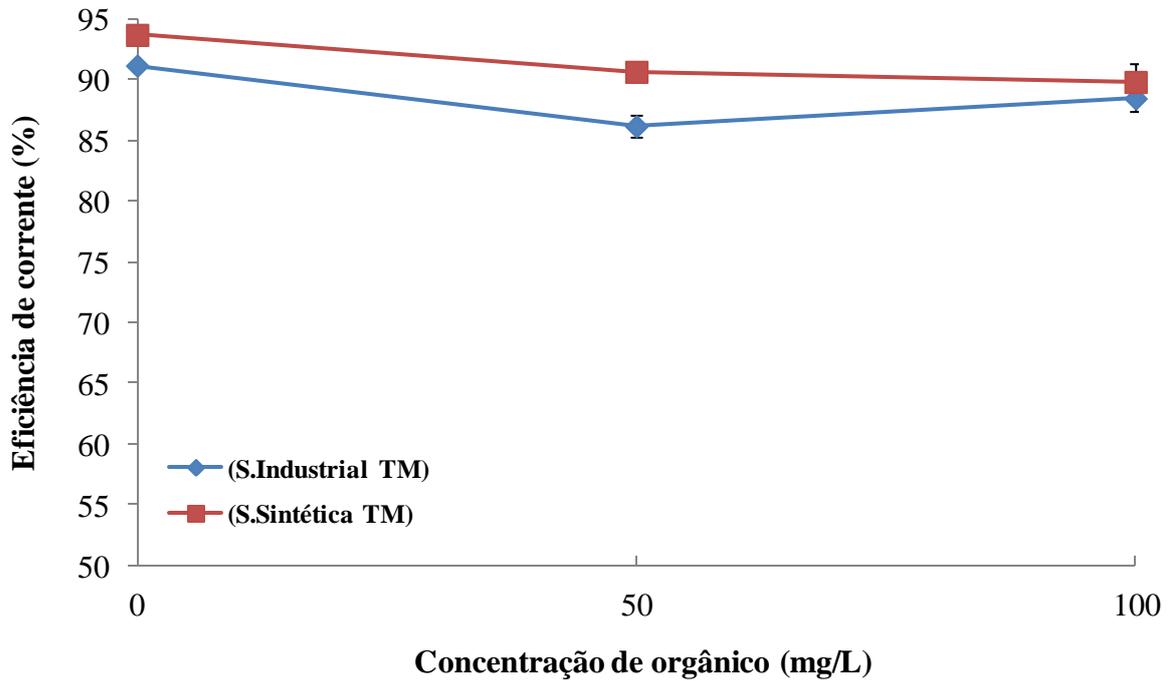


(d) FLONEX

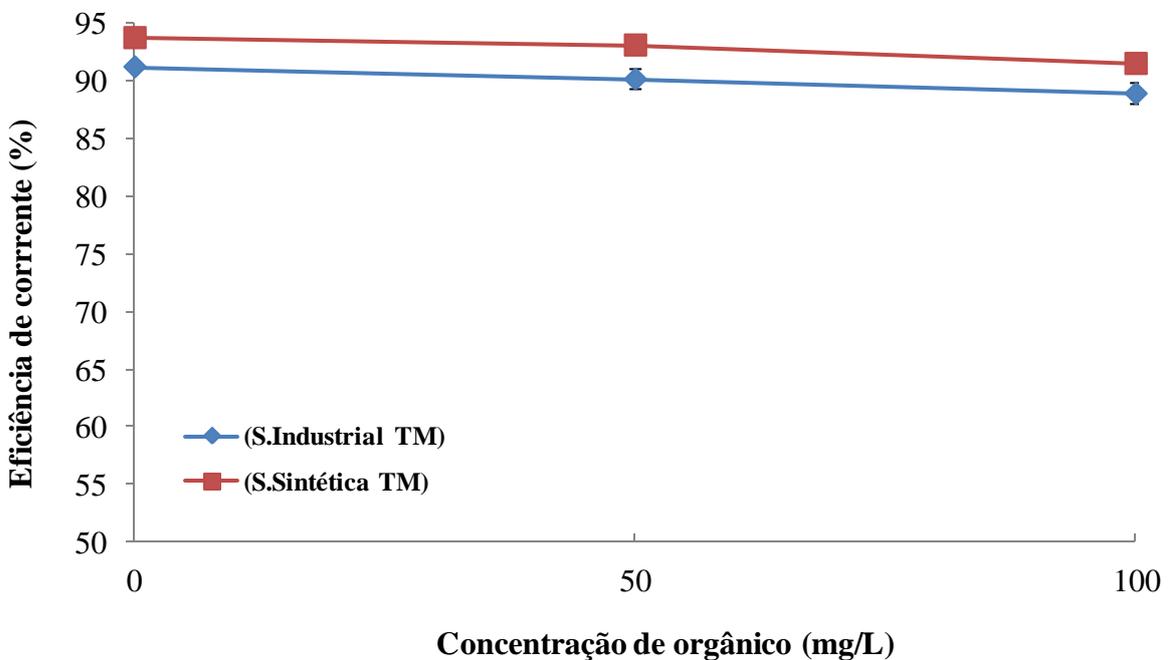


Cont. Figura 5.2 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e solução sintética.

(e) HIDROBACK



(f) HUSOLI



Cont. Figura 5.2 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e solução sintética.

Com relação ao comportamento distinto observado para o composto “Flonex”, cuja adição na solução industrial tratada resultou em maiores eficiências de corrente, em relação aos valores determinados para a solução sintética, isto pode ser explicado por uma possível redução da quantidade de moléculas orgânicas que adsorvem na superfície dos catodos, devido a ação flocculante desse composto na solução industrial. Como apresentado na Tabela IV.1, o composto “Flonex” é um flocculante utilizado em processos de sedimentação. Na solução industrial tratada há sólidos em suspensão, os quais interagem eletrostaticamente com o grupo amida presente nas moléculas do composto “Flonex”, grupo funcional detectado por Majuste *et al.* (2013).

Já o menor efeito negativo na eficiência de corrente do processo quando os óleos foram adicionados nas soluções, compostos “Husoli” e “Hidroback”, pode ser explicado por uma menor quantidade de moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catodo durante os ensaios e, conseqüentemente, um menor bloqueio de sítios ativos de nucleação. Como discutido anteriormente, os óleos lubrificantes são hidrocarbonetos saturados, compostos apolares insolúveis em água. Como as moléculas desses compostos são neutras, é possível que um processo de adsorção no catodo envolva ligações mais fracas e, assim, menores seriam os efeitos dessa adsorção na taxa de redução dos íons Zn^{2+} , como confirmado experimentalmente.

Dentre as ações que podem ser adotadas na usina visando minimizar os efeitos nocivos das impurezas orgânicas, principalmente daquelas que apresentaram os maiores efeitos negativos, pode-se citar:

- (i) Para os compostos “Óleo de Arroz” e “Pietfloat”, eliminar a adição destes no processo. A idéia seria substituir a flotação de carbonatos, etapa na qual esse reagente é adicionado no processo, por operação de ciclonagem, visto que foi determinado que os carbonatos estão na fração fina do concentrado silicatado de zinco;
- (ii) Para o composto “Amina”, substituir esse reagente por composto alternativo, de diferente cadeia orgânica. Caso resultados satisfatórios forem obtidos na flotação do silicato de zinco utilizando um possível reagente alternativo, os efeitos deste na eficiência de corrente da eletrólise foram reavaliados;

- (iii) Para o composto “Flonex”, ensaios de sedimentação estão sendo realizados com um outro floculante industrial. Dependendo da eficiência desse reagente, os efeitos na eletrólise também foram reavaliados;
- (iv) Para os óleos lubrificantes utilizados nas máquinas e unidades hidráulicas (*i.e.*, “Hidroback” e “Husoli”), foram implementados controles de consumo, e nas talhas que operam sobre as cubas de eletrólise foram inseridas caixas de retenção de óleo sob os sistemas hidráulicos;

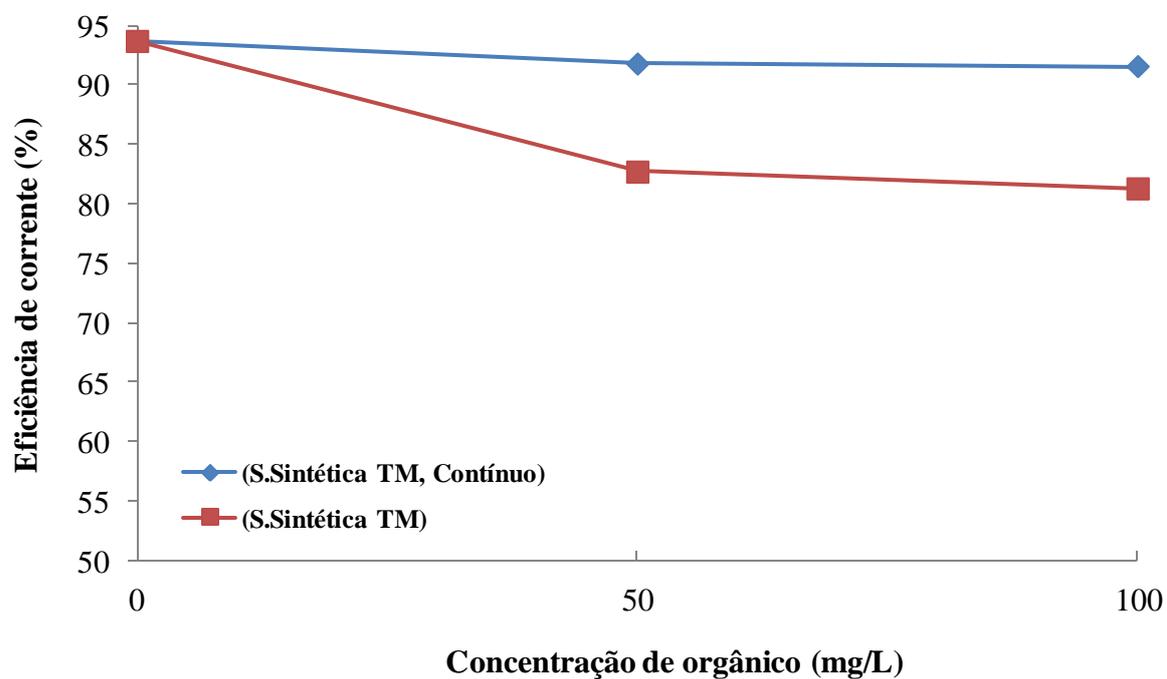
Uma outra possibilidade seria uma investigação do tratamento da solução industrial com vistas a reduzir consideravelmente a concentração de orgânicos, investigações estas usando carvão ativado (ensaios em colunas, múltiplos estágios) e zeólitas.

Conforme descrito na seção 4.3, os efeitos das impurezas orgânicas na eficiência de corrente da eletrólise também foram avaliados de acordo com o tipo de processo. Além dos ensaios com reposição de zinco na solução, ensaios com fluxo contínuo também foram realizados, mas apenas usando a solução sintética.

5.1.2. Avaliação do tipo de processo

Para avaliar os efeitos de possíveis contaminantes orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco, quando processo contínuo é adotado, três compostos (*i.e.*, “Óleo de arroz”, “Pietfloat” e “Flonex”) foram adicionados na solução sintética. Os resultados são apresentados na Figura 5.3. Observa-se que para os ensaios contínuos, os efeitos negativos da adição desses compostos na solução são minimizados, em relação aos resultados obtidos para os ensaios com reposição de zinco. Isto pode ser explicado por uma manutenção da concentração inicial de zinco na solução, o que certamente afetaria a cinética de redução dos íons Zn^{2+} no catodo de alumínio. Como já discutido, as moléculas orgânicas afetam a transferência de elétrons devido à adsorção na superfície do catodo e consequente bloqueio de sítios de nucleação.

(a) ÓLEO DE ARROZ



(b) PIET FLOAT

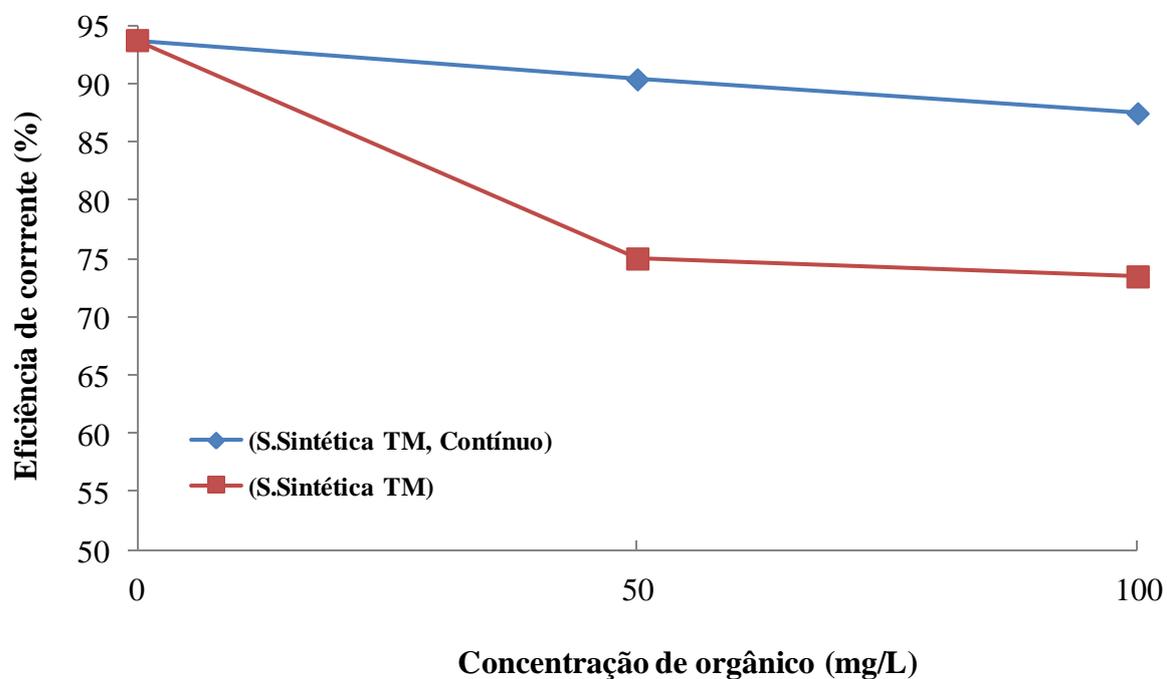
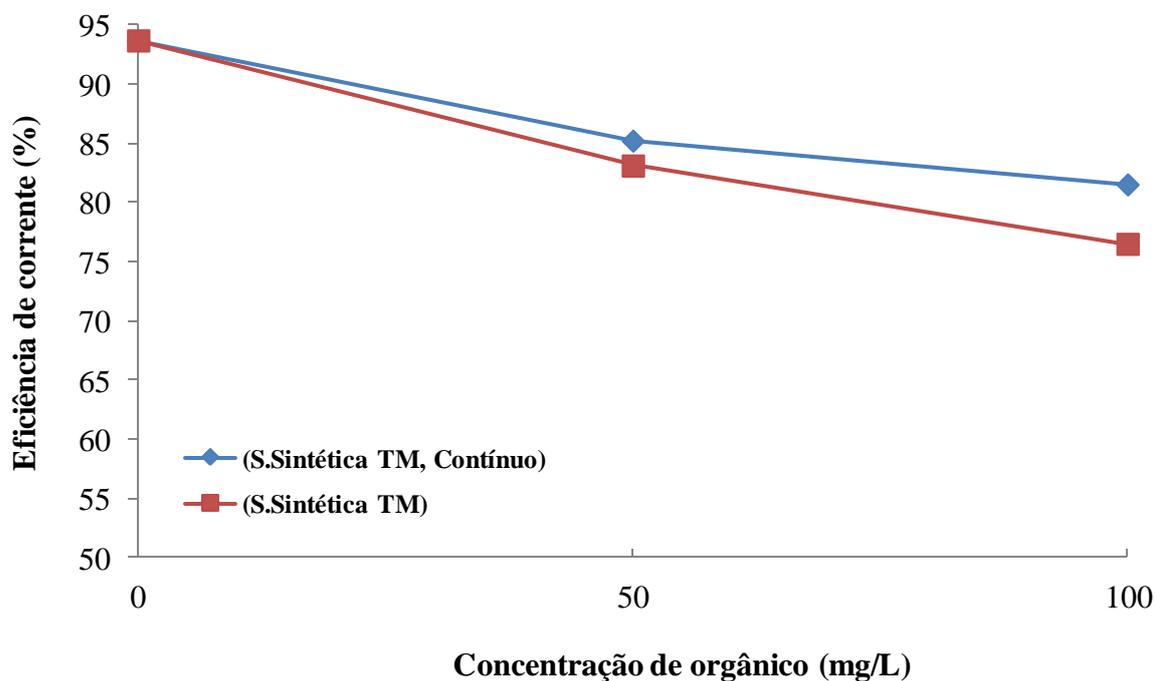


Figura 5.3 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e processo contínuo.

(c) FLONEX



Cont. Figura 5.3 – Efeito da adição de compostos orgânicos na eficiência de corrente da eletrólise de zinco usando solução industrial tratada e processo contínuo.

Nos ensaios com reposição de zinco, há uma redução gradual na concentração de zinco em solução, o que poderia, combinado aos efeitos dos orgânicos, resultar nas baixas eficiências de corrente verificadas. Como será melhor discutido adiante nesta dissertação, uma menor concentração de zinco na solução resulta em menor eficiência de corrente. Assim, outra alternativa para minimizar os efeitos negativos dos contaminantes orgânicos presentes na solução seria manter concentrações de zinco mais elevadas.

5.2. Efeitos de possíveis impurezas orgânicas na qualidade dos depósitos metálicos

A qualidade dos depósitos obtidos nos ensaios de eletrólise (processo com reposição da concentração de zinco na solução de 2 em 2 horas) foi avaliada nesta dissertação por meio de análises morfológicas, de estrutura cristalina e de resistência mecânica, como discutido abaixo.

5.2.1. Análise de morfologia

Os efeitos dos compostos orgânicos na morfologia do produto foram investigados por MEV/EDS. A aplicação da técnica mostrou-se fundamental na descrição da morfologia dos depósitos, analisada para os depósitos obtidos a partir de solução industrial tratada e solução sintética, na ausência e presença de 50 mg/L de orgânicos.

