

MARIA JOSÉ DIAS

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE
LIXIVIAÇÃO DO CONCENTRADO DE ZINCO WILLEMÍTICO
COM PRESENÇA DE ESFALERITA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Minas Gerais

Orientadora: Prof^a. Adriane Salum

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

Setembro / 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DA CINÉTICA DE
LIXIVIAÇÃO DO CONCENTRADO DE ZINCO WILLEMÍTICO
COM PRESENÇA DE ESFALERITA**

Autora: Maria José Dias

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriane Salum

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química como parte dos

requisitos exigidos para a obtenção do título de

MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA

Belo Horizonte

Setembro / 2010

A Deus, por me permitir prosseguir.

À minha família, minha eterna fortaleza.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela presença constante e por nos fazer acreditar que somos capazes de seguirmos sempre em frente.

À professora Adriane Salum, pelo acolhimento no Departamento de Engenharia Química. Por contribuir intensamente em meu aprendizado e por dar-me suporte incondicional durante todo este trabalho. Seus exemplos e ensinamentos me fizeram crescer muito como pessoa.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFMG, em especial aos Professores Maria Elisa Scarpelli Ribeiro e Silva, Roberto Fernando de Souza Freitas e Tânia Lúcia Santos Miranda.

À Cláudia Márcia Sousa, pela forma sempre carinhosa e atenciosa com que sempre nos atendeu no Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFMG.

Ao Dr. Julio César Balarini, pela troca de informações, discussões, auxílio no laboratório e carinho, durante toda a realização deste trabalho.

Aos Professores do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG Antônio Eduardo Clark Peres, Paulo Roberto Gomes Brandão e George Eduardo Sales Valadão.

À Votorantim Metais, pelo apoio e disponibilização de recursos para realização deste trabalho. Em especial ao Antônio Eymard, Eugênio Hermont, Walter Magalhães, Denilson Coutinho, Antônio Carlos, Eder Lúcio, Adelson Dias, Fernando Demuner e Tone Takayama.

A todos os colegas da UGB Processos da Votorantim Metais da Unidade de Três Marias que contribuíram na realização de caracterizações e ensaios realizados na Votorantim, e fornecimento de informações, em especial ao Mauro Roberto, Raimundo Antônio, Nilza, Cisley, Marcos Mendes, Ângelo Fagundes, Marcelo Henrique, Univaldo Ribeiro, José Antônio, Ricardo Ribeiro, Ricardo Cristian, Darci Pereira, Luiz Eustáquio, Afrânio e João Evangelista.

Aos colegas da UGB Processos da Unidade de Juiz de Fora, pelo apoio incondicional nos momentos em que precisei me ausentar das atividades na empresa.

Aos amigos Daniel Dayrell, Marina Lara, Hellen Christine, Carolina Ayres e Margareth Amaral, que me incentivaram na conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Emílio Osório Neto e ao Departamento de Engenharia Química e de Engenharia de Minas da UFMG que, sempre estiveram prontos no atendimento ao aluno e na realização das análises químicas.

Aos alunos dos projetos de laboratório de operações de processos: André Cunha do Amaral, Davi Silva Braga, Leandro Dornelas Sampaio Andrade, Lucas Magalhães França, José Henrique Pinto Alves Pereira, Janaina Rodrigues Vasconcellos, Keila Prado Herédia, Leandro de Paulo Ferreira, Marina Rodrigues de Oliveira Rocha, Michelle Carine dos Santos Rocha. Meus sinceros agradecimentos a cada um de vocês que contribuíram de forma muito significativa na realização deste trabalho.

À minha querida família, que sempre foi o meu alicerce. Meus amados pais, Vicente e Vicentina; meus queridos irmãos, Geraldo, Leila, Rosaura, Cida, Isauri, Vera, Cristiane e Fábio.

Aos meus queridos tios Paulina, Algemiro e Cecílio que sempre me apoiaram para conclusão deste trabalho.

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram na realização deste trabalho.

RESUMO

O presente trabalho consistiu na investigação de variáveis que podem impactar na lixiviação em meio sulfúrico de um concentrado silicatado contendo esfalerita, proveniente da mineração de Vazante, pertencente ao Grupo Votorantim. Esse concentrado é oriundo de um minério cuja composição majoritária são os minerais willemita (Zn_2SiO_4) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) e por fases minoritárias como galena (PbS) e esfalerita (ZnS), sendo que esses últimos aparecem na forma de bolsões disseminados. Quando a lavra atinge a parte da mina contendo esses bolsões, o minério tratado leva à obtenção de um concentrado de zinco com teor de esfalerita que impacta no rendimento de lixiviação de zinco da planta hidrometalúrgica de Três Marias. É este o material avaliado no presente trabalho, que consiste em duas partes. A primeira refere-se à caracterização do concentrado de zinco willemítico, utilizando as técnicas de Difração de Raios-X (determinação das fases cristalinas), Fluorescência de Raios-X (análise semi-quantitativa dos elementos), Absorção Atômica, ICP Plasma e Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada ao EDS. Realizaram-se, também, análises granulométricas, que demonstraram grande proporção de finos com baixo diâmetro médio; análise granuloquímica, em que se observou que o zinco está uniformemente distribuído nas faixas granulométricas e que há a maior presença de carbonatos de cálcio e magnésio no interior das faixas grosseiras. A segunda parte consistiu em ensaios descontínuos de lixiviação visando à avaliação do efeito dos parâmetros como velocidade de agitação, temperatura, granulometria e concentração de ácido no rendimento de extração de zinco. Os resultados permitiram sugerir uma possível influência de poros, uma pequena influência da quantidade de ácido sulfúrico para a faixa estudada (de 6 a 14 g/L) e uma grande influência da temperatura na cinética de lixiviação. A partir desses dados, foi possível determinar a cinética de lixiviação e a etapa controladora do processo, utilizando modelos matemáticos não catalíticos amplamente utilizados na literatura. Os modelos clássicos de cinética de lixiviação de núcleo em diminuição e conversão progressiva permitiram sugerir que a difusão na camada de cinza e a reação química combinadas representaram melhor o sistema do que individualmente. Os resultados obtidos neste trabalho servirão como ponto de partida para futuros estudos de otimização do rendimento de extração de zinco do concentrado willemítico contendo esfalerita que trará como benefício a redução de custo para a unidade hidrometalúrgica da Votorantim Metais – Unidade de Três Marias.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. ZINCO.....	23
2.1. Características e Aplicações.....	23
2.2. Ocorrência Natural.....	25
2.3. Mineração de Vazante.....	25
2.4. Cenário Mundial.....	28
2.5. Cenário Brasileiro.....	31
2.6. Votorantim Metais - Unidade de Vazante.....	33
2.7. Votorantim Metais - Unidade de Três Marias.....	37
2.7.2. Circuito sulfetado.....	40
2.7.3. Circuito integrado – sulfetado e silicatado.....	41
2.7.3.1. Lixiviação neutra.....	41
2.7.3.2. Lixiviação ácida.....	42
2.7.3.3. Precipitação de ferro.....	42
2.7.3.4. Filtração.....	42
2.7.3.5. Purificação.....	43
2.7.3.6. Eletrodeposição.....	44
2.7.3.7. Fundição.....	45
3. CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO WILLEMÍTICO.....	46
3.1. Técnicas de Caracterização.....	48
3.1.1. Espectrometria atômica de raios-X.....	48
3.1.1.1. Fluorescência de raios-X.....	49
3.1.1.1.1. Análise qualitativa e semi-quantitativa.....	50
3.1.1.1.2. Análise quantitativa.....	52
3.1.1.1.3. Vantagens e desvantagens dos métodos de fluorescência de raios-X.....	53
3.1.1.2. Difração de raios-X.....	54
3.1.1.2.1. Método de difração de raios-X.....	55
3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura.....	56
3.1.2.1. Tipos de sinais.....	57
3.1.2.1.1. Elétrons secundários.....	58
3.1.2.1.2. Elétrons retroespalhados.....	58
3.1.3. Espectrofotometria de absorção atômica.....	59
3.1.4. Espectrofotometria de emissão baseada em fontes de plasma.....	62
3.1.4.1. Vantagens e desvantagens da espectrometria de emissão por plasma.....	63
3.1.5. Área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET).....	64
4. LIXIVIAÇÃO.....	67
4.1. Principais Parâmetros nos Processos de Lixiviação.....	68
4.2. Diagramas.....	69
4.2.1. Diagrama de precipitação para o zinco.....	69
4.2.2. Diagrama pC x pH.....	73
4.3. Lixiviação de Silicatos de Zinco.....	80
4.4. Modelos Cinéticos para Reações entre Fluido e Partícula.....	85