Antes de discutir os efeitos de cada um dos compostos selecionados, imagens típicas de depósitos obtidos nas diversas condições são apresentadas em baixa magnificação (30-50x) nas Figuras 5.4 - 5.6. Apenas para efeito de comparação, as imagens dos depósitos obtidos a partir de ambas as soluções, sem adição de orgânicos, foram apresentadas em todas as figuras. Observa-se que esses depósitos apresentam uma granulação média e homogênea, e crescimento aleatório dos hexágonos de zinco, isto é, nas diversas direções (x y z). Nesses depósitos, não se observa uma formação significativa de poros na superfície, o que indica que as bolhas de hidrogênio formados a partir da redução do íon H^+ são liberadas de forma imediata. É importante ressaltar que essas características de produto estão associadas aos processos de maior eficiência, ou seja, na ausência de orgânicos, a eficiência de corrente obtida para a solução sintética e para a solução industrial tratada foi de 93,68 e 91,15 %, respectivamente (Tab. V.1). Já na presença de 50 mg/L de “Amina”, os depósitos obtidos a partir de ambas as soluções apresentaram mudanças significativas na morfologia (Fig. 5.4). Há uma formação significativa de poros na superfície dos depósitos analisados, o que pode ser explicado por cinética favorável de formação de hidrogênio. A presença de bolhas de hidrogênio na superfície do catodo leva a formação e crescimento de poros nos depósitos metálicos, na medida em que estes se formam no entorno de bolhas. O período de tempo no qual as bolhas de hidrogênio permanecem na superfície do eletrodo depende da tensão superficial do eletrólito (Gabe, 1997), e também de possíveis interações entre a cadeia carbônica hidrofóbica e as moléculas apolares de $H_{2(g)}$. Assim, a presença do composto “Amina” na solução pode afetar a tensão superficial, mas esta hipótese deve ser melhor investigada. Além dessa formação de poros, a adição de “Amina” em ambas as soluções causou uma redução significativa do tamanho de grão nos depósitos e a modificação no mecanismo de crescimento dos cristais de zinco, como será discutido adiante nesta seção. Deve-se ressaltar que tais características de produto estão associadas aos processos de menor eficiência, ou seja, na presença de “Amina”, a eficiência de corrente obtida para a

solução sintética e para a solução industrial tratada foi de 72,16 e 68,29 %, respectivamente (Tab. V.1). Já na presença de 50 mg/L de “Flonex”, os depósitos também apresentaram mudanças significativas na morfologia (Fig. 5.4). As amostras analisadas por MEV foram caracterizadas pela formação de nódulos, e para os depósitos obtidos a partir da solução sintética, além dos nódulos, depósitos com formatos irregulares e de aspecto “fundido” também foram observados. Como será discutido adiante, os efeitos da adição de “Flonex” em ambas as soluções também incluem a redução do tamanho de grão nos depósitos. Na presença de “Flonex”, a eficiência de corrente obtida para a solução sintética e para a solução industrial tratada foi de 83,12 e 85,45 %, respectivamente (Tab. V.1).

Na presença de 50 mg/L de “Óleo de arroz”, os depósitos obtidos a partir de ambas as soluções apresentaram sérias modificações na morfologia (Fig. 5.5), e tais depósitos são extremamente quebradiços. Observou-se a formação considerável de poros na superfície e também áreas sem deposição de zinco. A presença dessas áreas nas amostras analisadas está possivelmente associada à adsorção de moléculas orgânicas na superfície dos catodos de alumínio no início do processo, o que impede a redução dos íons Zn^{2+} . Além desses efeitos, a adição de “Óleo de arroz” em ambas as soluções também causou uma redução significativa do tamanho de grão nos depósitos, como será discutido adiante. Na presença de “Óleo de arroz”, a eficiência de corrente obtida para a solução sintética e para a solução industrial tratada foi de 82,69 e 75,52 %, respectivamente (Tab. V.1). De uma maneira semelhante, os depósitos obtidos a partir de ambas as soluções, na presença de 50 mg/L de “Pietfloat”, também apresentaram sérias modificações na morfologia (Fig. 5.5) e estes são extremamente frágeis. Os efeitos do composto “Pietfloat”, para ambas as soluções, incluem a formação significativa de poros, de dimensões variadas, na superfície e uma redução significativa do tamanho de grão nos depósitos, como será discutido adiante. A adição de tal composto orgânico nas soluções teve um efeito negativo considerável na eficiência do processo, inferior apenas ao resultado demonstrado para o composto “Amina”. A eficiência de corrente obtida para a solução sintética e para a solução industrial tratada foi de 74,95 e 68,42 %, respectivamente (Tab. V.1).

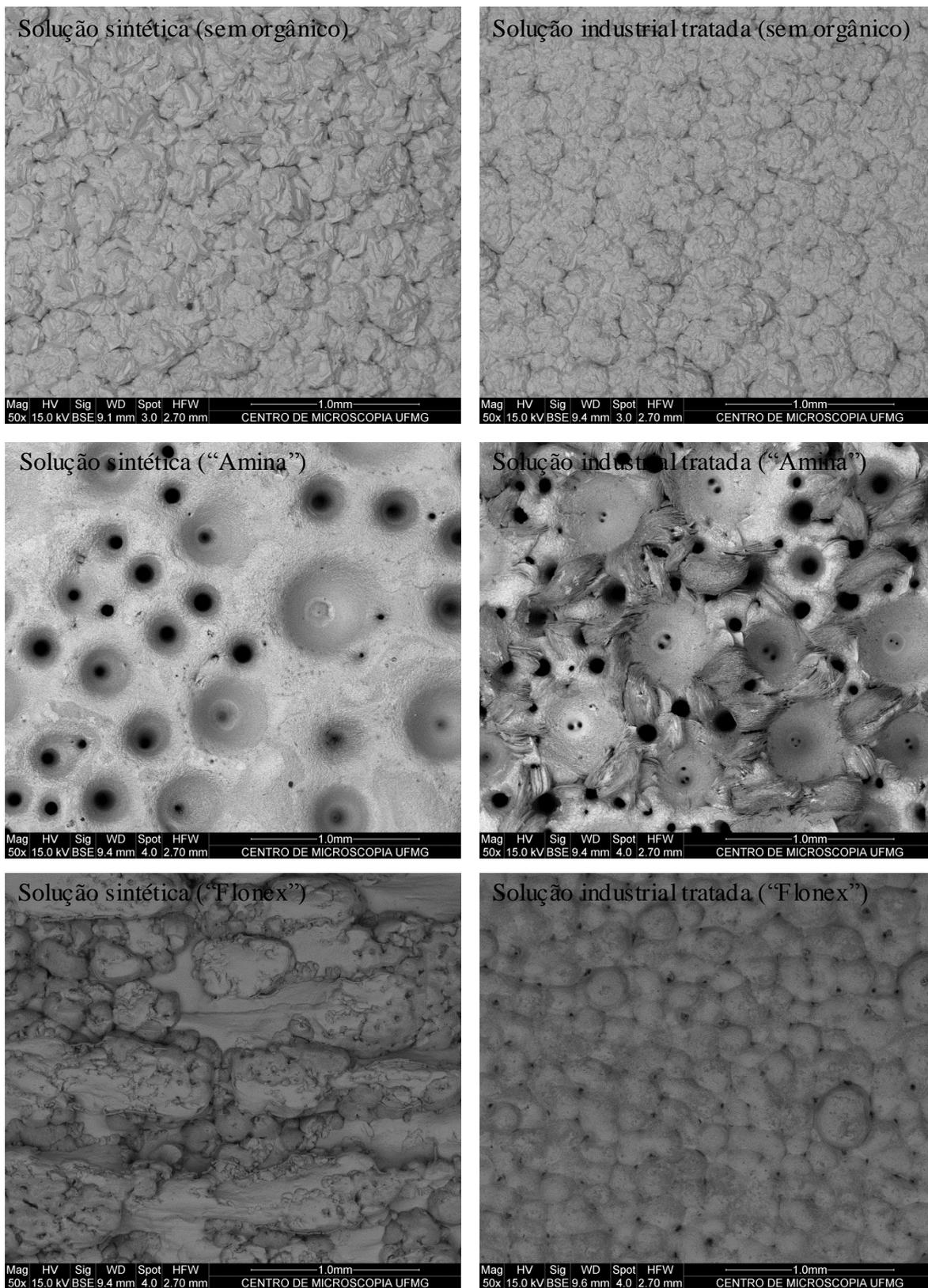


Figura 5.4 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Amina” e “Flonex”). Magnificações: 30-50x.

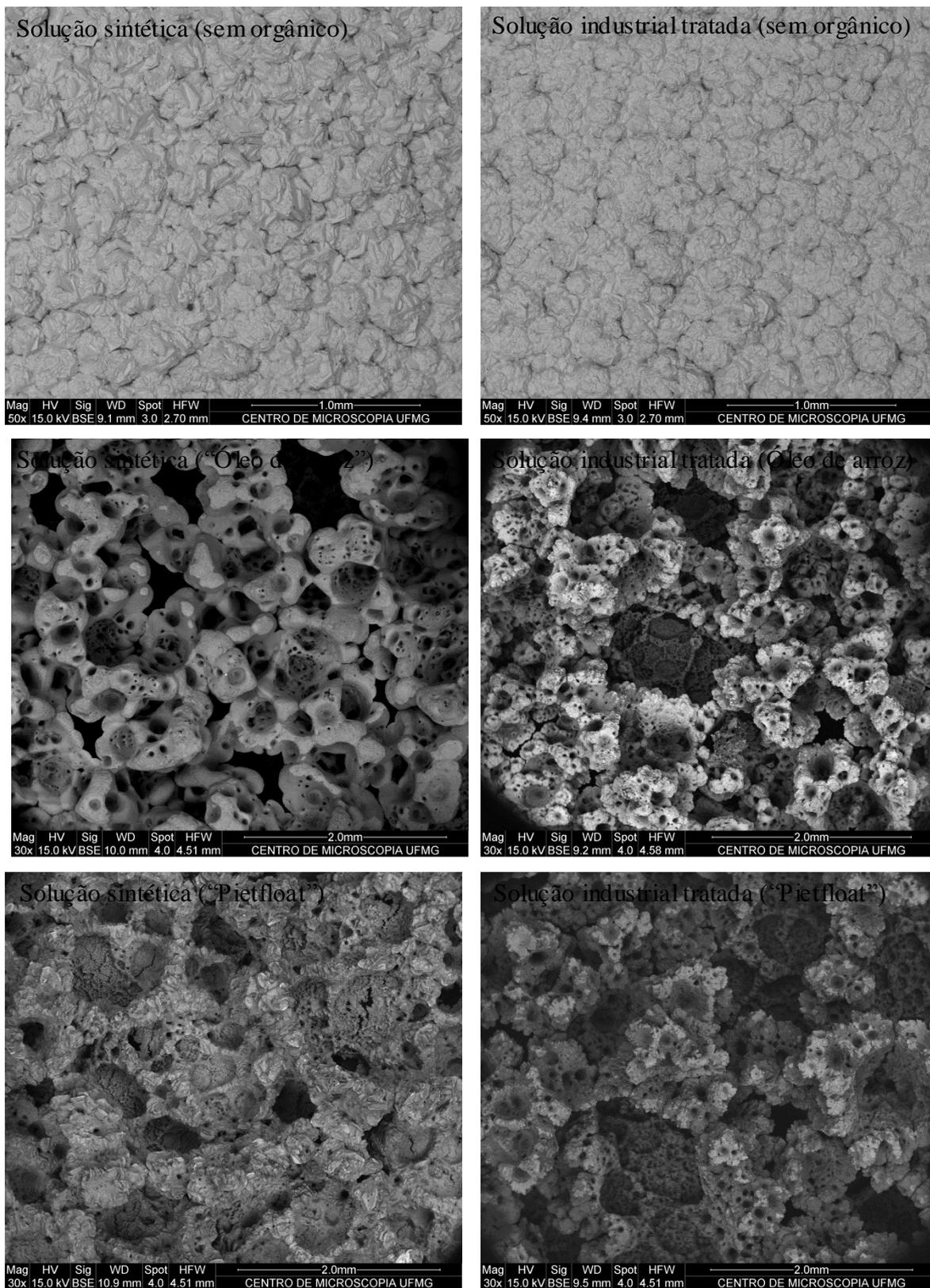


Figura 5.5 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Óleo de arroz” e “Pietfloat”). Magnificações: 30-50x.

Com relação aos efeitos dos óleos lubrificantes, a Figura 5.6 apresenta imagens típicas de depósitos obtidos na presença de 50 mg/L de “Husoli” ou “Hidroback” nas soluções. Embora os efeitos desses compostos na eficiência de corrente não sejam tão significativos quanto aqueles demonstrados para os compostos polares (*i.e.*, “Amina”, “Pietfloat”, “Óleo de arroz” e “Flonex”) (Tab. V.1), os depósitos obtidos a partir dessas soluções também apresentaram modificações na morfologia do produto. Os efeitos desses orgânicos incluem uma formação considerável de poros, de dimensões variadas, na superfície dos depósitos (poros de maior dimensão formados em depósitos obtidos a partir de soluções contendo “Hidroback”), e áreas sem deposição de zinco também foram observadas. Além disso, também houve a redução do tamanho de grão nos depósitos, como será discutido adiante.

A Figura 5.7 apresenta imagens típicas de depósitos obtidos nas diversas condições, porém em alta magnificação (150-1000x). Novamente apenas para efeito de comparação, imagens de depósitos obtidos a partir de ambas as soluções, sem adição dos compostos orgânicos, foram apresentadas em todas as figuras. Como mencionado anteriormente, na ausência de orgânicos, observam-se depósitos com uma granulação média e homogênea e crescimento aleatório dos hexágonos de zinco. Além disso, é possível observar um maior tamanho de grão nos depósitos obtidos a partir da solução sintética (Fig. 5.7). Na presença do composto “Amina” nas soluções, confirma-se a redução do tamanho de grão nos depósitos (Fig. 5.7), e para os produtos obtidos a partir da solução industrial tratada, há formação de cristais perpendicularmente orientados, de maior dimensão que os cristais constituintes do depósito (Fig. 5.8a). Essa redução do tamanho de grão de depósitos metálicos obtidos a partir de soluções contendo orgânicos é bem estabelecida na literatura (Oniciu e Mureşan, 1991). As dimensões de um grão de cristal são geralmente determinadas pelo número de núcleos de eletrocristalização e pelos deslocamentos causados no grão em crescimento. Portanto, os fatores que favorecem a nucleação ou deslocamentos contribuem para reduzir o tamanho de grão de um cristal. Embora a adsorção de moléculas orgânicas na superfície do eletrodo e do depósito possa diminuir a nucleação devido ao bloqueio de parte dos sítios ativos, tais moléculas inibem a difusão superficial dos ad-átomos em direção aos locais de crescimento e podem ainda causar desordens durante a incorporação de ad-átomos na rede cristalina. Na presença do composto “Flonex” nas soluções, pode-se observar a mudança no mecanismo de crescimento dos cristais de zinco (Fig. 5.7). A formação de cristais perpendicularmente orientados também foi observada (Fig. 5.8b).

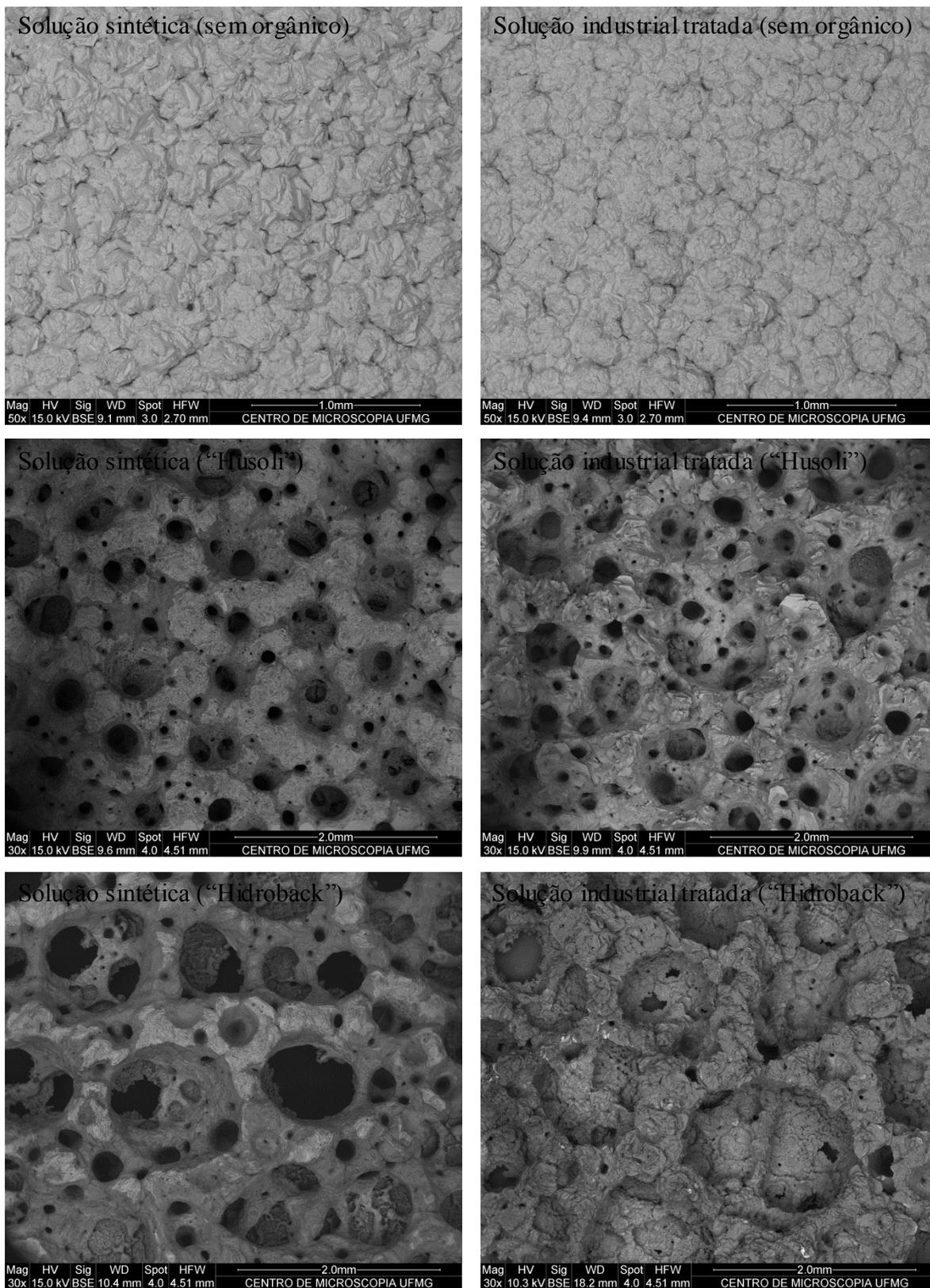


Figura 5.6 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Husoli” e “Hidroback”). Magnificações: 30-50x.

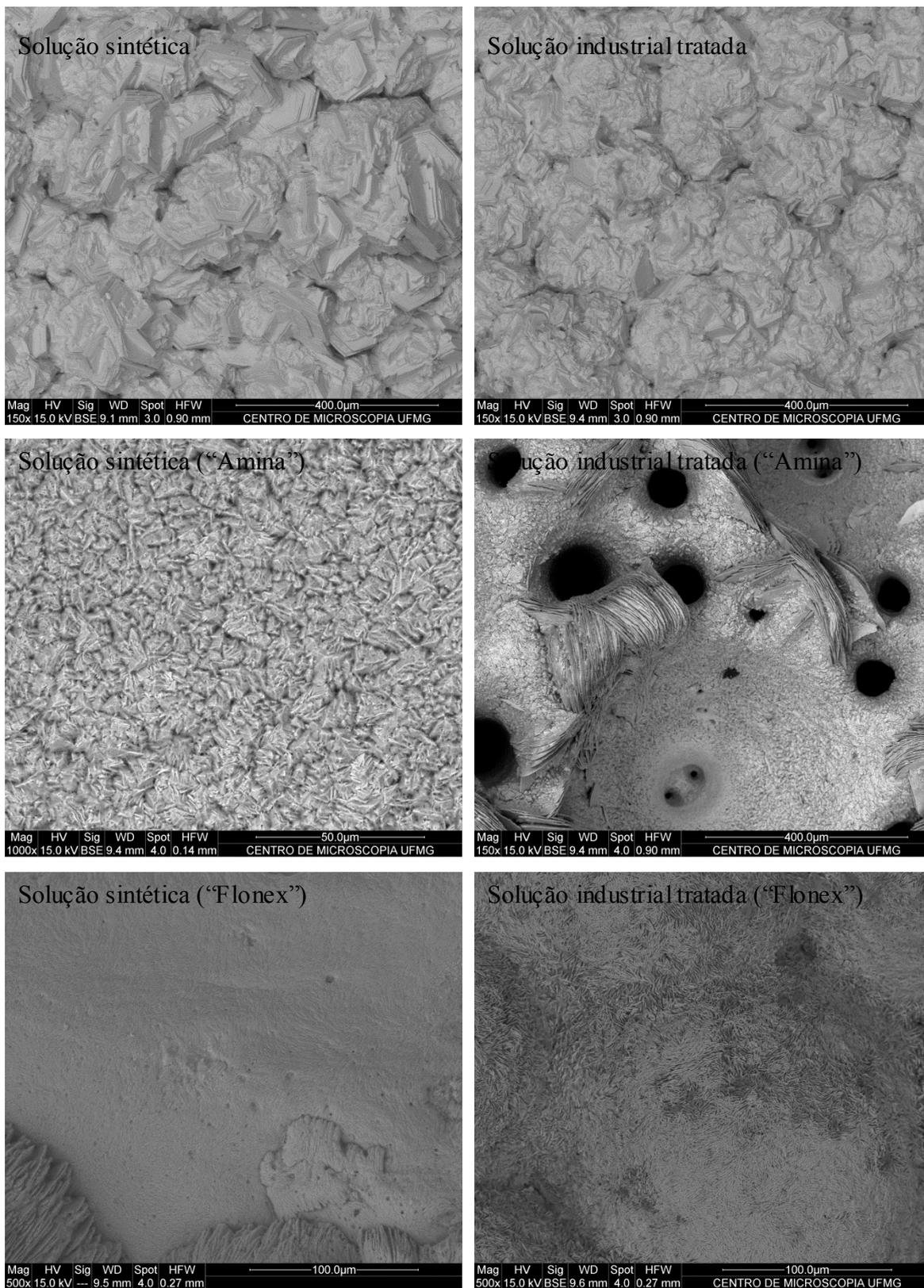


Figura 5.7 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Amina” e “Flonex”).

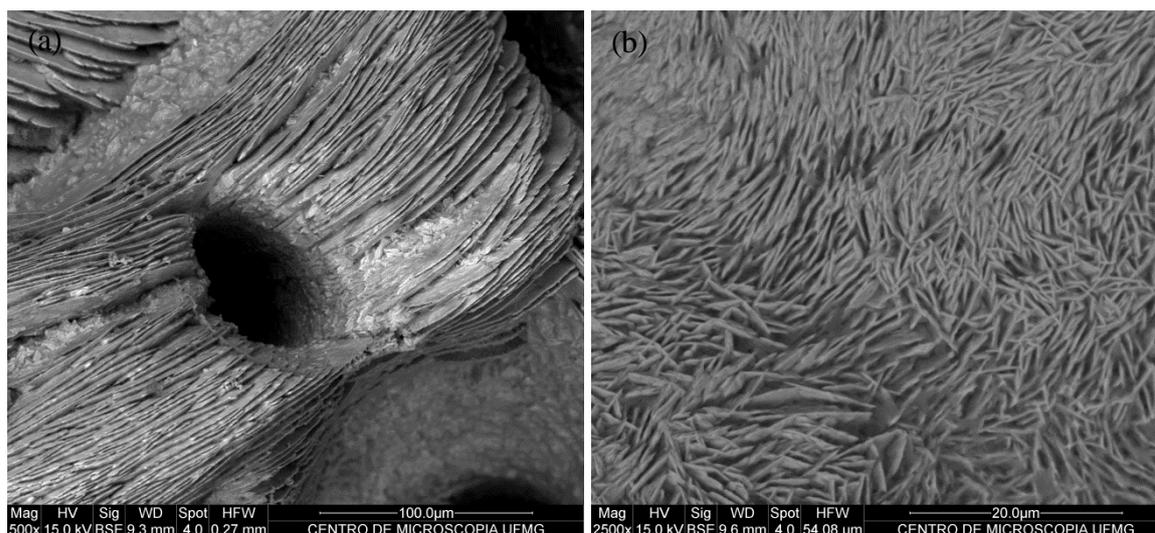


Figura 5.8 – Imagens típicas de cristais de zinco perpendicularmente orientados, obtidos a partir de solução industrial tratada, na presença de (a) “Amina” e (b) “Flonex”.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam imagens típicas de depósitos obtidos a partir de soluções contendo os demais orgânicos, em alta magnificação (150-1000x). Observa-se que tanto na presença do “Óleo de arroz” quanto na presença do “Pietfloat”, houve uma redução do tamanho de grão nos depósitos. Em depósitos obtidos a partir de soluções contendo o composto “Pietfloat”, grãos extremamente pequenos foram observados (Fig. 5.9). Por sua vez, quando foram adicionados os óleos lubrificantes nas soluções (Fig. 5.10), houve uma redução do tamanho de grão nos depósitos e mudança no mecanismo de crescimento dos cristais de zinco, exceto para os depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada contendo “Husoli”. Para essas amostras, observou-se que a granulação e o crescimento aleatório de cristais parece não ter sido alterada em relação aos depósitos obtidos a partir da solução industrial, na ausência de orgânicos.

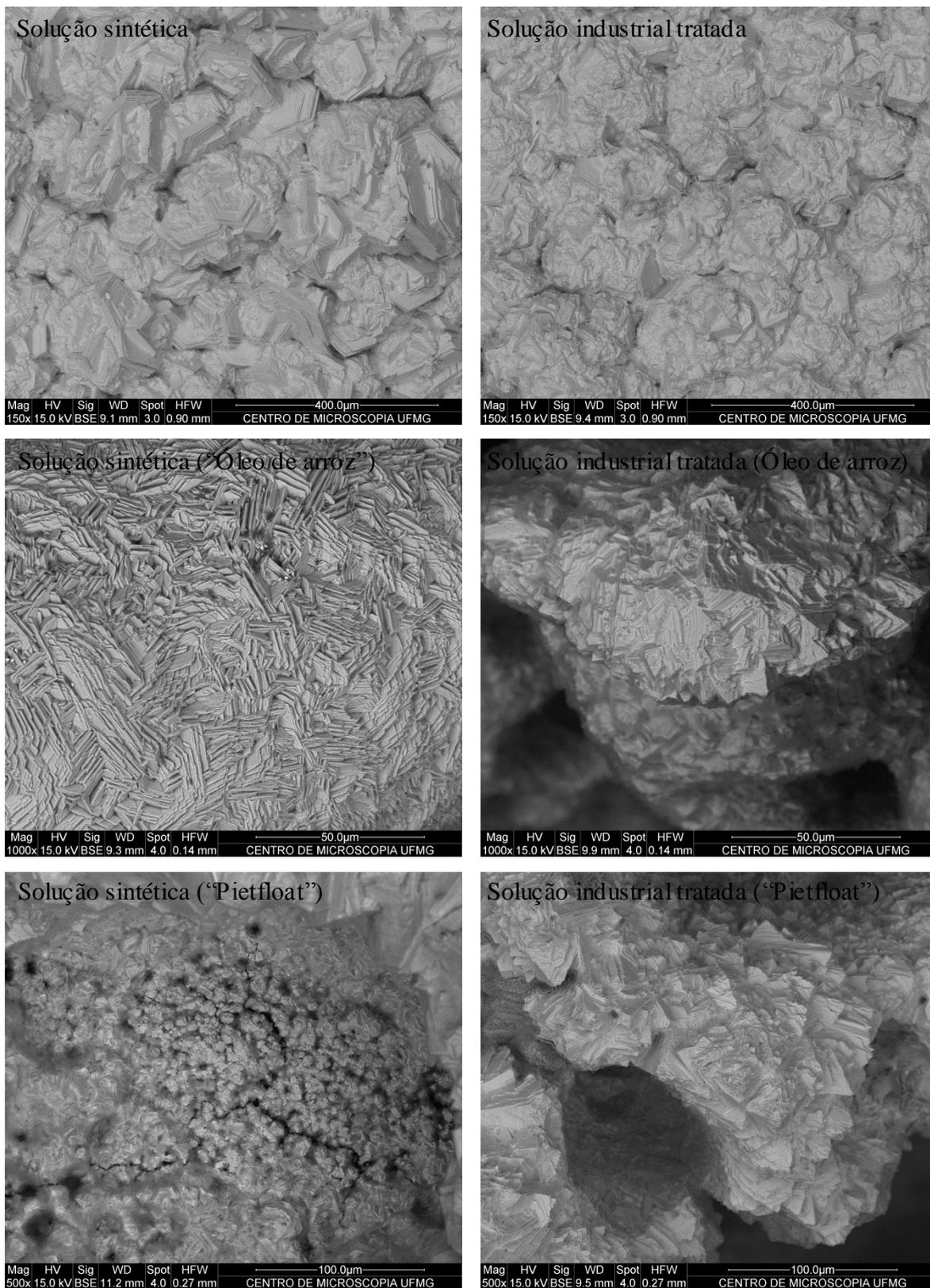


Figura 5.9 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Óleo de arroz” e “Pietfloat”).

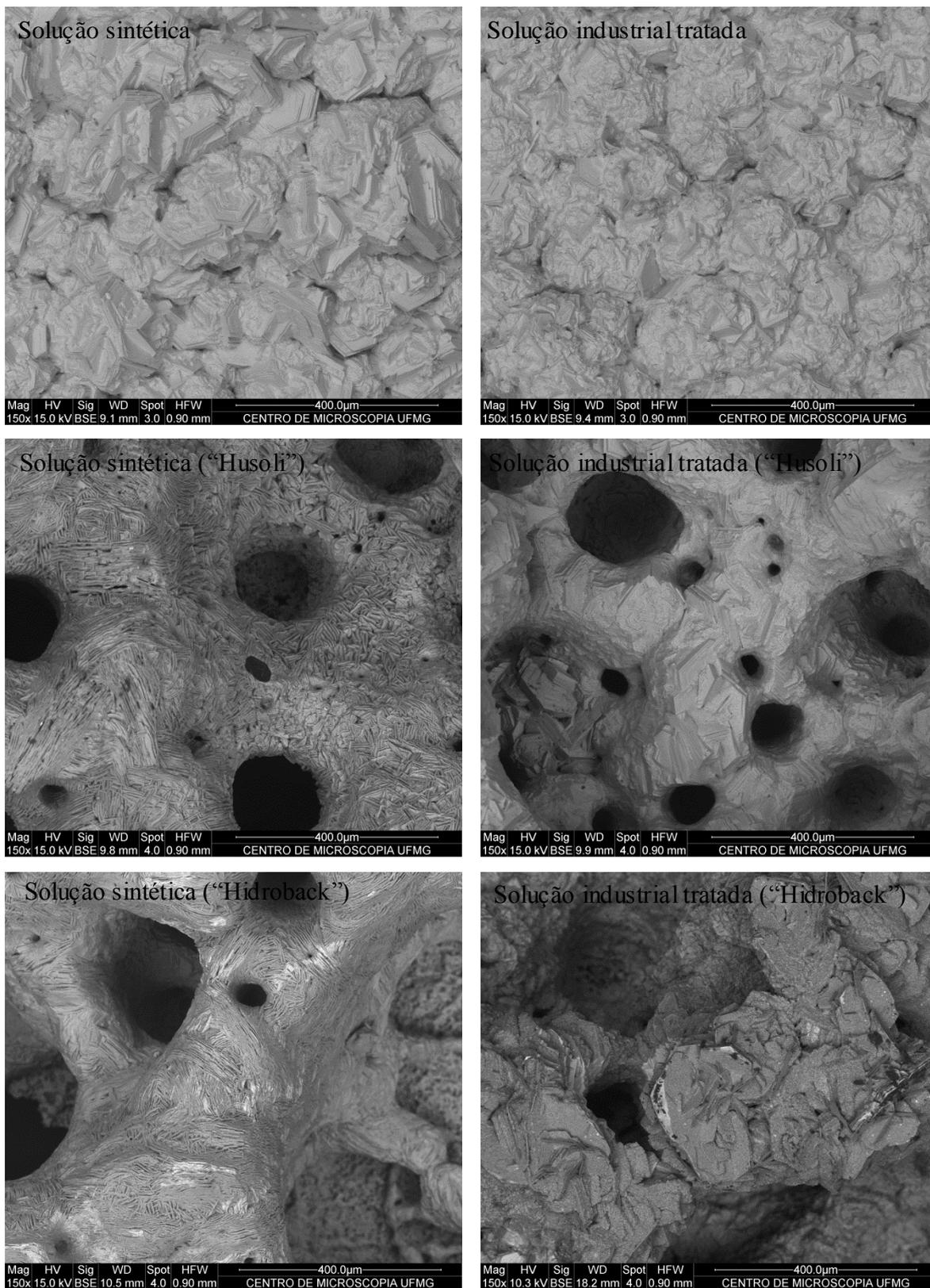


Figura 5.10 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos (“Husoli” e “Hidroback”).

Por fim, as análises dos depósitos metálicos por MEV/EDS indicaram ainda quantidades residuais de sulfato de zinco ($ZnSO_4$, forma acicular) na superfície do produto e, também, de orgânicos, como exemplificado na Figura 5.11. Análise elementar semi-quantitativa por EDS de partículas ou manchas escuras na superfície de amostras obtidas a partir de ambas as soluções demonstrou alto teor de carbono. Nos depósitos obtidos a partir da solução sintética, a contaminação com os elementos chumbo e prata também foi demonstrada por EDS (Fig. 5.12). Essa contaminação apenas dos depósitos obtidos a partir das soluções sintéticas pode estar relacionada à deterioração do anodo utilizado nos ensaios, liga Pb-Ag. No caso dos ensaios com solução industrial, a camada protetora de óxido de manganês que se forma na superfície do anodo impediria a contaminação dos depósitos de zinco. Deve-se ressaltar que a contaminação do produto com os elementos Pb e Ag reduz a classificação de qualidade do zinco.

Então, essa investigação da morfologia dos depósitos de zinco por meio de MEV/EDS demonstrou que a presença de impurezas orgânicas na solução pode modificar o tamanho aproximado dos cristais de zinco e alterar o mecanismo de crescimento dos cristais, o que pode comprometer a resistência mecânica dos depósitos e, conseqüentemente, a eficiência da etapa posterior de estripamento.

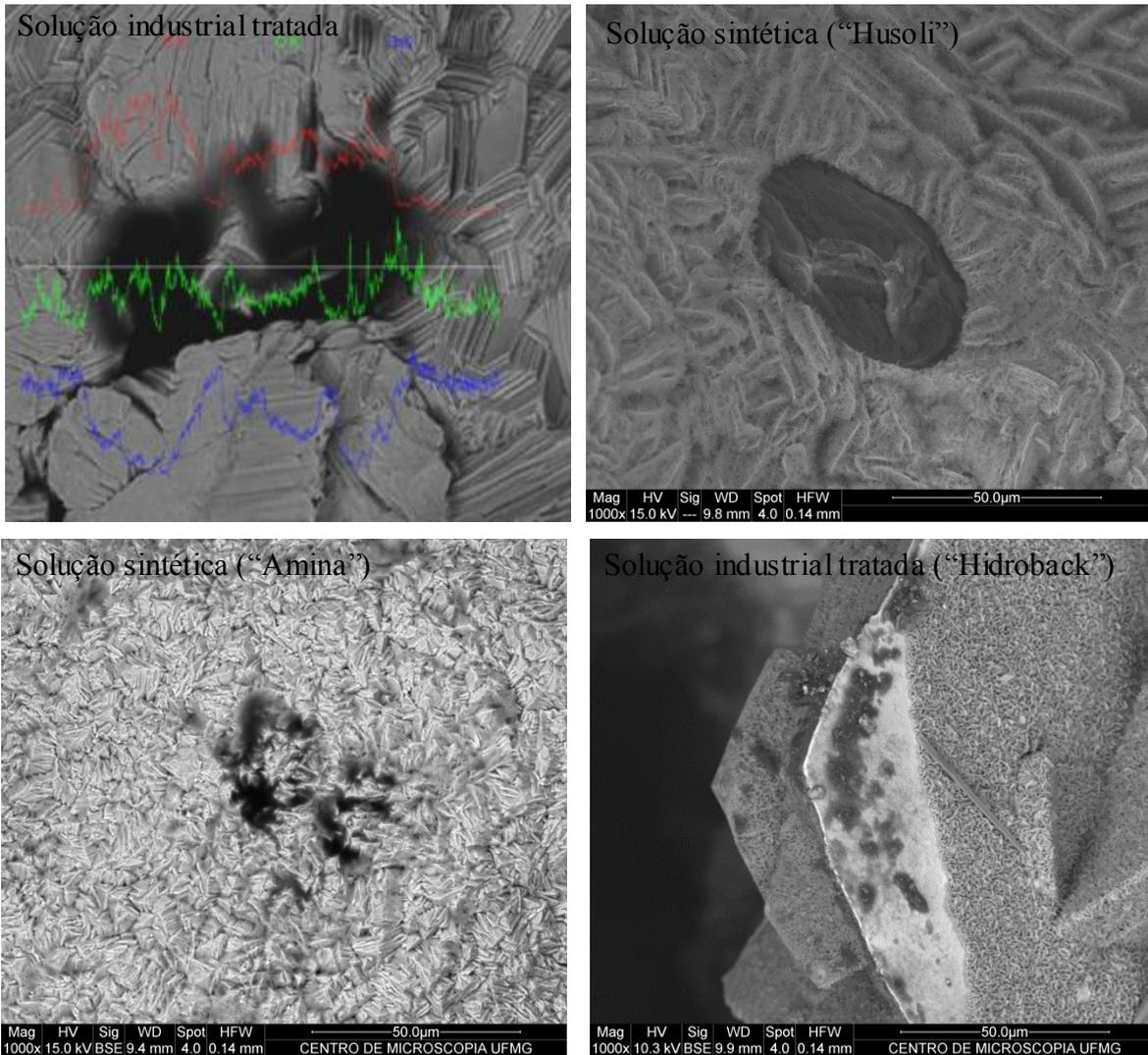


Figura 5.11 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética e solução industrial tratada, na ausência e presença de compostos orgânicos.