4.4.1. Modelo para partículas não-porosas	85
4.4.1.1. Controle por difusão através da camada limite	88
4.4.1.2. Controle por difusão através da camada de cinza	90
4.4.1.3. Controle por reação química	92
4.4.1.4. Combinação das resistências	93
4.4.2. Modelo de Conversão Progressiva ou de Dissolução	94
4.4.3. Modelo de Difusão-Reação proposto por Pohlman e Olson	96
4.4.4. Modelo para partículas porosas	97
4.4.5. Revisão da literatura dos modelos cinéticos na lixiviação dos silicatos de zinco	99
5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	104
5.1. Caracterização do Concentrado Willemítico	104
5.1.1. Procedimentos adotados	105
5.1.1.1. Análise granulométrica	105
Modelo GGS:	109
Modelo RRB:	109
Modelo Sigmóide:	109
Modelo Log-Normal:	110
5.1.1.2. Determinação da densidade	110
5.1.1.3. Escolha das técnicas de caracterização a serem utilizadas	112
5.1.2. Metodologia Analítica	114
Difração de Raios-X	114
Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV/EDS)	114
5.2. Ensaios Descontínuos de Lixiviação e Modelagem Cinética	115
5.2.1. Procedimentos adotados	115
5.2.1.1. Ensaios de lixiviação	115
5.2.1.2. Modelagem dos dados experimentais	119
5.2.3. Equipamentos, matérias-primas e reagentes	121
Equipamentos	121
Reagentes e outros materiais de consumo	122
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	123
6.1. Caracterização do Concentrado Willemítico	123
6.1.1. Fluorescência de raios-X	123
6.1.2. Difração de raios-X	126
6.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS)	129
6.1.4. Área superficial (BET)	135
6.1.5. Análise granulométrica	136
6.1.5.1. Modelos de distribuição granulométrica	138
Cálculo do diâmetro médio das partículas (diâmetro de Sauter)	142
6.1.5.2. Análise granuloquímica	143
Zinco e sílica	145
6.2. Ensaios de Lixiviação	147
6.2.1. Ensaios preliminares	147
6.2.2. Ensaios da influência da concentração de ácido sulfúrico	149
6.2.3. Ensaios da influência da granulometria	151
6.2.4. Ensaios da influência da temperatura	152
6.2.5. Modelagem dos dados experimentais de lixiviação	155
6.2.5.1. Efeitos da acidez	155

6.2.5.2. Efeitos da granulometria.....	161
6.2.5.3. Efeitos térmicos	165
7. CONCLUSÕES	170
8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	172
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	173
ANEXO A– Dados experimentais e cálculos dos modelos de distribuição de tamanhos de partículas.....	182
ANEXO B– Tabela dos modelos de distribuição GRANULOMÉTRICA	183
ANEXO C– resultados experimentais e cálculos dos ensaios de lixiviação	184
ANEXO D– Transferência de Massa como etapa controladora.....	195