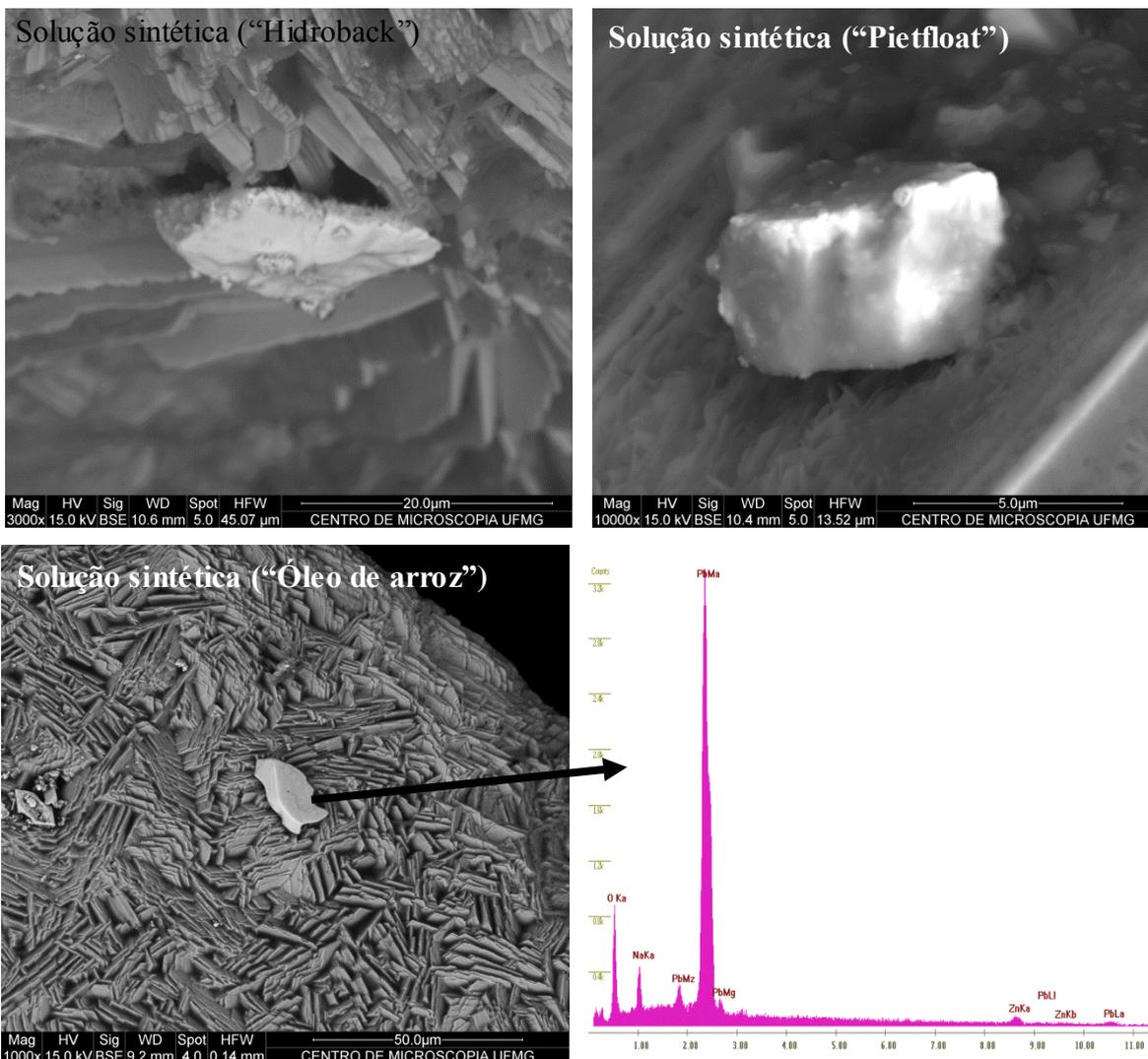


Figura 5.12 – Imagens típicas de depósitos de zinco obtidos a partir de solução sintética, na presença de orgânicos.

5.2.2. Análise de estrutura cristalina

A Tabela V.4 apresenta os resultados obtidos na análise dos depósitos metálicos por DRX. Além das orientações preferenciais dos cristais de zinco em depósitos obtidos na ausência e presença dos compostos orgânicos, de acordo com os índices de Miller (x, y, z), a posição (2θ) e a intensidade relativa (Counts/s) dos picos de difração também são apresentadas. Inicialmente, é importante destacar que apenas picos de difração para o zinco hexagonal (ICDD 04-0831) foram detectados nas análises de todos os depósitos. Os difratogramas são apresentados no Anexo 1.

Tabela V.4 – Efeitos dos compostos orgânicos (50 mg/L) na estrutura cristalina dos depósitos de zinco obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na ausência e presença dos compostos orgânicos.

	Solução industrial tratada				Solução sintética			
	EC (%)	(x, y, z)	2 θ (°)	Counts/s	EC (%)	(x, y, z)	2 θ (°)	Counts/s
Sem orgânico	91,15	1,0,1	43,17	2794	93,68	1,0,1	43,17	2697
		1,0,2	54,27	678		1,0,2	54,27	666
		1,0,3	69,99	603		1,1,2	82,05	603
		1,1,2	81,99	439		1,0,3	69,99	452
Husoli	90,09	1,0,1	43,05	830	93,05	1,0,1	43,23	1515
		1,0,3	69,93	269		1,0,0	39,03	507
		2,0,1	86,43	174		1,0,3	70,05	456
		1,1,2	81,93	139		1,0,2	54,27	381
Hidroback	86,16	1,0,1	43,71	370	90,64	1,0,1	43,05	1006
		1,0,2	54,75	103		1,0,0	38,85	373
		1,1,0	70,53	79		2,0,1	86,49	158
		0,0,2	36,69	66		1,1,2	81,93	128
Flonex	85,45	1,0,1	43,41	2177	83,12	1,0,1	42,87	1772
		1,0,0	39,15	941		1,0,0	38,67	975
		1,1,0	70,83	548		1,1,0	70,35	681
		2,0,1	86,67	353		2,0,1	86,31	379
Óleo de Arroz	75,52	1,0,1	43,23	583	82,69	1,0,1	43,11	710
		0,0,2	36,33	128		1,0,3	69,93	159
		1,0,2	54,39	119		0,0,2	36,15	146
		1,0,0	39,03	115		1,1,2	81,93	143
Pietfloat	68,42	1,0,1	43,23	287	74,95	1,0,1	43,65	343
		0,0,2	36,27	136		0,0,2	36,75	92
		1,0,0	39,03	100		1,1,0	70,53	72
		1,0,3	70,11	76		1,0,2	54,81	62
Amina	68,29	1,0,1	43,11	1003	72,16	1,0,1	43,17	5523
		1,0,0	38,91	421		2,0,1	86,49	393
		1,1,0	70,59	333		1,0,2	54,27	327
		2,0,1	86,49	213		1,0,0	38,97	299

Pela Tabela V.4, observa-se que para todas as amostras analisadas, os cristais de zinco cresceram preferencialmente na direção (1, 0, 1), que representa um plano cristalográfico piramidal (Majuste *et al.*, 2012). Tanto nos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada, sem orgânicos, quanto nos depósitos obtidos a partir da solução sintética, o pico

correspondente a tal plano cristalográfico esteve centrado em $43,17^\circ$. É possível que nas amostras nas quais esse pico apresentou maior deslocamento positivo, isto é, depósitos obtidos a partir de solução industrial tratada contendo “Hidroback” ($43,71^\circ$) e solução sintética contendo “Pietfloat” ($43,65^\circ$), houve ligeiro aumento do espaçamento interplanar. Já na amostra na qual esse pico apresentou um maior deslocamento negativo, depósitos obtidos a partir de solução sintética contendo “Flonex” ($42,87^\circ$), é possível que houve uma pequena diminuição do espaçamento interplanar. Dessa forma, é possível que a adsorção de moléculas orgânicas na superfície dos depósitos em crescimento pode resultar em alterações nas dimensões dos cristais.

Os resultados das análises por DRX indicam ainda que há diferenças nas orientações preferenciais de crescimento dos cristais de zinco quando esses são formados a partir de solução industrial tratada e solução sintética. Na ausência de orgânicos, por exemplo, há uma inversão entre a terceira e quarta orientação preferencial. Na presença de orgânicos nas soluções (exceto nos depósitos obtidos na presença de “Flonex”), há alterações nas direções preferenciais de crescimento.

Pela Tabela V.4, observa-se ainda que a adição dos compostos orgânicos em ambas as soluções favorece o crescimento de cristais de zinco perpendicularmente orientados (planos $(1, 0, 0)$ e $(1, 1, 0)$). Os maiores efeitos foram detectados na presença de (i) “Flonex” e “Amina”, para a solução industrial tratada; e (ii) “Husoli”, “Flonex” e “Hidroback”, para a solução sintética. Esse resultado está em conformidade com as imagens obtidas para esses depósitos, nas quais cristais perpendicularmente orientados foram observados (Figs. 5.8 e 5.10). A adição dos compostos orgânicos também pode favorecer o crescimento de cristais de zinco paralelamente orientados (plano basal $(0, 0, 2)$), como detectado nos depósitos obtidos a partir de ambas as soluções contendo “Óleo de arroz” e “Pietfloat”. Como discutido anteriormente, tais depósitos são extremamente quebradiços, o que poderia estar associado ao crescimento dos cristais de zinco em tal orientação.

Portanto, as mudanças na direção preferencial de crescimento dos cristais de zinco sugere que as moléculas orgânicas adsorvidas na superfície do catodo interagem com o metal sendo eletrocristalizado. Essas moléculas inibem o crescimento de planos específicos, e

também afetam a taxa de crescimento de diferentes planos, como confirmado pela variação de intensidade dos diversos planos detectados em cada análise.

5.2.3. Análise de resistência mecânica

Visando melhor caracterizar os depósitos, e possivelmente correlacionar modificações de morfologia e estrutura desses materiais com a resistência ao esforço de flexão, a qual é muito importante na etapa de estripamento, ensaios de dobramento foram realizados. Os efeitos dos orgânicos nas características dos depósitos obtidos a partir de solução industrial contendo 50 mg/L de “Amina” (Fig. 5.13a) e “Óleo de arroz” (Fig. 5.13b) foram avaliados. Na presença do orgânico “Amina” na solução industrial tratada, a eficiência de corrente reduziu de 91,15% para 68,29%. Já para o orgânico “Óleo de Arroz”, a eficiência de corrente reduziu de 91,15% para 75,52%. Pela Figura 5.13 e resultados discutidos na seção 5.2.1, observam-se as diferenças significativas na morfologia dos depósitos, em relação as amostras obtidas na ausência de orgânicos na solução (Fig. 5.13c)

A Tabela V.5 apresenta as dimensões e massa dos depósitos de zinco analisados quanto à resistência mecânica. A espessura das amostras foi calculada pela equação 4.1. Observa-se que as amostras analisadas possuem uma espessura aproximada, a qual não corresponde a espessura real da superfície de fratura, como será apresentado adiante.

A tensão (T, em MPa) utilizada para a construção das curvas tensão x deformação foi calculada pela equação 5.1 (Shackelford, 2008):

$$T = \frac{3FL}{2bh^2} \quad (5.1)$$

onde F é a força aplicada sobre o corpo de prova, em N; b é a largura do corpo de prova, em mm; h é a espessura do corpo de prova, em mm; e L é a distância entre os apoios, 35 mm.

A deformação específica (D, em %), por sua vez, foi calculada de acordo com a equação 5.2 (Shackelford, 2008):

$$D = \frac{6 \cdot h \cdot d}{L^2} \quad (5.2)$$

Onde d representa a deflexão no centro do corpo de prova, em mm; e h e L como definidos acima.

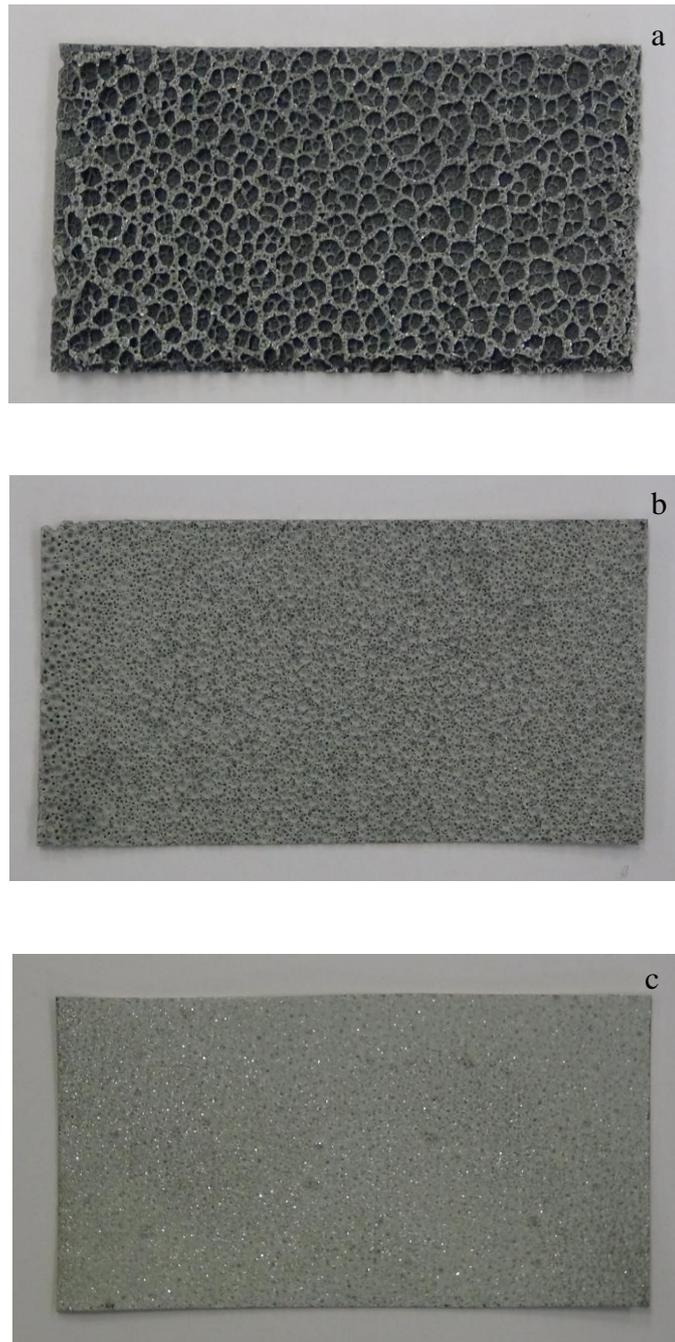


Figura 5.13 – Fotografia de depósitos de zinco obtidos a partir de solução industrial na presença de (a) “Óleo de Arroz”, (b) “Amina” e (c) sem adição de orgânicos.

Tabela V.5 - Dimensões das amostras utilizadas nos ensaios de dobramento: depósitos obtidos na ausência e presença de “Óleo de Arroz” e “Amina”.

Amostra	Comprimento (cm)	Largura (cm)	Espessura (cm)	Massa (g)
Sem orgânico – S1	5,03 ± 0,01	2,66 ± 0,01	0,038	3,6497
Sem orgânico – S2	5,03 ± 0,01	2,56 ± 0,02	0,044	4,0851
50 mg/L Amina – A1	5,10 ± 0,01	2,68 ± 0,01	0,036	3,5550
50 mg/L Amina – A2	5,13 ± 0,03	2,66 ± 0,01	0,035	3,3961
50 mg/L Óleo de arroz – O1	5,04 ± 0,03	2,64 ± 0,02	0,038	3,6421
50 mg/L Óleo de arroz – O2	5,10 ± 0,01	2,69 ± 0,01	0,035	3,4583

A figura 5.14, apresenta os resultados dos ensaios de dobramento para as três amostras analisadas, com réplicas. Inicialmente, observa-se a reprodutibilidade dos ensaios, isto é, curvas aproximadamente semelhantes foram obtidas para cada grupo de amostras. Os resultados dos ensaios indicaram que as amostras obtidas a partir de solução industrial tratada contendo “Óleo de arroz” ou “Amina” são mais resistentes à deformação que a amostra obtida a partir da solução sem adição de orgânicos. Por outro lado, essas amostras com maior resistência à deformação apresentam baixa ductilidade, ou seja, possuem uma menor capacidade de serem deformadas plasticamente. Comparando-se os depósitos obtidos a partir de soluções contendo orgânicos, observa-se que as amostras obtidas na presença de “Óleo de arroz” apresentam a menor ductilidade. Assim sendo, depósitos de zinco obtidos a partir de eletrólito contaminado com tais orgânicos podem apresentar anomalias durante o estripamento.

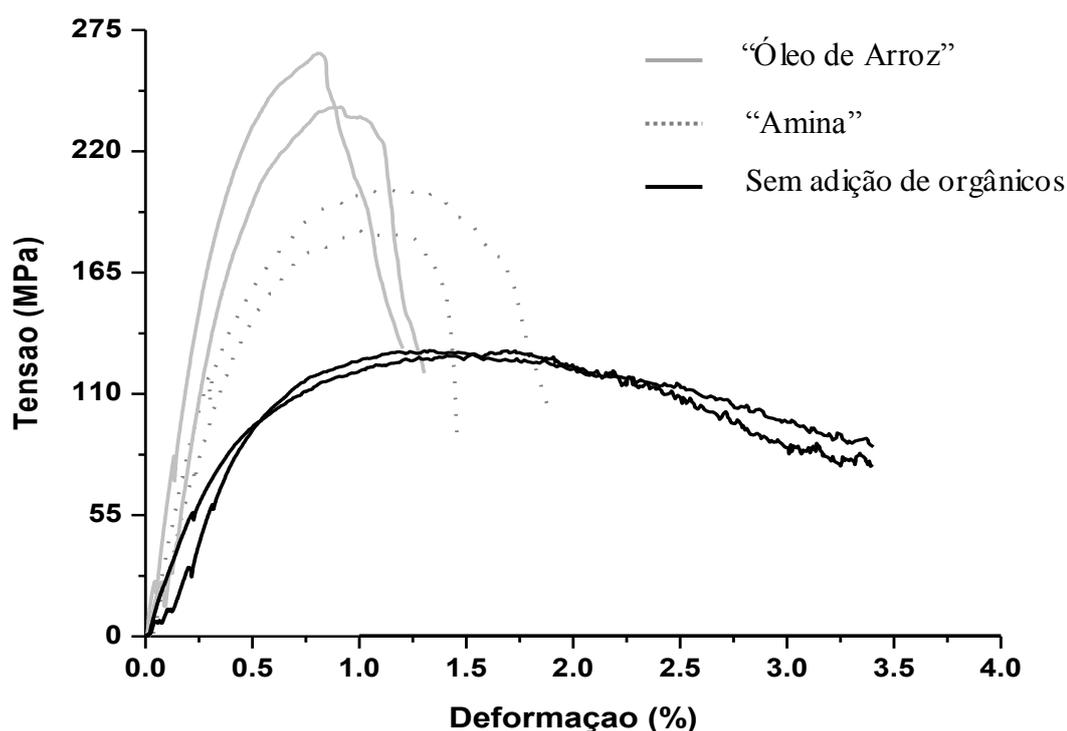


Figura 5.14 – Curvas tensão x deformação obtidas para as amostras analisadas.

Os resultados exibidos na Figura 5.14 estão associados às modificações na morfologia e estrutura cristalina dos depósitos obtidos a partir de solução industrial tratada contendo tais

orgânicos, o que será melhor investigado futuramente. Os ensaios de dobramento realizados não causaram a fratura dos depósitos. Apenas para as amostras obtidas na presença de “Óleo de Arroz”, houve início de fratura. A fim de avaliar a superfície de fratura dos depósitos, dobramento manual foi realizado. As amostras obtidas a partir de solução sem adição de orgânicos apresentaram um ângulo de dobramento muito maior que as demais, até o momento de fratura. A Figura 5.15 exhibe as superfícies de fratura dos depósitos submetidos aos ensaios de dobramento. Observa-se a presença de poros nas superfícies das amostras obtidas a partir de solução industrial contendo orgânicos, o que pode explicar a maior fragilidade destes depósitos.

É importante destacar que os ensaios mecânicos realizados nesta dissertação de mestrado são originais, porém, preliminares. Estudos mais detalhados sobre o perfil das diferentes curvas tensão x deformação obtidas para este tipo de material estão sendo realizados. A proposta é de se avaliar as propriedades mecânicas de depósitos obtidos a partir de soluções contendo os diversos orgânicos e também os aditivos.

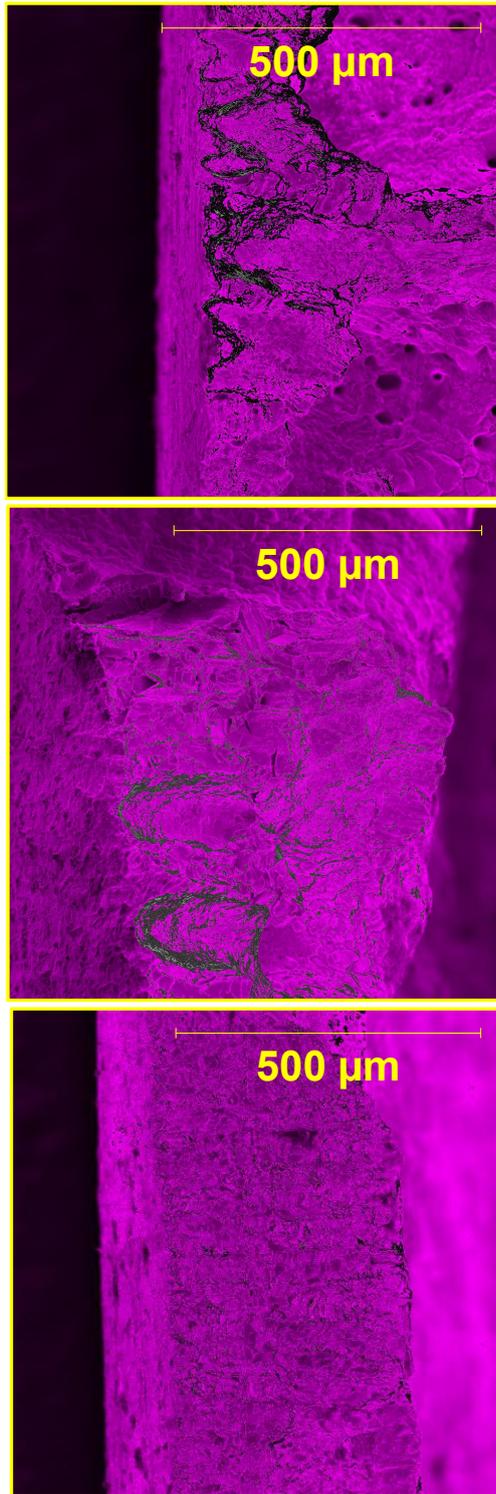


Figura 5.15 – Superfície de fratura: amostras obtidas na presença de (a) “Óleo de Arroz”; (b) “Amina” e (c) sem adição de orgânicos.

5.3. Alternativas investigadas para elevar a eficiência de corrente da eletrólise

5.3.1. Variação das concentrações iniciais de zinco e ácido sulfúrico

A primeira alternativa investigada para elevar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco foi a variação das concentrações de zinco e ácido sulfúrico na solução, de forma a maximizar a seletividade de redução do íon metálico no catodo de alumínio. Antes de apresentar os resultados obtidos, os fundamentos teóricos envolvidos em tal alternativa são brevemente discutidos abaixo.

Em condição padrão (25 °C, 1 bar, { } = 1), a redução de íons Zn^{2+} envolve um potencial mais negativo que o potencial de redução do hidrogênio, como já apresentado pelas equações 3.13 e 3.14:



A Figura 5.16 apresenta de forma esquemática os valores dos potenciais padrão de redução para os pares redox Zn^{2+}/Zn e H^{+}/H_2 . Observa-se a diferença de 0,76 V entre as linhas de equilíbrio, quando as atividades das duas espécies aquosas (Zn^{2+} e H^{+}) são unitárias. Dessa forma, do ponto de vista da termodinâmica das reações, a redução de íons Zn^{2+} em meio ácido não seria viável, visto que os íons H^{+} apresentam maior tendência a redução que os íons Zn^{2+} . No entanto, o que torna essa importante reação possível é a cinética lenta da reação de evolução de hidrogênio na superfície do zinco, este depositado no catodo de alumínio.

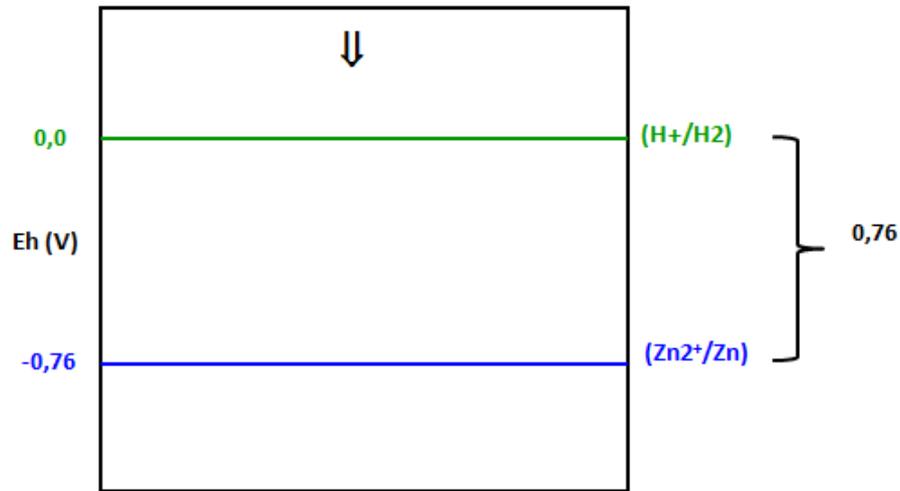


Figura 5.16 – Potencial padrão de redução (Eh°) para os pares redox. $\{Zn^{2+}\} = \{H^+\} = 1$.

Com o objetivo de avaliar a condição de equilíbrio para a redução dos íons Zn^{2+} e H^+ em meio aquoso e em condições típicas do processo industrial (*i.e.*, 55 g/L de Zn^{2+} e 160 g/L de H_2SO_4), os potenciais padrão de redução foram recalculados utilizando a equação de Nernst:

$$Eh_{Zn^{2+}/Zn} = Eh^\circ_{Zn^{2+}/Zn} + (0,059/2) \log\{Zn^{2+}\} \quad (5.1)$$

$$Eh_{H^+/H_2} = Eh^\circ_{H^+/H_2} + (0,059) \log\{H^+\}^2 \quad (5.2)$$

A Figura 5.17 apresenta de forma esquemática os valores dos potenciais de redução para os pares redox Zn^{2+}/Zn e H^+/H_2 nas condições do processo, assumindo sistema ideal (*i.e.*, $\{ \} = []$). Observa-se que uma nova condição de equilíbrio é estabelecida, onde há a elevação do potencial de redução dos íons H^+ (de 0 para 0,0125 V) e a diminuição do potencial de redução dos íons Zn^{2+} (de -0,76 para -0,762 V). Do ponto de vista da termodinâmica do processo, tal condição desfavorece ainda mais a redução dos íons Zn^{2+} em meio ácido. No entanto, no processo industrial, onde há aplicação de corrente elétrica na solução por meio dos eletrodos, as reações de redução não ocorrem em tais condições de equilíbrio. Diferentes potenciais de redução são estabelecidos, os quais dependem da magnitude da corrente aplicada e da taxa de redução de cada íon no substrato (*i.e.*, redução de H^+ e Zn^{2+} em zinco – camada formada rapidamente no catodo de alumínio). Em condições práticas,

os potenciais de redução contemplam, então, uma sobretensão catódica associado às reações, efeito da cinética de redução dos íons Zn^{2+} e H^+ em meio aquoso.

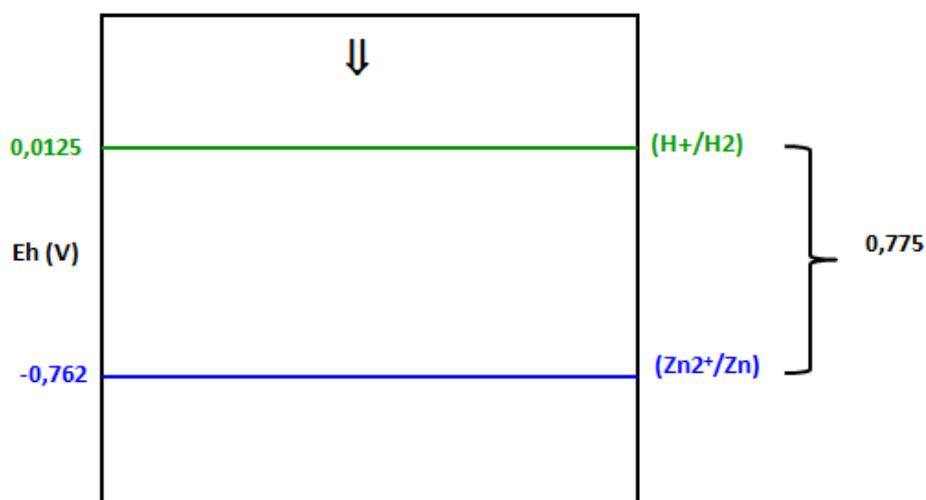


Figura 5.17 – Potencial de redução (Eh) para os pares redox. $[Zn^{2+}] = 0,84 \text{ mol/L}$; $[H^+] = 1,63 \text{ mol/L}$.

O valor da sobretensão catódica (η_c), o qual deve ser somado ao potencial de redução (Eh), pode ser calculado pela equação 5.3:

$$\eta_c = b(\log i_0/i_c) \quad (5.3)$$

onde i_0 representa a densidade de corrente de troca (A/m^2); i_c a corrente aplicada na cuba de eletrólise (A/m^2); e b a inclinação de Tafel, calculada por:

$$b = 2,303 R T/(1-\alpha)nF \quad (5.4)$$

Onde R representa a constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal/molK}$); T a temperatura (K); α o coeficiente de simetria (adimensional); n o número de elétrons envolvidos na reação (adimensional); e F a constante de Faraday (23061 cal/Veq). Sendo $i_c = 530 \text{ A/m}^2$; $i_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ A/m}^2$ (para redução dos íons Zn^{2+}) e $1 \times 10^{-6} \text{ A/m}^2$ (para redução dos íons H^+) (Nicol, 2005); $\alpha = 0,9927$ (para a reação de redução de Zn^{2+}) e $0,9951$ (para a reação de redução

de H^+); e $n = 2$ (para redução dos íons Zn^{2+}) e 1 (para redução dos íons H^+), obtêm-se os valores de potencial apresentados na Figura 5.18, usando as equações abaixo:

$$Eh_{Zn^{2+}/Zn} = Eh^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \eta_c \quad (5.5)$$

$$Eh_{H^+/H_2} = Eh^{\circ}_{H^+/H_2} + \eta_c \quad (5.6)$$

A Figura 5.18 apresenta de forma esquemática os valores dos potenciais de redução para os pares redox Zn^{2+}/Zn e H^+/H_2 , considerando-se o efeito cinético, o qual torna viável a redução de íons Zn^{2+} em meio ácido. Observa-se que agora o potencial de redução dos íons H^+ (-1,034 V) é menor que o potencial de redução dos íons Zn^{2+} (-0,979 V). Do ponto de vista da termodinâmica do processo, tal condição favorece a redução dos íons Zn^{2+} em meio ácido. A seletividade das reações de redução depende da diferença entre os potenciais calculados. Assim, teoricamente, quanto maior a diferença entre os potenciais de redução de tais pares redox, maior a seletividade do processo. A Figura 5.15 indica que a diferença entre o potencial de redução dos íons Zn^{2+} e H^+ é de apenas 0,055 V, o que poderia explicar as dificuldades práticas encontradas para obtenção de elevadas eficiências de corrente na eletrólise do zinco. Esta diferença de 0,055 V pode ser modificada por meio de variações nas concentrações do íon metálico e acidez da solução.

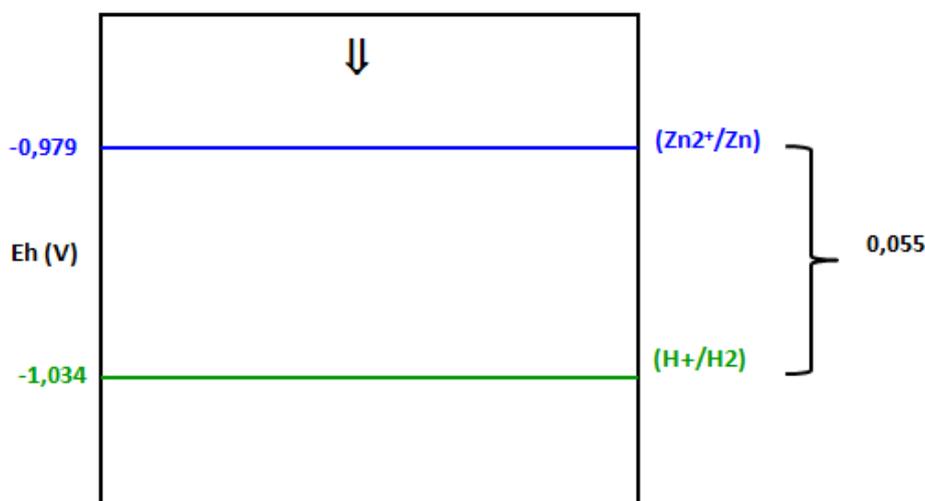


Figura 5.18 – Potencial de redução (Eh) para os pares redox considerando-se o efeito cinético. $[Zn^{2+}] = 0,84 \text{ mol/L}$; $[H^+] = 1,63 \text{ mol/L}$.

Neste contexto, ensaios de eletrólise foram realizados variando-se as concentrações do íon metálico e acidez da solução, visando determinar uma correlação entre a eficiência de corrente do processo e a diferença entre os potenciais de redução dos íons Zn^{2+} e H^+ . Como descrito na seção, os ensaios foram realizados nas seguintes condições: $[Zn^{2+}] = 40, 55$ e 70 g/L, e $[H_2SO_4] = 150, 165$ e 180 g/L, concentrações estas possíveis de serem adotadas na planta industrial.

A Tabela V.6 apresenta os resultados obtidos nos ensaios de eletrólise. Observa-se que para uma concentração constante de íons Zn^{2+} em solução, o aumento da concentração de íons H^+ causa a diminuição da diferença entre os potenciais de redução desses íons e da eficiência de corrente do processo, ou seja, este torna-se menos seletivo. Por outro lado, mantendo-se constante a concentração de íons H^+ na solução, o aumento da concentração de íons Zn^{2+} causa o aumento da diferença entre os potenciais de redução desses íons e da eficiência de corrente, ou seja, o processo torna-se mais seletivo.

Tabela V.6 – Resultados do planejamento experimental: Efeito da concentração dos íons Zn^{2+} e acidez na eficiência de corrente da eletrólise de zinco.

Ensaio	$[Zn^{2+}]$ (g/L)	$[H^+]$ (g/L)	$E_{h_{Zn^{2+}/Zn}}$ (V)	$E_{h_{H^+/H_2}}$ (V)	$E_{h_{Zn^{2+}/Zn}} - E_{h_{H^+/H_2}}$	E.C. (%)
01	40	150	- 0,983	- 1,036	0,053	92,12 \pm 0,17
02	40	165	- 0,983	- 1,034	0,050	91,71 \pm 0,10
03	40	180	- 0,983	- 1,031	0,048	91,48 \pm 0,06
04	55	150	- 0,979	- 1,036	0,057	94,04 \pm 0,09
05	55	165	- 0,979	- 1,034	0,054	93,62 \pm 0,04
06	55	180	- 0,979	- 1,031	0,052	93,27 \pm 0,05
07	70	150	- 0,976	- 1,036	0,060	95,01 \pm 0,03
08	70	165	- 0,976	- 1,034	0,058	94,70 \pm 0,21
09	70	180	- 0,976	- 1,031	0,055	94,51 \pm 0,16

Após o tratamento estatístico dos dados apresentados na Tabela V.6, utilizando-se o software Minitab (16), foi possível expressar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco em função das concentrações de íons Zn^{2+} e H^+ e diferença entre os potenciais de redução. A equação matemática obtida (equação 5.7) ajustou-se bem aos resultados experimentais, de acordo com o valor de R^2 (aproximadamente 98 %).

$$E.C \text{ Medida} = 35,0 - 0,101*[Zn^{2+}] + 0,108*[H^+] + 851*(E_{h_{Zn^{2+}/Zn}} - E_{h_{H^+/H_2}}) \quad (5.7)$$

A correlação entre a eficiência de corrente calculada pela equação 5.7 e o valor determinado experimentalmente é exibida na Figura 5.19. Observa-se que os dados experimentais se correlacionam aos dados obtidos pela equação matemática ($R^2 \approx 1$), o que demonstra que a equação obtida pode ser utilizada para estimar a eficiência de corrente do processo a partir de soluções com essas concentrações selecionadas.