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Correlação entre o teor de sulfeto e rendimento de lixiviação de zinco no concentrado willemítico (Mineração de Vazante - MG).....	21
FIGURA 2.1 – Mina de Vazante (MG) da Votorantim Metais Zinco: (a) vista aérea; (b) mineração A céu aberto - calamina (atualmente desativada); (c) mineração subterrânea - willemita.	27
FIGURA 2.2 - Produção de zinco (minas e metal) e demanda (milhares de toneladas) no mundo entre 1970 e 2008.	28
FIGURA 2.3 – Produção de zinco mundial entre os anos de 2006 a 2008 e projeção até o ano de 2014.....	29
FIGURA 2.4 – Produção de concentrado de zinco referente aos anos de 1988, 2000 e projeção para o ano de 2015.	30
FIGURA 2.5 – Produção de zinco refinado referente aos anos de 1988, 2000 e projeção para o ano de 2015.....	30
FIGURA 2.6 – Distribuição geográfica das reservas brasileiras de minerais de zinco em 2008.	32
FIGURA 2.7 – Histórico da produção brasileira de concentrado de zinco (metal contido) e metal primário.....	32
FIGURA 2.8 – Vendas da Votorantim Metais Zinco S/A para o mercado brasileiro....	33
FIGURA 2.9 – Fluxograma simplificado do processo de produção do concentrado silicatado na Votorantim Metais Zinco - Unidade de Vazante (MG).	35
FIGURA 2.10 – Fluxograma da planta de Três Marias - MG. (Processo patenteado pela Votorantim Metais Zinco).	37
FIGURA 1.1 – Correlação entre o teor de sulfeto e rendimento de lixiviação de zinco no concentrado willemítico (Mineração de Vazante).....	47
FIGURA 3.1 – Espectro de Fluorescência de raios-X obtido com um espectrômetro de dispersão por comprimento de onda.	51
Figura 3.2 – Espectro de uma amostra de ferro obtida com um instrumento de dispersão de energia, com fonte de tubo de raios-X com ânodo de Rh.....	51
FIGURA 3.3 – Componentes internos do equipamento de fluorescência de raios-X (WDXRF).	52
FIGURA 3.4 – Difração de raios-X por um cristal.	55
FIGURA 3.5 – Incidência de fontes diferentes.	57
FIGURA 3.6 - Mecanismo de emissão-absorção.	60
FIGURA 3.7. - Desenho esquemático de uma fonte ICP ou tocha.	63
FIGURA 3.8 - Tipos de isotermas: (I) isoterma do tipo Langmuir; (II) isoterma tipo BET; (III) isoterma rara e ocorre com adsorção de água em polietileno; (IV) indicativa da presença de poros; (V) ocorre raramente; (VI) obtida na adsorção de gases nobres em sólido uniformes.	65
FIGURA 4.1 – Diagrama de precipitação para o zinco a 25°C (fase considerada ϵ -Zn(OH) ₂).....	73
FIGURA 4.2 - Esboço do diagrama pC x pH para um ácido diprótico.....	77
FIGURA 4.3 - Diagrama pC x pH para o ácido sulfúrico H ₂ SO ₄ a 25°C, C=1 mol/L. .	78
FIGURA 4.4 – Diagrama de distribuição para o ácido sulfúrico a 25°C.	80
FIGURA 4.5 – Reações de polimerização da sílica: (a) normal; (b) catalisada pela hidroxila.....	82
FIGURA 4.6 – Sílica-gel <i>versus</i> precipitado compacto: (a) sol, (b) gel e (c) flocos.	83

FIGURA 4.7 – Mecanismos esquemáticos de formação dos colóides.....	84
FIGURA 4.8 – Representação qualitativa do tempo de estabilidade da solução de sílica coloidal.	84
FIGURA 4.9 – Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição.	87
FIGURA 4.10 – Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora.	88
Fonte: AQUINO, 2007.	88
FIGURA 4.11 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora.	91
FIGURA 4.12 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora.	92
FIGURA 5.1 – Fluxograma de técnicas analíticas utilizadas para caracterização do concentrado willemítico.	105
FIGURA 5.2 – Ilustração de um peneiramento a seco em série de peneiras padronizadas.	106
FIGURA 5.3 – Picnômetro.	111
FIGURA 6.1 – Espectro da análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X do concentrado silicatado willemítico.	124
FIGURA 6.2 – Difratoograma do concentrado willemítico.	126
(Willemita (Zn_2SiO_4)(*), Willemita Sintética (Zn_2SiO_4)(Δ), Zincita (ZnO)(\bullet), 126	
Esfalerita (ZnS)(o), Quartzo (SiO_2)(\diamond), Gipsita ($CaSO_4(H_2O)_2$)(+), Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) (\blacksquare) e picos não identificados (\blacktriangle).	126
FIGURA 6.3 - Micrografia da amostra de concentrado silicatado de Zn retido na peneira de 100# com ampliação de 35 vezes.	130
FIGURA 6.4 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido na peneira de 100# com ampliação de 100 vezes.	131
FIGURA 6.5 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido entre as peneiras de 325# e 400# com ampliação de 100 vezes.	132
FIGURA 6.6 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido entre as peneiras de 325# e 400# e ampliação de 200 vezes.....	133
FIGURA 6.7 – Distribuição granulométrica em percentual de massa retida.	137
FIGURA 6.8 – Linearização dos dados de distribuição granulométrica conforme os modelos GGS, RRB e sigmóide.	139
FIGURA 6.9 – Dados experimentais.....	139
FIGURA 6.10 – Modelo GGS ajustado aos dados experimentais.	140
FIGURA 6.11 – Modelo RRB ajustado aos dados experimentais.	141
FIGURA 6.12 – Modelo Sigmóide ajustado aos dados experimentais.	141
FIGURA 6.13 - Modelo Log-Normal ajustado aos dados experimentais.	141
FIGURA 6.14 - Percentual de zinco e sílica por faixa granulométrica.	145
FIGURA 6.15 - Percentual de sulfeto, sulfato e enxofre total por faixa granulométrica.	146
FIGURA 6.16 - Percentual de cálcio e magnésio por faixa granulométrica.	147
FIGURA 6.17 – Ensaios preliminares. Condições fixadas: 50°C e 840 rpm.	148
FIGURA 6.18 – Ensaios da influência da concentração de ácido sulfúrico.....	149
FIGURA 6.19 – Diagrama de distribuição de espécies do ácido sulfúrico (25°C).	151
FIGURA 6.20 – Ensaios de lixiviação variando a granulometria.	152

FIGURA 6.21 – Ensaio de temperatura.	153
FIGURA 6.22 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da concentração de ácido, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).	156
FIGURA 6.23 – Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da concentração do ácido.	157
FIGURA 6.24 – Verificação da ordem unitária de reação química.	158
FIGURA 6.25 – Determinação da ordem de reação química (n = 0,36).	159
FIGURA 6.26 – Confirmação da ordem de reação (n = 0,36).	160
FIGURA 6.27 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da granulometria do concentrado, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).	162
FIGURA 6.28 - Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da granulometria do concentrado.	163
FIGURA 6.29 – Relação entre a constante de velocidade específica (k_s) e a área superficial.	164
FIGURA 6.30 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da temperatura, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).	165
FIGURA 6.31 - Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da temperatura.	167
FIGURA 6.32 – Curva de Arrhenius para o modelo do núcleo em diminuição controlado pela reação química.	168
FIGURA 61 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.4).	195
FIGURA 62 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 5).	195
FIGURA 63 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.6).	195
FIGURA 64 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.7).	195
FIGURA 65 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.8).	196
FIGURA 66 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.9).	196
FIGURA 67 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 10)	196
FIGURA 68 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 11)	196
FIGURA 71 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 14)	197