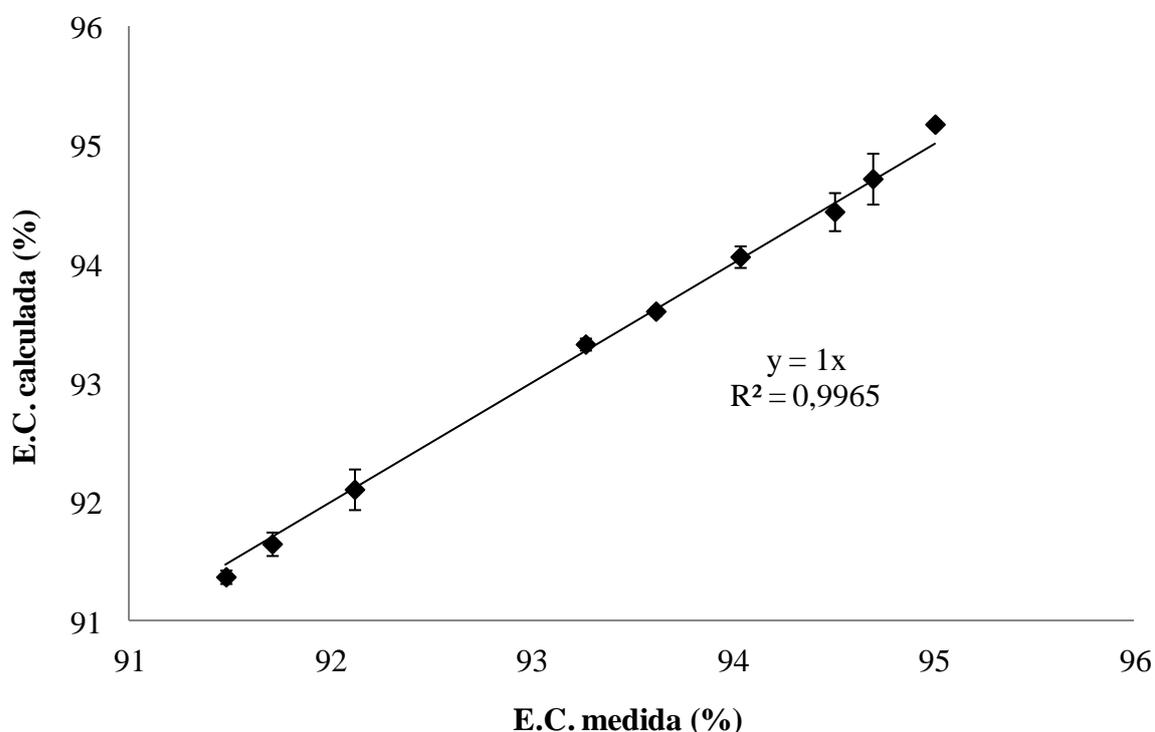


Figura 5.19 – Comparação entre a EC determinada experimentalmente e a EC calculada pela equação apresentada na Figura 5.19.

Por fim, conclui-se que para um dado eletrólito, pode-se elevar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco elevando-se a concentração de íons Zn^{2+} na solução.

Para confirmar o potencial ganho de eficiência de corrente elevando a concentração de zinco no eletrólito de 55 para 70 g/L, ensaio industrial será realizado. Para minimizar o efeito da possível elevação do consumo de energia pela redução da concentração de ácido, esta será mantida em valor equivalente aquele investigado quando a concentração de zinco é igual a 55 g/L, ou seja, aproximadamente 160 g/L.

5.3.2. Adição de aditivo orgânico

Conforme descrito anteriormente, visando elevar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco, uma investigação alternativa do efeito de aditivo industrial (gelatina), combinado com a adição de íons antimônio, também foi realizada. Os resultados da adição de gelatina e íons Sb^{3+} , apenas em solução industrial, são apresentados na Figura 5.20 e resumidos na Tabela V.7. Sem a adição de Gelatina e íons Sb^{3+} na solução a eficiência de corrente foi de 91,57%. Observa-se que a adição dos íons Sb^{3+} na solução, na ausência de gelatina, causou a diminuição da eficiência de corrente do processo. Esse efeito tem sido geralmente discutido pela formação de liga metálica SbZn , a qual combina com os íons H^+ na dupla camada elétrica e estabelece um mecanismo alternativo para a redução desse íon. Como consequência, há uma redução na eficiência de corrente da eletrólise de zinco. Quando a concentração de antimônio na solução é elevada, maior é a diminuição da eficiência de corrente, pois a reação de evolução de hidrogênio é ainda mais favorecida (Robinson e O'Keefe, 1976; Mackinnon e Brannen, 1977; Mackinnon *et al.*, 1987; Mackinnon *et al.*, 1990; Tripathy *et al.*, 1997; Tripathy *et al.*, 1998).

Os resultados também demonstraram que quando gelatina e íons Sb^{3+} são adicionados simultaneamente, efeitos positivos foram obtidos na faixa 2-5 mg/L de gelatina, sendo os melhores resultados obtidos para a concentração de 0,011 mg/L de Sb^{3+} . Na presença de 4 mg/L de gelatina e 0,011 mg/L de Sb^{3+} , a eficiência de corrente aumentou de 91,57 para 92,43 %, o que representa um aumento de 0.86 %. Além disso, é possível observar que na solução contendo 0,001 mg/L de Sb^{3+} , a eficiência diminui com a elevação da concentração de gelatina a partir de 5 mg/L, mas para as soluções contendo 0,011 e 0,021 mg/L essa diminuição é menos pronunciada. O efeito benéfico da combinação de gelatina e íons Sb^{3+} no processo de eletrólise de zinco tem sido geralmente discutido da seguinte maneira: A adição de gelatina na solução ácida causa a elevação da sobretensão de nucleação de zinco, isto é, polariza a reação de deposição, enquanto a adição do íon Sb^{3+} causa a diminuição do sobretensão de nucleação, isto é, despolariza a reação (Robinson e O'Keefe, 1976; Mackinnon e Brannen, 1977; Mackinnon *et al.*, 1987; Mackinnon *et al.*, 1990; Tripathy *et al.*, 1997; Tripathy *et al.*, 1998). Quando combinados, os efeitos de tais reagentes são balanceados, mas os mecanismos pelos quais isto ocorre ainda não foram estabelecidos.

Tabela V.7 – Eficiência de corrente da eletrólise de zinco após adição de gelatina e antimônio na solução industrial.

Gelatina mg/L	EC (%)		
	Sb ³⁺ 0,001 mg/L*	Sb ³⁺ 0,011 mg/L	Sb ³⁺ 0,021 mg/L
0	91,57	90,99	90,76
2	92,02	92,10	91,59
3	91,95	92,11	91,96
4	91,94	92,43	91,89
5	91,77	91,96	91,88
10	90,58	91,82	91,31
20	87,71	90,67	90,98

* Solução industrial continha 0,001 mg/L de íons Sb³⁺.

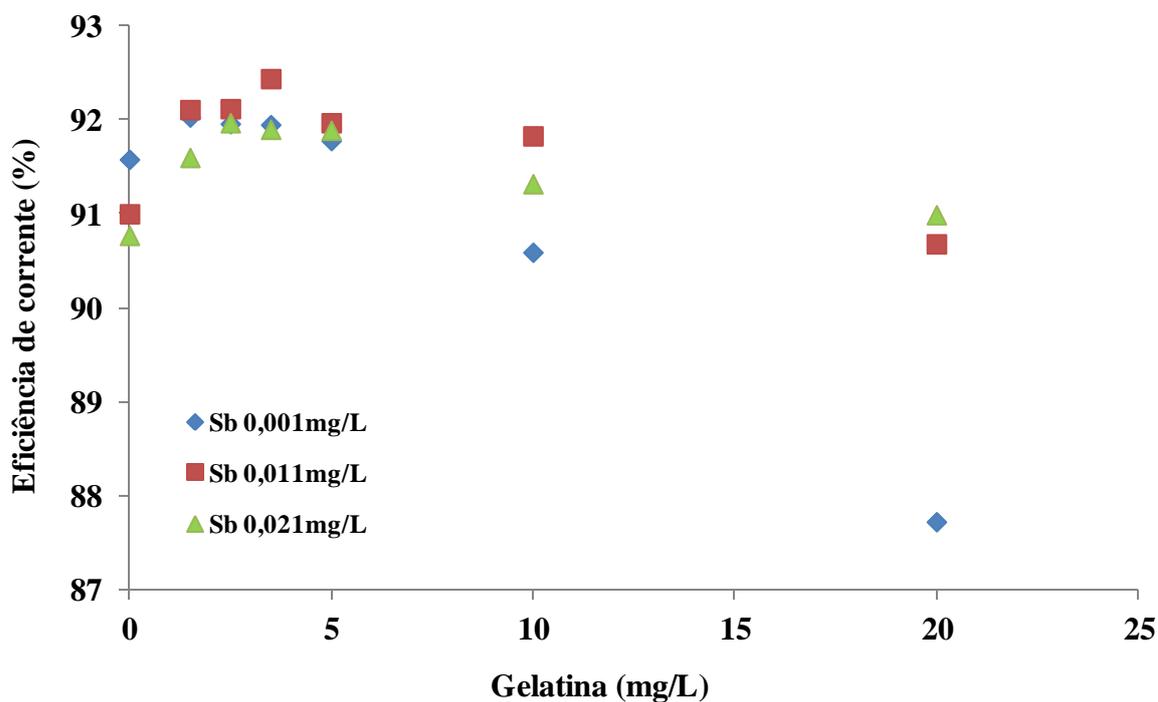


Figura 5.20 – Eficiência de corrente da eletrólise de zinco após adição de gelatina e antimônio na solução industrial.

Uma tentativa de reproduzir os resultados na eletrólise industrial foi realizada, mas devido a variações na concentração de íons Sb^{3+} na solução, a qual pode ser alterada de acordo com a qualidade da solução de alimentação (i.e., concentração inicial de íons Sb^{3+}), não foi observado uma melhoria na eficiência de corrente do processo. No entanto, em soluções onde a concentração de Sb^{3+} é mais elevada, a adição de gelatina pode ser realizada para contrabalancear os efeitos negativos deste íon.

6. Considerações finais

O objetivo geral da presente dissertação de mestrado foi investigar alternativas para elevar a eficiência de corrente da eletrólise de zinco. Inicialmente, investigou-se os efeitos de seis compostos orgânicos em tal parâmetro, os quais podem contaminar a solução que alimenta as cubas de eletrólise. Uma vez identificados os impactos dos contaminantes orgânicos no processo e no produto, ações foram implementadas na usina visando minimizar os efeitos negativos dessas impurezas. As principais conclusões obtidas para os efeitos dos orgânicos no processo foram:

- (i) A presença dos compostos orgânicos tanto na solução sintética, quanto na solução industrial tratada com carvão, causa uma diminuição da eficiência de corrente da eletrólise de zinco. Os maiores efeitos negativos foram observados na presença do composto “Amina” foi adicionado em ambas as soluções;
- (ii) Os ensaios de eletrólise indicaram que os maiores efeitos negativos são observados a partir de solução industrial. Apenas para o composto “Flonex”, os maiores efeitos negativos são obtidos a partir da solução sintética;
- (iii) A eficiência de corrente do processo de eletrólise diminuiu quando a concentração dos orgânicos em ambas as soluções foi elevada de 50 para 100 mg/L, exceto para o composto “Hidroback”;
- (iv) Na presença de óleos lubrificantes, compostos “Husoli” e “Hidroback”, em ambas as soluções, causaram os menores impactos negativos na eficiência de corrente;
- (v) Nos ensaios contínuos, os efeitos negativos da adição dos orgânicos em ambas as soluções são minimizados, em relação aos resultados obtidos para os ensaios com reposição de zinco. Isto pode ser explicado por uma manutenção da concentração inicial de zinco na solução, o que afetaria a cinética de redução dos íons Zn^{2+} no catodo de alumínio.

Com relação aos efeitos dos orgânicos no produto, as principais conclusões obtidas foram:

- (i) Na ausência de orgânicos nas soluções, os depósitos de zinco apresentaram uma granulação média e homogênea, e crescimento aleatório dos hexágonos. Em tais depósitos, não se observa uma formação significativa de poros na superfície;
- (ii) Na presença de orgânicos nas soluções, tanto o tamanho aproximado dos cristais de zinco quanto o mecanismo de formação destes (*i.e.*, orientação preferencial e taxa de crescimento) pode ser alterado, o que pode comprometer a resistência mecânica dos depósitos e, conseqüentemente, a eficiência da etapa posterior de estripamento;
- (iii) Tanto na ausência de orgânicos quanto na presença destes, os cristais de zinco cresceram preferencialmente na direção (1, 0, 1) – plano cristalográfico piramidal, mas a a adição dos compostos em ambas as soluções favoreceu o crescimento de cristais perpendicularmente orientados (planos (1, 0, 0) e (1, 1, 0)). Os maiores efeitos foram detectados na presença dos compostos “Flonex” e “Amina”, para a solução industrial tratada; e “Husoli”, “Flonex” e “Hidroback”, para a solução sintética;
- (iv) Depósitos obtidos a partir de solução industrial contendo orgânicos, tais como “Óleo de Arroz” e “Amina”, apresentaram maior resistência à deformação que depósitos obtidos a partir de solução industrial sem adição de orgânicos, porém, menor ductilidade.

Uma vez identificados os principais contaminantes do eletrólito, ações como otimização do processo de flotação e possível substituição de matérias-primas (*i.e.*, floculantes e anti-espumantes) podem ser implementada na unidade industrial, visando minimizar os efeitos negativos dos orgânicos.

Além disso, investigou-se nesta dissertação de mestrado duas alternativas para elevar a eficiência de corrente do processo, como (1) a variação da concentração inicial de zinco e acidez da solução de alimentação da eletrólise, e (2) o efeito de aditivo industrial. As principais conclusões obtidas foram:

- (i) A eficiência de corrente da eletrólise de zinco pode ser elevada, aumentando-se a concentração de íons Zn^{2+} na solução. Uma vez mantida a concentração de íons H^+

na solução, o aumento da concentração de íons Zn^{2+} causa o aumento da diferença entre os potenciais de redução de cada íon, tornando o processo mais seletivo;

- (ii) Quando gelatina e íons Sb^{3+} são adicionados simultaneamente na solução industrial, efeitos positivos foram obtidos na faixa 2-5 mg/L de gelatina, sendo os melhores resultados obtidos na presença de 0,011 mg/L de íons Sb^{3+} . Para a solução industrial utilizada nos ensaios, a eficiência de corrente foi elevada em até 0.86 %.

7. Trabalhos futuros

Durante as investigações realizadas, algumas oportunidades de estudos futuros foram identificadas, podendo-se citar:

- (i) Investigar detalhadamente alternativas de tratamento da solução que alimenta as cubas de eletrólise visando minimizar a concentração de impurezas orgânicas no eletrólito utilizando, por exemplo, autoclave, carvões ativados e zeólitas;
- (ii) Otimizar a dosagem de reagentes na etapa de flotação de Zn e investigar a substituição desses reagentes. Caso resultados satisfatórios sejam obtidos, reinvestigar os efeitos dos compostos na eficiência de corrente e na qualidade do produto;
- (iii) Investigar os mecanismos eletroquímicos pelos quais o aditivo orgânico gelatina e os íons Sb^{3+} favorecem o processo de redução de zinco;
- (iv) Caracterizar depósitos de zinco obtidos na presença de gelatina e íons Sb^{3+} quanto a morfologia, estrutura cristalina e resistência mecânica;
- (v) Selecionar o melhor método para avaliação da ductilidade dos depósitos de Zn;
- (vi) Estudar a superfície de fratura para avaliar a ductilidade.

ANEXO 1

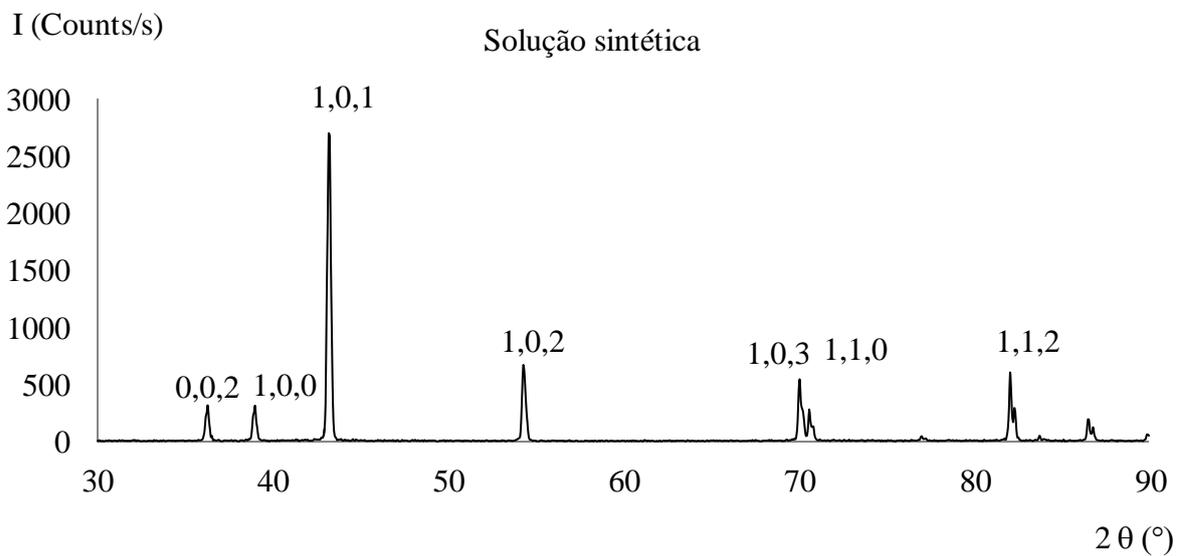
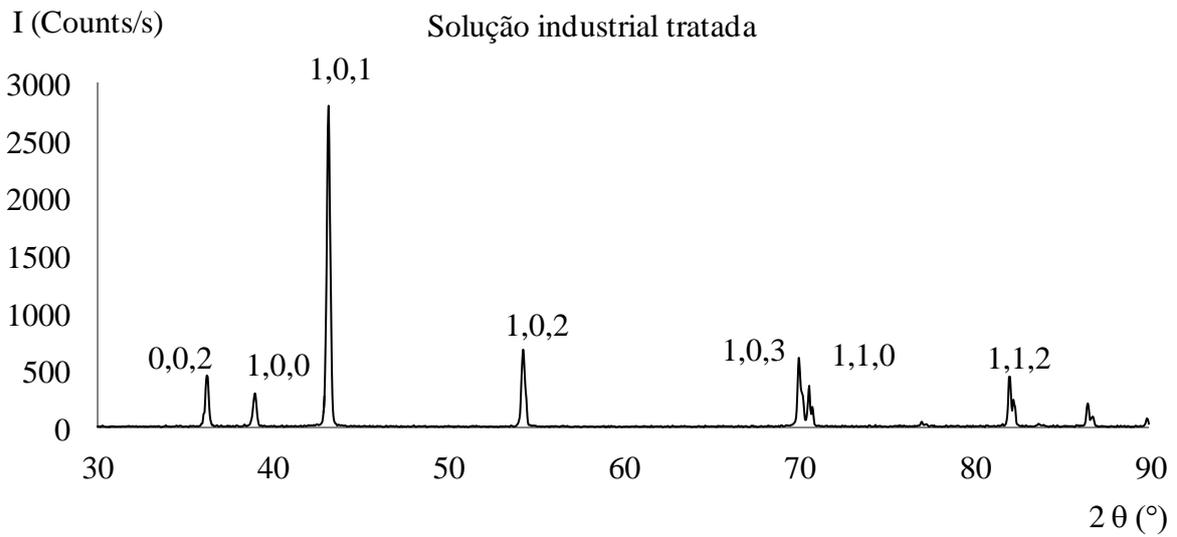


Figura A1 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na ausência de orgânicos.