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Principais minerais de zinco.....	18
TABELA 1.2 – Composição típica de concentrados de esfalerita.....	19
TABELA 4.2 – Parâmetros importantes para a lixiviação investigados nos trabalhos de ABDEL-AAL (2000) e SOUZA <i>et al.</i> (2007).....	100
TABELA 5.1 – Séries padrão para análise granulométrica.....	108
TABELA 5.2 – Resumo das condições experimentais investigadas.....	117
TABELA 5.3 – Relação das condições experimentais dos ensaios.....	118
TABELA 6.1 – Análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X do concentrado silicatado willemítico.....	124
TABELA 6.2 – Comparação da análise quantitativa por fluorescência de raios-X e por outras técnicas analíticas.....	125
TABELA 6.3 - Picos identificados na difração de raios-X do concentrado silicatado willemítico.....	127
TABELA 6.4 – Resultados obtidos por EDS - Região 01.....	133
TABELA 6.5 – Resultados obtidos por EDS - Região 02.....	134
TABELA 6.6 – Resultados obtidos por EDS - Região 03.....	134
TABELA 6.7 – Resultados obtidos via EDS - Região 04.....	135
TABELA 6.8 – Resultados obtidos via EDS - Região 05.....	135
TABELA 6.9 – Resultados de análise de área superficial (BET).....	136
TABELA 6.10 – Massas retidas e cálculos de porcentagem passante (X).....	138
TABELA 6.11 - Parâmetros calculados para cada modelo de distribuição granulométrica.....	140
TABELA 6.12 – Desvios dos modelos avaliados.....	142
TABELA 6.13 - Composição do concentrado silicatado willemítico com presença de bolsões disseminados de sulfeto de zinco por faixa granulométrica.....	144
TABELA 6.14 – Cálculo do equilíbrio químico do ácido sulfúrico considerando solução ideal.....	150
TABELA 6.15 – Relação do tempo de máxima conversão com base nos dados experimentais.....	154
TABELA 6.16 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da concentração do ácido.....	156
TABELA 6.17 – Concentrações hidrogeniônicas das soluções de ácido sulfúrico.....	158
TABELA 6.18 – Cálculo da constante de velocidade específica da reação química... (b = 1, n = 0,36, $\rho_B = 18,18 \text{ mol/L}$ e $R = 32\mu\text{m}$).....	160
TABELA 6.19 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da granulometria do concentrado.....	162
TABELA 6.20 – Cálculo da constante de velocidade específica da reação química... 164	164
TABELA 6.21 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da temperatura.....	166

NOMENCLATURA

$C_{Zn}^{Solução}$	concentração de zinco da solução corrigida pela concentração medida do lítio
C_{Zn}^{Medida}	concentração de zinco medida pela absorção atômica
C_{Li}^{Medida}	concentração de lítio medida pela absorção atômica
$C_{Li}^{Solução}$	concentração de lítio conhecida da solução lixiviante
$V^{Solução}$	volume de solução no tempo da coleta
$T_{Zn}^{Concntrado}$	teor de Zn na faixa granulométrica do concentrado de zinco
$m^{Concntrado}$	massa de concentrado adicionada
A	fator de frequência
b	coeficiente estequiométrico do reagente sólido
b	coeficiente estequiométrico do silicato de zinco na reação com ácido sulfúrico
C_{Af}	concentração do reagente fluido na fase fluida
D	coeficiente de difusão efetivo do reagente fluido na camada de cinza
D	coeficiente de difusão do reagente fluido para a partícula
d	densidade
$D_{\#}$	diâmetro da peneira
D_{100}	parâmetro de tamanho de partícula do modelo GGS,

	100% passante
$D_{15,9}$	parâmetro de tamanho de partícula do modelo Log-Normal, 15,9% passante
D_{50}	parâmetro de tamanho de partícula do modelo Sigmóide e Log-Normal, 50% passante
$D_{63,2}$	parâmetro de tamanho de partícula modelo do RRB, 63,2% passante
$D_{84,1}$	parâmetro de tamanho de partícula do modelo Log-Normal, 84,1% passante
D_p	diâmetro da partícula
DP	parâmetro de comparação para desvios dos modelos de distribuição de tamanhos de partículas
D_{Sauter}	diâmetro médio de Sauter
E_a	energia de ativação
Exp i	teste de lixiviação (experimento) número “i”
G	constante da equação
k	constante de velocidade da reação
K	constante de velocidade da reação fluido-sólido
k	inclinação do modelo de reação química
k_b	constante de Boltzmann
k_f	coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula.

k_s	constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação.
k_s	constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação
m	parâmetro do modelo GGS
M_a	massa do picnômetro preenchido com água
M_p	massa do picnômetro vazio
M_{p+c}	massa do picnômetro preenchido com concentrado
M_{p+c+a}	massa do picnômetro preenchido com concentrado e água
n	ordem de reação teórica
n	parâmetro do modelo RRB
n	ordem teórica de reação
p	parâmetro do modelo Sigmóide
R	raio da superfície externa da partícula
r_c	raio do núcleo não-reagido
r_0	raio inicial dos poros
R^2	fator de correlação linear
r_c	raio do núcleo não reagido
Re	número adimensional de Reynolds
R_0	raio inicial da partícula

Sc	número adimensional de Schmidt
Sh	número adimensional de Sherwood
t	tempo de reação
T	temperatura absoluta
U	velocidade do fluido
V	volume molar
X	porcentagem acumulada passante
y	variável dependente para cada modelo de distribuição
ρ	densidade molar do sólido B
τ	tempo necessário para a reação completa
μ	viscosidade do fluido
ρ	densidade do fluido
ξ	razão de poros a qualquer instante
ϵ_0	porosidade inicial do sólido
ρ_B	densidade molar do zinco
σ	parâmetro do modelo Log-Normal ou coeficiente estequiométrico do silicato de zinco na reação com ácido sulfúrico
α_i	proporção da espécie “i”
$\Gamma[1 - 1/n]$	função gama calculada para a variável $p=[1 - 1/n]$

1. INTRODUÇÃO

O zinco destaca-se por sua propriedade eletroquímica protetora contra a corrosão, sendo, desse modo, muito utilizado para revestir metais e ligas metálicas, principalmente o aço. Trata-se de um metal maleável, cujas propriedades físicas lhe conferem facilidade de moldagem e de trabalho mecânico. O principal uso do zinco metálico é a galvanização, tanto na produção de chapas zincadas pelas siderúrgicas quanto em galvanoplastias para acabamento e proteção anti-corrosiva de peças metálicas. Esse uso responde por 47% do consumo mundial. Além dessa utilização, o zinco é matéria-prima para ligas metálicas como latão e bronze, que respondem por 20% do consumo, além de ser utilizado em pigmentos, pilhas secas e baterias, na indústria de fertilizantes e outros usos diversos (ANDRADE, 1998).

Antes da crise econômica ocorrida no final de 2007, houve uma notável valorização do zinco no mercado mundial, alavancando o preço do metal a cotações recordes (US\$ 4200,00 a tonelada em 2006). No ano de 2007, o mercado observou um reajuste na cotação de alguns metais, sendo que hoje a cotação do zinco gira em torno de US\$ 2000,00 a tonelada, valor mais baixo que os alcançados em 2006, porém relativamente alto, haja vista as cotações da última década.

O zinco é encontrado na natureza exclusivamente sob a forma oxidada (Zn^{2+}), estando associado a outros elementos metálicos e não-metálicos em estruturas cristalinas – minerais de zinco. As principais formações minerais de zinco são apresentadas na TABELA 1.1 (ILZSG, 2003).

TABELA 1.1 - Principais minerais de zinco.

Mineral	Composição	Zn(% em massa)
Esfalerita	ZnS	67
Hemimorfita	$Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O$	54
Smithsonita	$ZnCO_3$	52
Zincita	ZnO	80
Willemita	Zn_2SiO_4	58
Franklinita	$(Zn,Fe,Mn)(Fe,Mn)O_4$	15 a 20
Hidrozincita	$2ZnO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$	71
Wurtzita	$(Zn,Fe)S$	42

A esfalerita, principal forma, é encontrada principalmente em lavras subterrâneas e possui teor médio no minério de 5% de metal contido (FEIJÓ, 2007). Em depósitos superficiais, os minérios sulfetados podem sofrer mudanças estruturais devido à oxidação.

Os neossilicatos, subdivisão dos silicatos, como a willemita e a hemimorfita, possuem estrutura tetragonal com SiO₄ isolados e unidos entre si somente por ligação iônica através dos cátions intersticiais de Zn (DANA, 1984). Encontram-se associados a esses grupos, além dos minerais citados acima, a dolomita ((Mg,Ca)CO₃), mimetita (Pb₅(AsO₄)₃Cl), hetaerolita (ZnMn₂O₄), cerussita (PbCO₃).

Outros metais, além do Fe, Mn e Pb, também podem ser encontrados em menor quantidade nos minérios de zinco. Após a extração, o minério passa por um processo de concentração dos minerais de interesse e retirada da ganga. Na TABELA 1.2, é apresentada a composição típica dos concentrados de esfalerita e de silicatado (willemita e calamina – hemimorfita associada a smithsonita) (FEIJÓ, 2007).

TABELA 1.2 – Composição típica de concentrados de esfalerita.

Elemento	CONC. Silicatado	CONC. Sulfetado
	Teor típico (%)	
Zn	40-43	51-53
Cu	0,0230	0,5000
Cd	0,0300	0,5000
Fe	3-7	7
Co	0,002	0,003
Ni	0,003	0,0070
Pb	0,9	2,5
As	0,0040	0,15
Ge	0,0014	0,0025
Sb	0,001	0,09
CaO	7-9	1,5
MgO	3	0,6
CO ³⁻	14	0
SiO ₂	20-25	2

As reservas mundiais de zinco estão estimadas em 480 milhões de toneladas de metal, sendo que a Austrália, China, Estados Unidos e Canadá concentram 70% desse total. As

reservas brasileiras, que representam apenas 1,2% das reservas mundiais, estão localizadas principalmente no noroeste de Minas Gerais, onde se concentram 86,2% das ocorrências conhecidas do Brasil. Os depósitos de Vazante – MG são de mineral oxidado, willemita e calamina, com teores de zinco variando entre 16% e 39%. As reservas de Paracatu – MG são de minério sulfetado, com teor de cerca de 5% de zinco contido. As demais reservas de zinco do país são pequenas e de baixos teores, não sendo exploradas comercialmente, e estão localizadas nos estados do Rio Grande do Sul (8,5% das ocorrências), Bahia (2,4%), Paraná (1,9%) e Pará (1,0%) (Andrade, 1999).

Os depósitos de zinco estão geralmente associados a outros minerais como os de chumbo, prata e cobre, permitindo a extração conjunta desses metais, o que contribui para a redução dos custos da mineração. A esfalerita, por exemplo, está normalmente associada a outros minerais sulfetados, como calcopirita (CuFeS_2), galena (PbS) e pirita (FeS_2). Em processos metalúrgicos convencionais, esses minerais são separados por flotação e coletados em concentrados diferentes (AYDOGAN *et al.*, 2005).

Minérios silicatados de zinco são, cada vez mais, alternativas atraentes para a obtenção do metal em detrimento de minérios sulfetados, devido às crescentes restrições às emissões de enxofre em todo o mundo. Além disso, as reservas globais de minérios sulfetados de zinco tendem a se esgotar em poucas décadas e, para a demanda futura, minerais silicatados são a alternativa natural para a obtenção desse metal (ABDEL AAL, 2000). Contudo, essa atraente fonte de zinco não é amplamente utilizada, em parte, pela carência de métodos de processamento e também por questões inerentes aos minérios de silicatos de zinco. Esses minérios contêm um baixo teor de zinco ao passo que abundam em sílica. O baixo teor de zinco nesses minérios significa desperdício de energia em processos pirometalúrgicos, uma vez que, nesses processos, se tem o aquecimento de grandes quantidades de ganga. Do ponto de vista econômico, os métodos hidrometalúrgicos sobrepujam os pirometalúrgicos no tratamento de minérios silicatados. Nesses métodos, destaca-se a lixiviação por ácido sulfúrico, que tem se mostrado uma técnica versátil e plenamente viável, sendo que há diversas plantas em operação baseadas nesse processo.