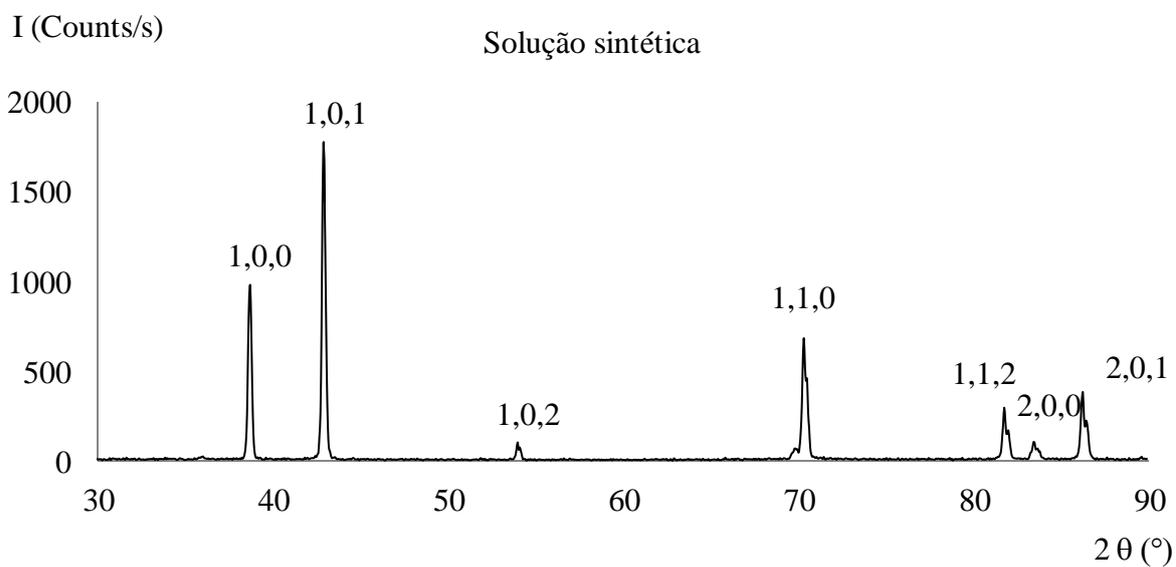
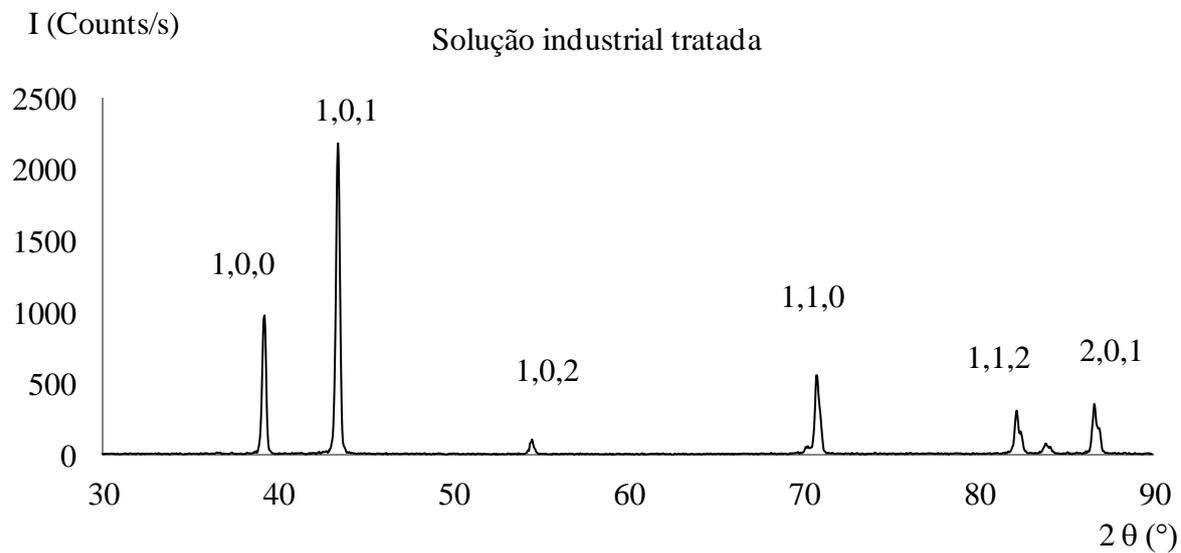


Figura A2 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Flonex”.

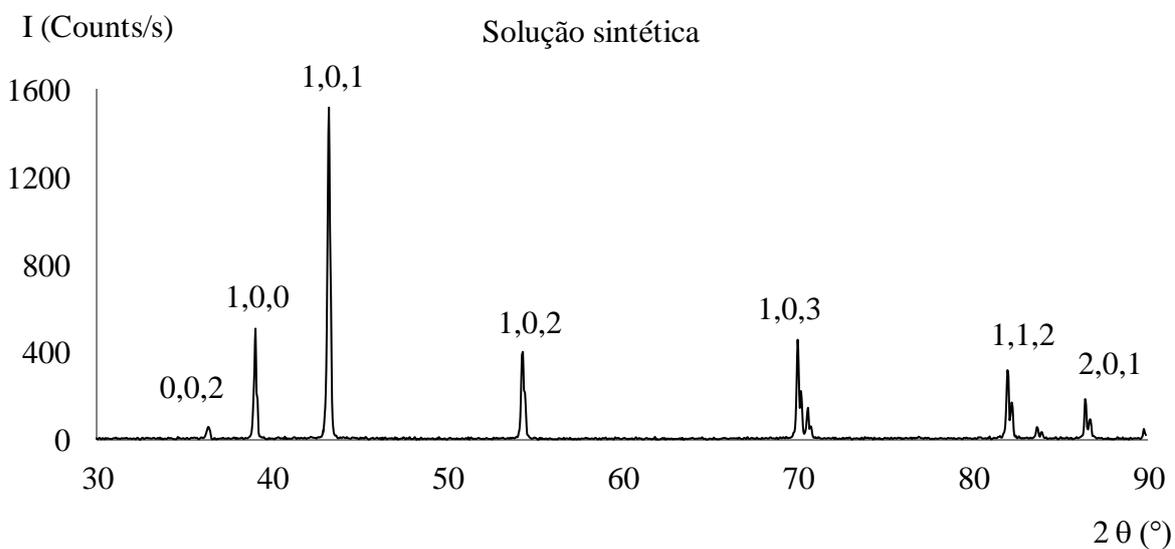
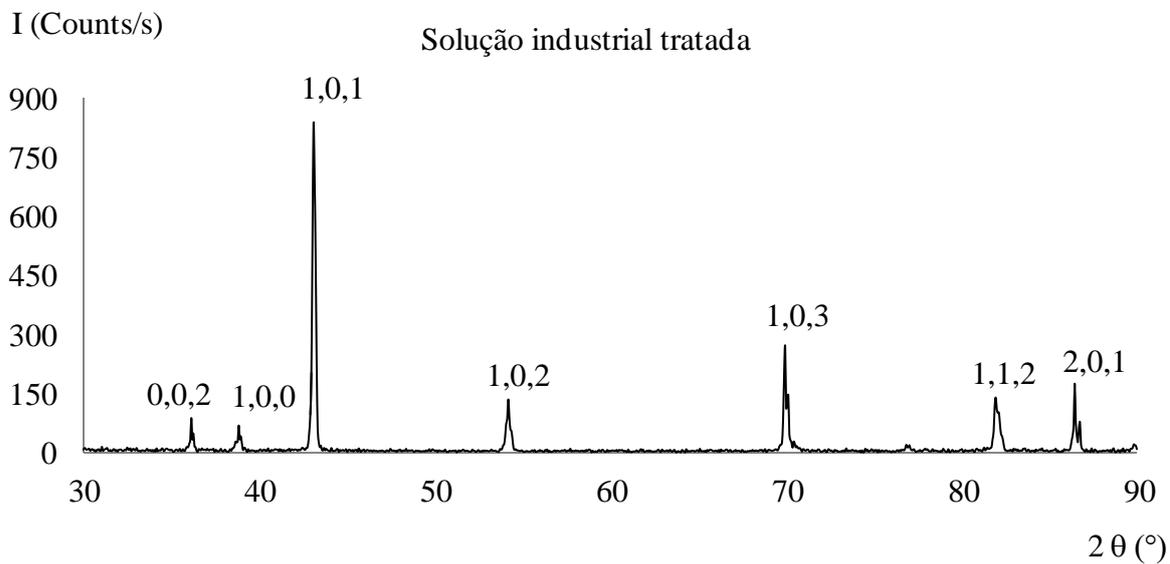


Figura A3 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Husoli”.

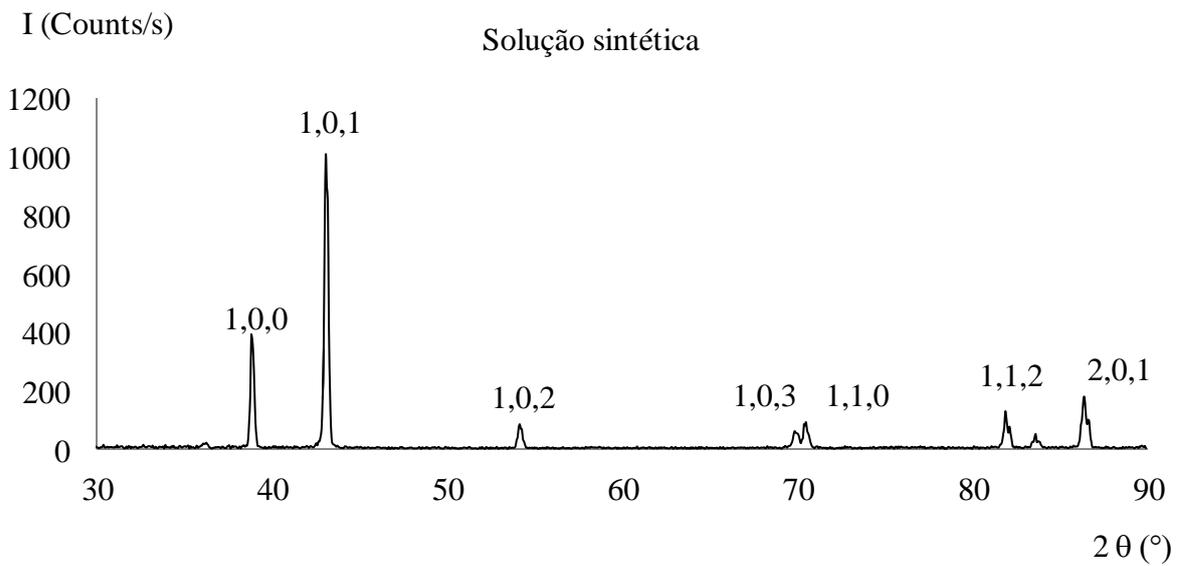
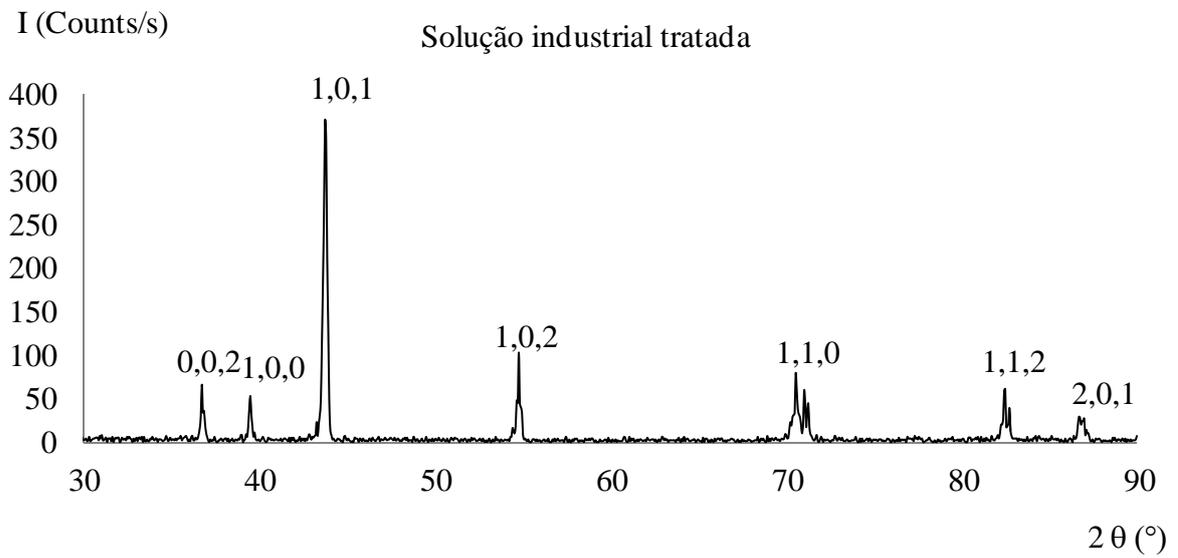


Figura A4 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Hidroback”.

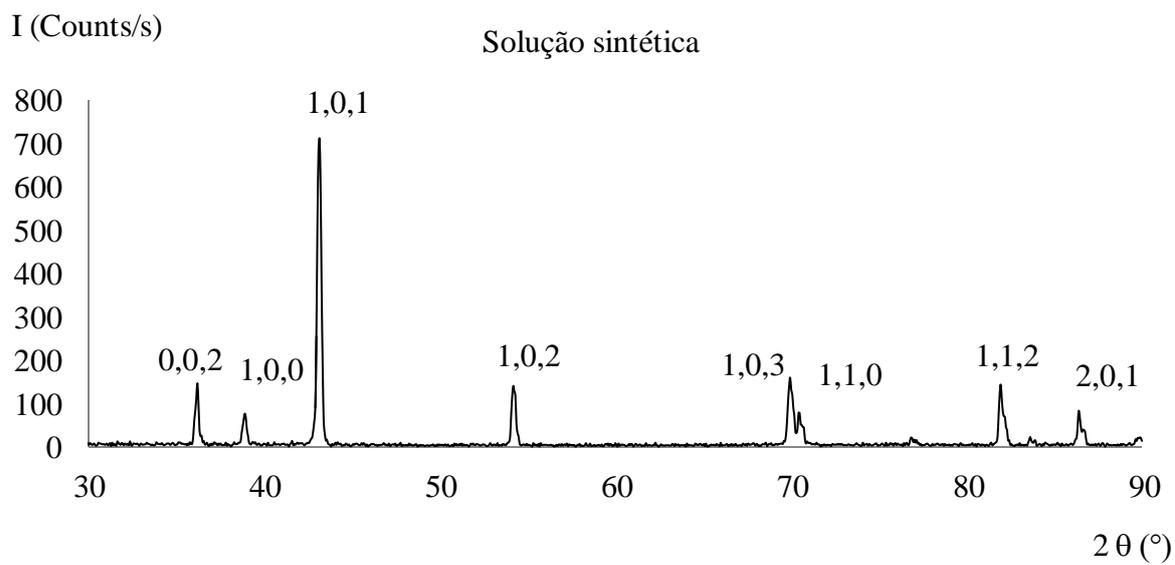
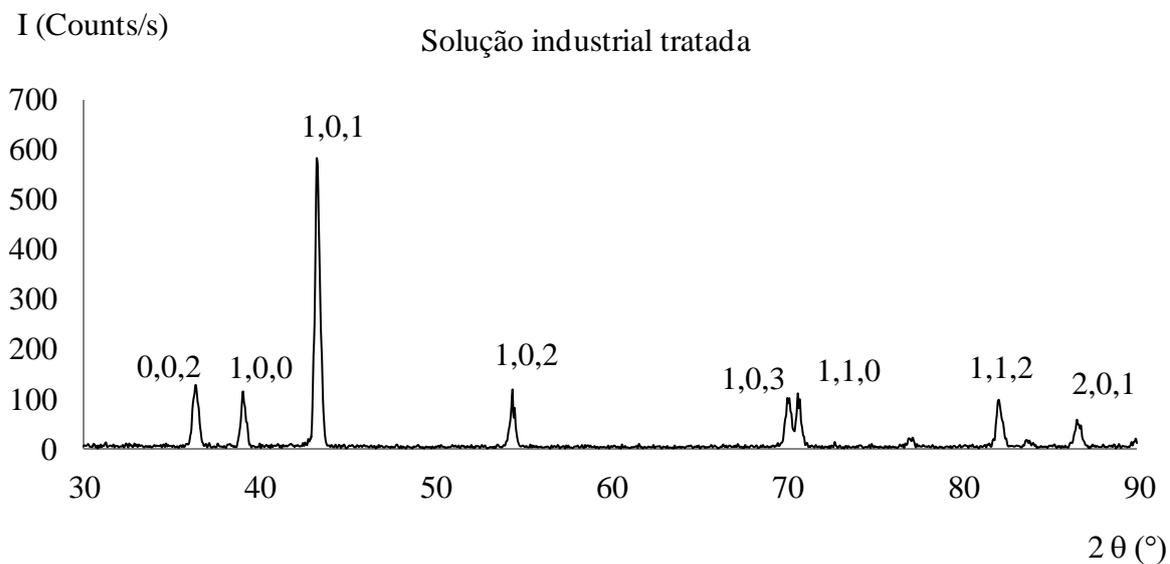


Figura A5 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Óleo de arroz”.