Nesse contexto, torna-se evidente a importância de se estudar os parâmetros determinantes nos processos de extração de zinco por lixiviação, a partir de

concentrados silicatados, de maneira detalhada e criteriosa e, nesse sentido, a mina de Vazante-MG da Votorantim Metais, constituída por minério willemítico, com presença de bolsões disseminados de esfalerita, é um caso que merece uma especial atenção. Tem-se que o processo metalúrgico de Três Marias foi concebido para tratar concentrado silicatado via rota de lixiviação sulfúrica e quando o material apresenta alto teor de sulfeto, há uma queda significativa no rendimento de zinco, conforme mostrado na FIGURA 1.1.

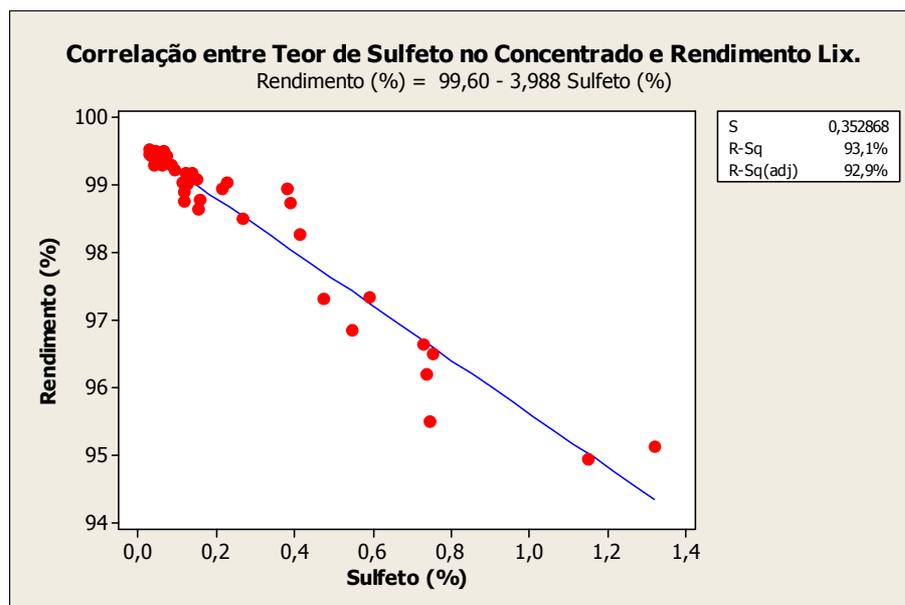


FIGURA 1.1 – Correlação entre o teor de sulfeto e rendimento de lixiviação de zinco no concentrado willemítico (Mineração de Vazante - MG).

Fonte: VOTORANTIM METAIS ZINCO, 2006.

Dessa forma, optou-se, neste trabalho, por uma pesquisa, cujo objetivo principal foi o estudo preliminar da cinética de lixiviação do concentrado willemítico contendo esfalerita da mina de Vazante/MG de propriedade do grupo Votorantim. Para tal, foi feita, primeiramente, a caracterização desse concentrado, utilizando diferentes técnicas:

- Espectroscopia de Fluorescência de Raios-X (FRX), para determinação semi-quantitativa da composição química elementar;
- Difração de Raios-X (DRX), para verificação da estrutura cristalina;

- Microscopia Eletrônica de Varredura associada à Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV/EDS), para avaliação da topografia do material e mapeamento elementar;
- Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA) e ICP-Plasma, para determinação quantitativa da composição química elementar;
- Análise de Área Superficial por adsorção de nitrogênio (BET);
- Análise granulométrica.

Em seguida, foram realizados estudos granuloquímicos, a fim de se obter informações a respeito da disposição dos principais constituintes do concentrado na sua matriz. Foi realizado, também, o estudo das principais variáveis da lixiviação, com o intuito de verificação dos efeitos da temperatura, acidez e granulometria e se fazer a modelagem cinética dos dados.

Nesse sentido, no presente documento, são descritas as etapas do desenvolvimento deste trabalho, apresentado em nove capítulos e anexos. No primeiro, é introduzido o tema do trabalho, em que são ressaltados a relevância e objetivos do mesmo. O segundo contém informações sobre o zinco e o processo da Votorantim Metais Zinco, envolvendo o concentrado willemítico, objeto de estudo deste trabalho, e, no terceiro, é feita um síntese das técnicas de caracterização utilizadas. No capítulo 4, é discutido o trabalho experimental, com os procedimentos e metodologia a serem empregados, tanto na caracterização quanto no estudo cinético realizado. No capítulo 6, são apresentados os resultados obtidos em todo trabalho, devidamente discutidos. O capítulo 7 refere-se às conclusões do trabalho desenvolvido. No oitavo capítulo, são apresentadas as sugestões para trabalhos futuros e, no nono, as referências bibliográficas consultadas.

2. ZINCO

2.1. Características e Aplicações

O zinco, metal de cor branco-azulada, de forma cristalina hexagonal compacta, é o 27º elemento mais comum na crosta terrestre, cujas propriedades físico-químicas estão descritas no ANEXO I. Ele possui a capacidade de ser reciclado indefinidamente sem perdas em suas propriedades físicas e químicas (IZA, 2009). No corpo humano, que contém de 2 a 3 gramas de zinco, ele é essencial para o bom funcionamento dos sistemas imunológico, digestivo e nervoso, além de afetar os sentidos do gosto e do olfato (JESUS, 2001).

O zinco é considerado um metal pouco nobre devido à sua facilidade em ser oxidado ($Eh^0 = - 0,76V$). A grande facilidade de combinação com outros metais permite sua utilização na fabricação de ligas, principalmente latões, bronzes (ligas de cobre-zinco, com teores de zinco entre 5,0 e 40,0%) e as ligas zamac (ligas contendo de 92 a 95% de zinco, alumínio, magnésio e cobre) (MOREIRA *et al.*, 1998). Seu baixo ponto de fusão (419°C à pressão de 760mm Hg) facilita sua moldagem em peças injetadas e centrifugadas e a sua ductibilidade, embora limitada, permite seu uso na produção de fios metálicos (FENEAU, 2002).

O zinco é um metal de grande aplicação. Séculos antes da sua descoberta sob a forma metálica, minérios de zinco já eram utilizados pelos romanos para fazer compostos de latão (20 a.C. – 14 d.C.), bem como no tratamento de lesões na pele e irrigação ocular. O zinco somente foi reconhecido como metal em 1546 e a primeira fundição desse metal foi estabelecida em Bristol, no Reino Unido, em 1743 (CRU, 2003). É amplamente encontrado no meio ambiente principalmente sob a forma de sulfetos (GUIMARÃES, 2005).

Reservas de zinco são determinadas pela geologia e interações com a economia, tecnologia e política. Em outras palavras, as reservas constituem a parte do recurso mineral para a qual está demonstrada a sua viabilidade técnica e econômica para

produção, sendo que essa demonstração inclui considerações sobre elementos modificadores, tais como fatores de lavra e beneficiamento, de economia e mercado, legais, ambientais e sociais, justificando-se a avaliação, envolvendo análise de lucratividade, em um dado tempo (DNPM, 2010). Sendo assim, o termo “reservas” denota somente aquelas mapeadas e medidas e aquelas que podem ser exploradas usando a tecnologia corrente. Aproximadamente 70% do zinco produzido no mundo são originários de minas de minérios e 30% de zinco secundário (reciclagem). Mas a quantidade de zinco reciclado vem aumentando a cada ano em decorrência do progresso da tecnologia de produção (IZA, 2005).

A principal aplicação do zinco está na indústria de galvanização, processo este que consiste no revestimento da superfície de peças, geralmente de aço, com uma fina camada de zinco. Esse revestimento proporciona uma tripla proteção anticorrosiva para o metal recoberto. A primeira proteção consiste na vedação do metal, isolando-o do ambiente externo corrosivo. A segunda proporciona maior durabilidade da peça devido à menor velocidade de corrosão do zinco em relação ao ferro. A terceira ocorrerá nos casos em que há danificação do revestimento pela exposição acidental do aço através de um corte ou perfuração. Nessa situação, o zinco adjacente protege o aço exposto via processo de proteção anódica (CRU, 2003).

Outra aplicação importante do zinco é a produção de latão, que é uma liga formada de cobre e zinco, cujo teor de zinco pode variar de 10% a valores superiores a 40% (CRU, 2003). A formação de sais de cobre confere ao latão característica bacteriostática. Além do seu uso tradicional em maçanetas de portas, luminárias e objetos decorativos, o latão vem se tornado cada vez mais popular entre arquitetos, decoradores e consumidores. O consumo dessa liga, no período de 1998 a 2002, cresceu 3,1% ao ano e, nos últimos 20 anos, em torno de 2,4% (ILZSG, 2003).

Além das aplicações supracitadas, o zinco é empregado na fabricação de componentes de precisão para automóveis, computadores e equipamentos de comunicação. O mesmo também é aplicado na construção civil, na elaboração de produtos farmacêuticos, cosméticos e como micro-nutrientes para o homem, animais e plantas.

2.2. Ocorrência Natural

O zinco é encontrado amplamente no meio ambiente principalmente sob a forma de sulfetos (GUIMARÃES, 2005). As mineralizações de zinco ocorrem principalmente em rochas calcárias. Entre os principais minerais de zinco estão a blenda ou esfalerita (ZnS), a willemita (Zn_2SiO_4), a smithsonita (ZnCO_3), hemimorfita ($2 \text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), a wurtzita ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$), a franklinita ($(\text{Zn,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$), a hidrozincita ($\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$) e a zincita (ZnO). No caso do Brasil, destacam-se os minerais calamina, que é a associação da smithsonita a silicatos, especialmente à hemimorfita, willemita e esfalerita.

O zinco encontrado sob a forma de sulfetos apresenta em suas ocorrências primárias teores de zinco na faixa de 5% de metal contido e é normalmente obtido por meio de lavra subterrânea. Esse metal é encontrado na natureza geralmente associado a outros minerais como galena (PbS), pirita (FeS_2) e/ou pirrotita (Fe_{1-x}S – hexagonal, Fe_7S_8 – monoclinica), podendo também estar acompanhado de um ou mais sulfetos de cobre ou cobre/ferro (calcopirita (CuFeS_2) ou outros) (LUSK & CALDER, 2004). É, também, comum a ocorrência de zinco como uma solução sólida de sulfetos de zinco e ferro ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) – marmatita. Os sulfetos podem sofrer transformações na zona de oxidação e formar óxidos, carbonatos e silicatos. Nesse caso, estas constituem ocorrências secundárias de zinco, encontradas em depósitos superficiais, sendo resultantes da alteração do minério sulfetado (CHAVES & CHIEREGATI, 2002).

2.3. Mineração de Vazante

A mina de Vazante faz parte do Distrito Zinífero de Vazante (FIGURA 2.1), o maior conhecido no Brasil. Nesta, o principal minério explorado é o willemítico, constituído por uma associação mineral muito incomum nos depósitos de metais base, composta por willemita (Zn_2SiO_4) (50 a 70%), quartzo (SiO_2) (10%), dolomita ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) (10 a 40%), hematita (Fe_2O_3) (5 a 10%), franklinita ($(\text{Zn,Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$) e zincita (ZnO). Essa

composição representa o minério mais rico em zinco, denominado informalmente de “minério carijó” (MONTEIRO, 1997).

Nessa mina, existem dois tipos de mineralizações: a primária e a secundária. Os minerais de minério primário são esfalerita (ZnS) e galena (PbS), e os minerais de ganga são hematita (freqüentemente cisalhada), dolomita e quartzo (AMARAL, 1968). Os minerais mais comuns do minério secundário são: hemimorfita ($Zn_4(Si_2O_7)(OH)_2H_2O$) e hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), que podem ocorrer associados à smithsonita ($ZnCO_3$) e à piromorfita ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) (AMARAL, 1968).

A willemita (Zn_2SiO_4) ocorre associada à hematita e é cortada por pequenas concentrações de esfalerita (ZnS), galena (PbS), cerussita ($PbCO_3$) e calcosita (Cu_2S), considerados por RIGOBELLO *et al.* (1988) como formados em uma fase posterior de mineralização. Os corpos sulfetados de pequenas dimensões (< 10m), constituídos por esfalerita e galena, estão imbricados (sobrepostos) tectonicamente aos corpos de minério willemítico e aos metadolomitos brechados da Formação Vazante. Em alguns casos, esses corpos ocorrem apenas como pequenos bolsões envolvidos pela mineralização willemítica, sugerindo a substituição dos sulfetos pela willemita (MONTEIRO, 1997).