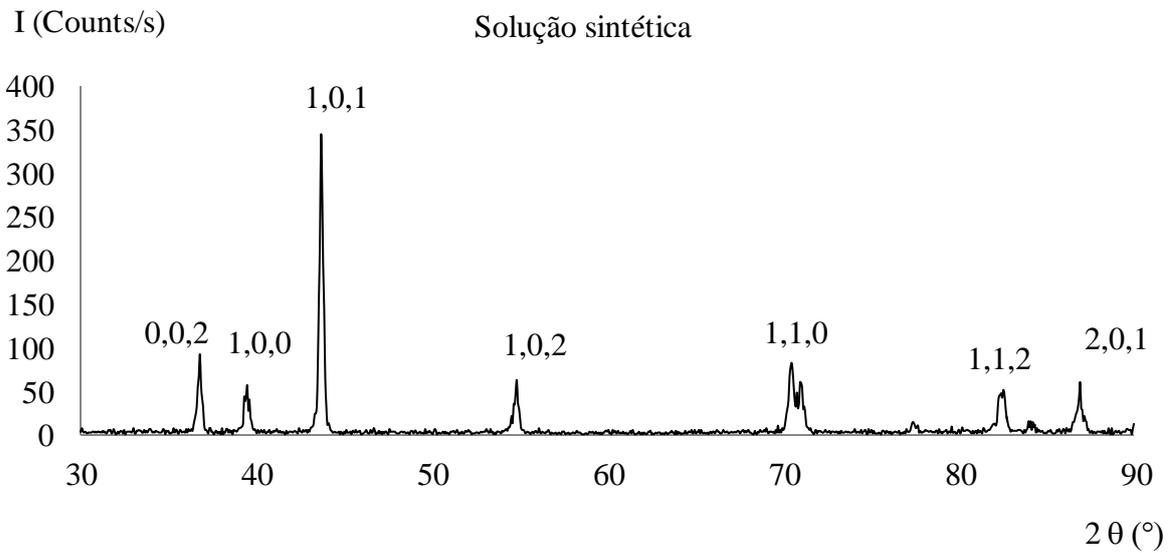
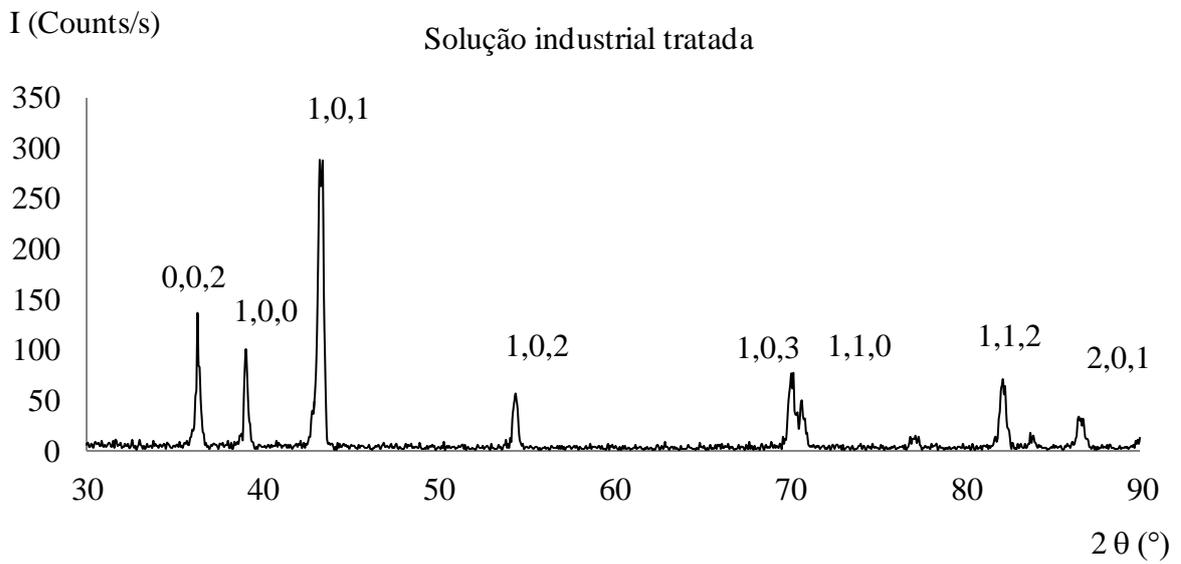


Figura A6 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Pietfloat”.

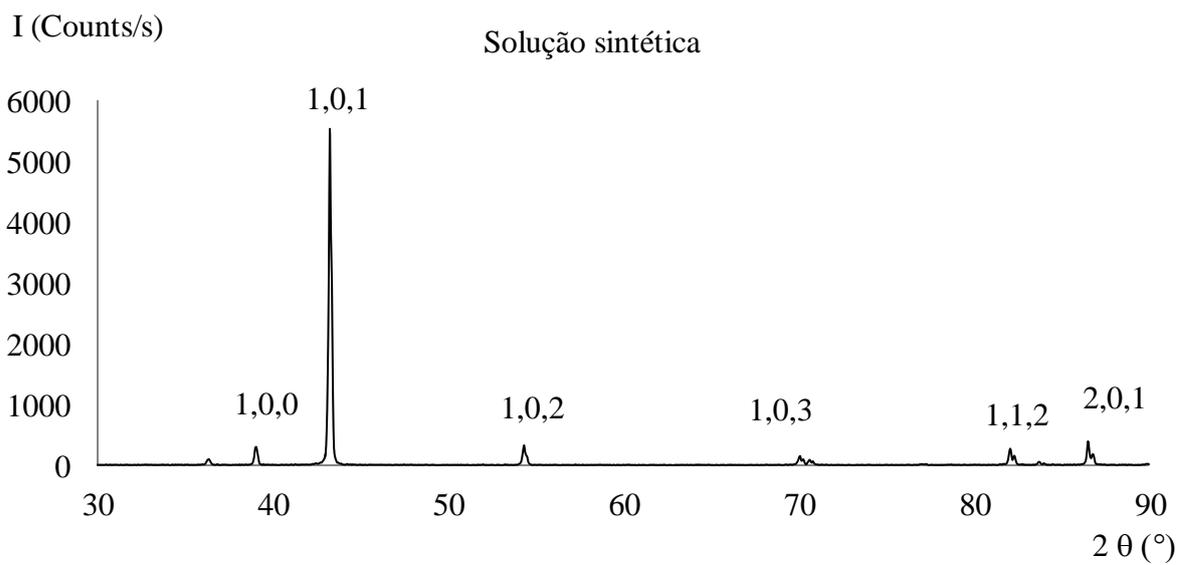
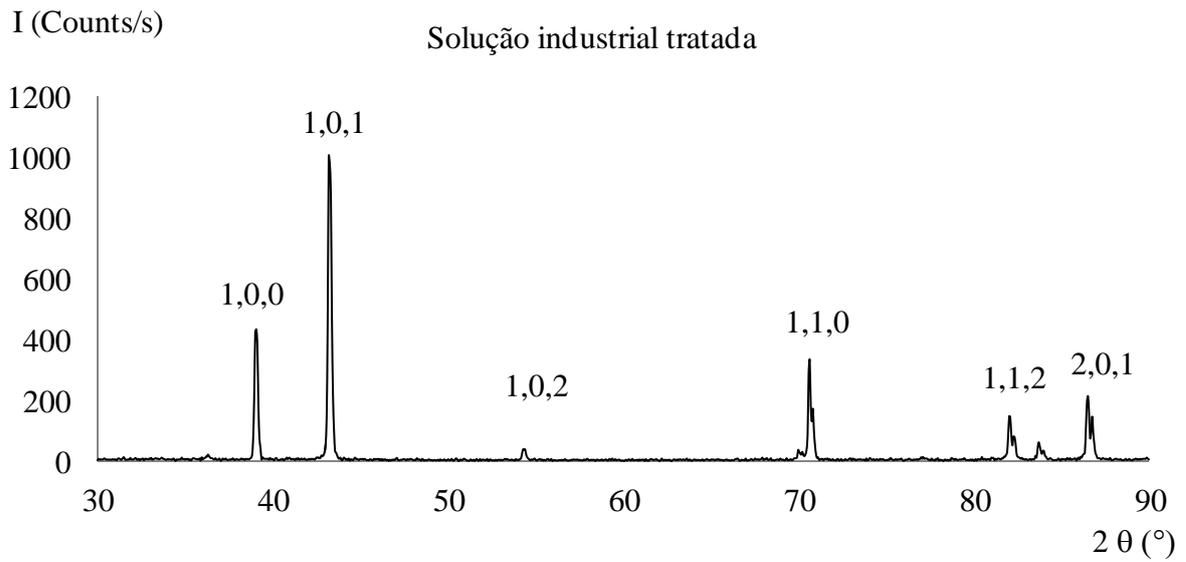


Figura A7 – Análise de DRX dos depósitos obtidos a partir da solução industrial tratada e solução sintética, na presença de 50 mg/L de “Amina”.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, A.P. (2011) The effect of additives on zinc electrodeposition from deep eutectic solvents, *Electrochimica Acta*, 56: p. 5272–5279.
- ALFANTAZI, A.M. (2003), An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte, *Hydrometallurgy*, 69: p. 99–107.
- BALLESTEROS, J.C. (2007) Zinc electrodeposition in the presence of polyethylene glycol 2000, *Electrochimica Acta*, 52: p. 3686–3696.
- BARBOSA, J.P. (1975) Efeito de alguns parâmetros na eletrorecuperação do zinco – influência do Co e As. *Dissertação de Mestrado*, curso de Engenharia Metalúrgica, UFRJ, Rio de Janeiro.
- BJORLING, G. (1954) Leaching of sulphide minerals under pressure, *Erzmetall*, 8: p. 781-784.
- BOCKMAN, O., e OSTVOLD, T. (2000) Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulfate electrolyte. *Hydrometallurgy*, 54: p. 65-78.
- 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.
- BOZHKOV et al., (1992). Nickel and cobalt synergism effect in zinc electrowinning from sulphate electrolytes, *Journal of applied electrochemistry*, 22: p. 73-81
- BROOK HUNT (2012) The long term outlook for zinc, *Zinc metal service. Mining & Metal Consultants*.
- CANTERFORD, J.H., e TONG, D. (1986) *The hydrometallurgy of zinc*. Institute of Chemical Metallurgy, Academia Sinica, Beijing: p. 1-49.

- CHAVES, A.P., e CHIEREGATI, A.C. (2002) Estado da Arte em Tecnologia Mineral. CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, p. 1-214.
- CIMINELLI, V.S.T.(2005) Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. Revista Brasil Mineral, 256: p. 80-92.
- CRUZ, R. (2010) Prediction models of current efficiency and cathodic overpotential for the zinc electrodeposition process, Lead & Zinc 2010, 1: p. 1191-1201.
- DANA, J.D., e HURLBUT JR., C.S. (1981) Manual de mineralogia. LTC (Livros Técnicos e Científicos), Rio de Janeiro: 642pp.
- DAS, S. C.; SINGH, P.; HEFTER, G. T (1997) The effects of 4-ethylpyridine and 2-cyanopyridine on zinc electrowinning from acidic sulfate solutions, Journal of Applied Electrochemistry, 27: p. 738-744.
- DHAK, (2011) The effects of mixtures of acid mist suppression reagents on zinc electrowinning from spent electrolyte solutions, Hydrometallurgy, 108: p. 1–10
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral (2012), In: Sumário Mineral Brasileiro, Ministério de Minas e Energia. Brasília: DNPM, Brazil.
- FEIJÓ, F.; SOUZA, A.D.; CIMINELLI, V.S. (2008). Metalurgia extrativa: tecnologias e tendências (Parte I). Brasil Mineral, Vol. 275, p. 52-59; (Parte Final).Vol. 276, p. 36-43.
- FENEAU, C. (2002) “Non-ferrous metals from Ag to Zn”, Ed. Umicore. Chapter Zn, p. 218-233.
- GABE, D.R. (1997) The role of hydrogen in metal electrodeposition processes, Journal of Applied Electrochemistry 27 (8): p. 908-915.

- GOMES, A. (2006), Zn electrodeposition in the presence of surfactants. Part I: Voltammetric and structural studies, *Electrochimica Acta*, 52: p. 863–871.
- GONZALEZ-DOMINGUEZ, J.A. e LEW, R.W. (1995), Evaluating Additives and Impurities in Zinc Electrowinning, *Research Summary*, 47: pp. 34-37
- GONZALEZ, J.A. (1997) Identifying research opportunities in zinc electrowinning. *J.Met.*, 20: p. 38-39.
- GUIMARÃES, S.B. (2005) Fundamentos da Mineralogia Descritiva. Manual de Mineralogia Descritiva. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, p. 1-19.
- HOSNY, (1993) Electrowinning of zinc from electrolytes containing anti-acid mist surfactant, *Hydrometallurgy*, 32: p. 261-269
- ILZSG – International Zinc and Lead Study Group (2013) Zinc, In: Statistics; Disponível em [http://:www.ilzsg.org](http://www.ilzsg.org).
- IVANOV, I. (2004) Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors, *Hydrometallurgy*, 72: p. 73–78.
- IZA – International Zinc association (2013) Zinc basics em www.zinc.org
- JESUS, C.A.G. (2001) Balanço Mineral Brasileiro – zinco: p. 345-357.
- KARAVASTEVA, M., e KRAIVANOV, St., (1993) Electrowinning of zinc at high current density in the presence of some surfactants, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23: short communication.
- LAMPING, B.A., e O'KEEFE, T.J. (1976), Evaluation of zinc sulfate electrolytes by cyclic voltammetry and electron microscopy, *Metallurgical Transactions*, 7B: p.551-558.

- MACKINNON, D.J., e BRANNEN, J.M. (1977) Zinc deposit structures obtained from high purity synthetic and industrial acid sulphate electrolytes with and without antimony and glue additions, *Journal of Applied Electrochemistry* 7: pp. 451-459.
- MACKINNON, D.J., BRANNEN, J.M., e KERBY, R.C. (1979a) The effect of lead on zinc deposit structures obtained from high purity synthetic and industrial acid sulphate electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry* 9: pp. 55-70.
- MACKINNON, D.J., BRANNEN, J.M., e KERBY, R.C. (1979b) The effect of cadmium on zinc deposit structures obtained from high purity industrial acid sulphate electrolytes, *Journal of Applied Electrochemistry* 9: pp. 71-79.
- MACKINNON, D.J. (1980) The effects of chloride ion and organic extractants on electrowon zinc deposits, *Journal of applied electrochemistry*, 10: p. 321-334.
- MACKINNON, D.J, e FENN, P.L. (1984), The effect of germanium on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte, *Journal of applied electrochemistry*, 14: p. 467-474.
- MACKINNON, D.J. (1987) Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte, *Journal of applied electrochemistry*, 17: p. 1129-1143.
- MACKINNON, D.J. (1988) The effect of thiourea on zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte, *Journal of applied electrochemistry*, 18: p. 252-256.
- MACKINNON, D.J. (1990) The effects of Saponin, antimony and glu on zinc electrowinning from Kidd Creek electrolyte, *Journal of applied electrochemistry*, 20: p. 955-963.

MACKINNON, D.J., e BRANNEN, J.M. (1991) Effect of manganese, magnesium, sodium and potassium sulphates on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolytes, *Hydrometallurgy* 27: pp. 99-111.

MACKINNON, D.J. (1994) The effects of foaming agents, and their interaction with antimony, manganese and magnesium, on zinc electrowinning from synthetic acid sulphate electrolyte, *Hydrometallurgy*, 35: p. 11-26.

MAJUSTE, D., CIMINELLI, V.S.T., CALDEIRA, C.L. (2012) Melhoria da eficiência de corrente em processo de eletrorrecuperação de zinco: Avaliação dos efeitos de impurezas e identificação da matéria orgânica, Relatório Técnico, Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Belo Horizonte: 75 p.

MAJUSTE, D., CIMINELLI, V.S.T., MARTINS, E.L.C., e SOUSA, A.D. (2013) Effects of organic impurities on zinc electrowinning, *Hydroprocess 2013*, Santiago, Chile.

Malta0020

MARTINS, L. (2011), Produção de concentrado de zinco a partir de minério silicatado com redução no teor de carbonatos, Tese de doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da UFMG.

MOREIRA, M., e LOUREIRO, M.A. (1999) Não ferrosos alumínio-zinco, perfil setorial, *INDI/PI/MM/005/EP/-/05/1999*.

MURESAN, L. (1996) Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte, *Hydrometallurgy* 43: p. 345-354.

NICOL, J.M. (2005), Electrowinning and electrorefining of metals. A course presented to UFMG, Programa de Cooperação UFMG (Depto. Engenharia Metalúrgica e de Materiais)-Murdoch University (Parker Centre), Brasil: p.1-23.

- NASMYTH, M. (2010), Calcine Leaching – Zinc Lead processing – Short Course, Lead and Zinc (Vancouver – October 2010).
- ONICIU, L., & MUREȘAN, L. (1991) ‘Some fundamental aspects of leveling and brightening in metal electrodeposition’, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 21, pp. 565-574.
- RECÉNDIZ, A. (2007), Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives, *Electrochimica Acta*, 52: p. 6880–6887.
- ROBINSON, D.J., e O’KEEFE, T.J, (1976), On the effects of antimony and glue on zinc electrocrystallization behaviour, *Journal of Applied Electrochemistry*, 6: p. 1-7
- SARANGI, C.K. (2009), Electrowinning of zinc from sulphate solutions in the presence of perfluoroglutaric acid, *Minerals Engineering*, 22: p. 1266–1269.
- SHACKELFORD, J.F. (2008) introdução a ciência dos materiais para engenheiros, tradução Daniel Vieira, revisão técnica Nilson C. Cruz, Pearson Prentice Hall, São Paulo: 546p.
- 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. (2004), Removal of carbonaceous materials and magnesium from zinc silicate concentrate by treatment in autoclave with zinc-bearing spent solution, WO 2004/020678 A1.
- SOUZA, A.D. (2005), Integration processes of the treatments of zinc silicate concentrates or zinc silicate ore and roasted concentrates of zinc sulfides. US 0069473 A1.

- SOUZA, A.D. (2005) Processo integrado: biolixiviação e lixiviação química na indústria do zinco. *Dissertação de Mestrado*, Engenharia de Minas e Metalurgia, Redemat/UFOP.
- SOUZA, S.A (1982) Ensaio mecânicos de materiais metálicos. Fundamentos teóricos e práticos, Edgard Blucher Ltda, São Paulo: 286p.
- TRIPATHY, B.C., e DAS, S.C. (1997) Zinc electrowinning from acidic sulfate solutions. Part I: Effects of sodium lauryl sulfate, *Journal of Applied Electrochemistry*, 27: p. 673-678.
- TRIPATHY, B.C., e DAS, S.C. (1998) Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part II: Effects of triethylbenzylammonium chloride, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28: p. 915-920.
- TRIPATHY, B.C., e DAS, S.C. (1999), Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part III: Effects of quaternary ammonium bromides, *Journal of Applied Electrochemistry* 29: p. 1229-1235.
- TRIPATHY, B.C., e DAS, S.C. (2004) Zinc electrowinning from acidic sulphate solutions. Part IV: effects of perfluorocarboxylic acids, *Journal of Applied Electrochemistry* 56: p. 49-56.
- UMICORE (2001) Manual de processo e operação de eletrólise. *UM Engineering NR Manual 2102.2-E-700-MBA-9900*: p. 01-54.
- USGS – United States Geological Survey (2002 a 2013) Mineral Commodity Summaries: Zinc, USGS.
- VILLAS BÔAS, R.C. (1979) Eletrorecuperação de zinco uma revisão das variáveis influentes, série tecnologia mineral nº6, série metalurgia extrativa nº1.

- VITTAL, R., GOMATHI, H., KIM, K.J. (2006) Beneficial role of surfactants in electrochemistry and in the modification of electrodes, *Advances in Colloid and Interface Science* 119: p. 55–68.
- WINAND, R. (1992) Electrocrystallization – theory and applications, *Hydrometallurgy* 29: p.567-598.
- WILKINSON, S. (2005) The zinc industry: challenges and opportunities. International Lead Zinc Research Organization, International Zinc Association: p. 31-43.
- ZHANG, Q.B., (2009) Effects of 1-butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate-[BMIM]HSO₄ on zinc electrodeposition from acidic sulfate electrolyte, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39: p. 261–267.
- ZHANG, Q.B., e HUA, Y. (2009) Effect of Mn²⁺ ions on the electrodeposition of zinc from acidic sulphate solutions, *Hydrometallurgy* 99: p.249-254.
- ZHANG, W., LAFRONT, A.M., GHALI, E., e HOULACHI, G. (2009), Influence of malonic acid and triethyl-benzylammonium chloride on Zn electrowinning in zinc electrolyte, *Hydrometallurgy* 99: pp. 181–188.