FIGURA 2.1 – Mina de Vazante (MG) da Votorantim Metais Zinco: (a) vista aérea; (b) mineração A céu aberto - calamina (atualmente desativada); (c) mineração subterrânea - willemita.

Os minerais sulfetados podem ocorrer como corpos irregulares associando-se a veios sideríticos, hematíticos e willemíticos. Esses corpos sulfetados são constituídos essencialmente por esfalerita incolor com pequenas quantidades de galena e não apresentam sulfeto de ferro, tais como, pirita e pirrotita (MONTEIRO, 1997).

A willemita está presente na maioria das amostras constituídas por sulfetos e a transição da esfalerita para a willemita é marcada pelo desenvolvimento de filmes de galena entre a esfalerita e o quartzo e de formação de franklinita (MONTEIRO, 1997).

2.4. Cenário Mundial

Segundo o USGS (“United States Geological Survey”), as reservas mundiais de minérios de zinco, atualmente, ultrapassam a casa dos 480 milhões de toneladas de metal contido e encontram-se distribuídas nos cinco continentes. No entanto, apenas Austrália, China, Estados Unidos, Cazaquistão e Canadá, detêm mais de 70% dessas reservas (NEVES, 2010). A evolução histórica dos dados de produção e consumo de zinco, apresentados na FIGURA 2.2, indicam que a indústria do zinco manteve-se constantemente em expansão desde a década de 1970, com crescimento expressivo a partir de meados da década de 1990. Em 2008, a elevada demanda mundial de zinco foi alimentada notadamente pelo aumento da procura por aço galvanizado advinda, em especial, pela pressão do mercado chinês (NEVES, 2010). No entanto, nos últimos meses desse ano, auge da crise, o estoque situava-se em patamar relativamente elevado, apontando para a proximidade da retração da produção e saturação do consumo, conforme pode ser visualizado pela projeção apresentada na FIGURA 2.3.

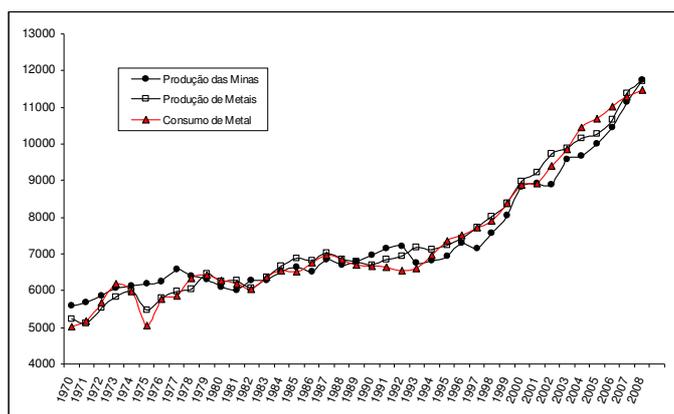


FIGURA 2.2 - Produção de zinco (minas e metal) e demanda (milhares de toneladas) no mundo entre 1970 e 2008.

Fonte: ILZG (2009).

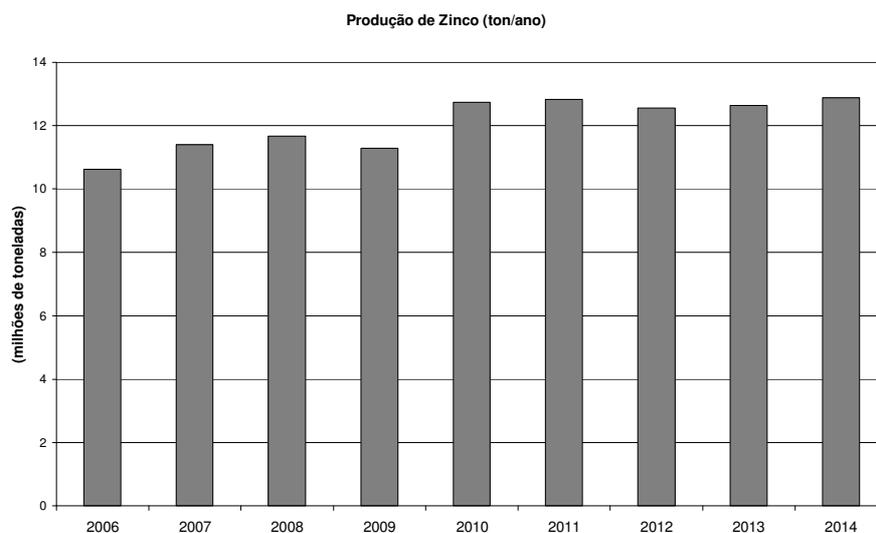


FIGURA 2.3 – Produção de zinco mundial entre os anos de 2006 a 2008 e projeção até o ano de 2014.

Fonte: Votorantim Metais Zinco (2010).

Segundo a ILZGS (“International Lead and Zinc Study Group”), em 2008, a produção de concentrado de zinco, em termos de metal contido, atingiu 11.749.000 toneladas. Os cinco maiores produtores (China, Austrália, Peru, Estados Unidos, e Canadá) responderam por 67,0% dessa produção. Projeções indicam que, para o ano de 2015, apenas os países da América Latina, China, Índia e outros, que não fazem parte dos cinco maiores produtores atuais, terão um aumento na produção de concentrado (FIGURA 2.4), enquanto que os países da América do Norte e Austrália terão uma queda estimada de produção de aproximadamente 50%, considerando 2000 como ano-base.

Do volume conhecido da produção mundial de zinco refinado em 2008, os países asiáticos tiveram uma participação de 56,3%, com um volume de 6.564.000 toneladas, com destaque para a China (33,6%), Coreia do Sul (6,3%), Japão (5,3%) e Índia (5,2%) (NEVES, 2010). Estima-se que, em 2015, a China dobrará a produção de zinco metálico em relação a 2000, enquanto que a Índia terá sua produção aumentada de três vezes aproximadamente (FIGURA 2.5). Espera-se uma queda na produção dos países da

América do Norte e da Austrália e uma estabilização na produção na América Latina (FIGURA 2.5).

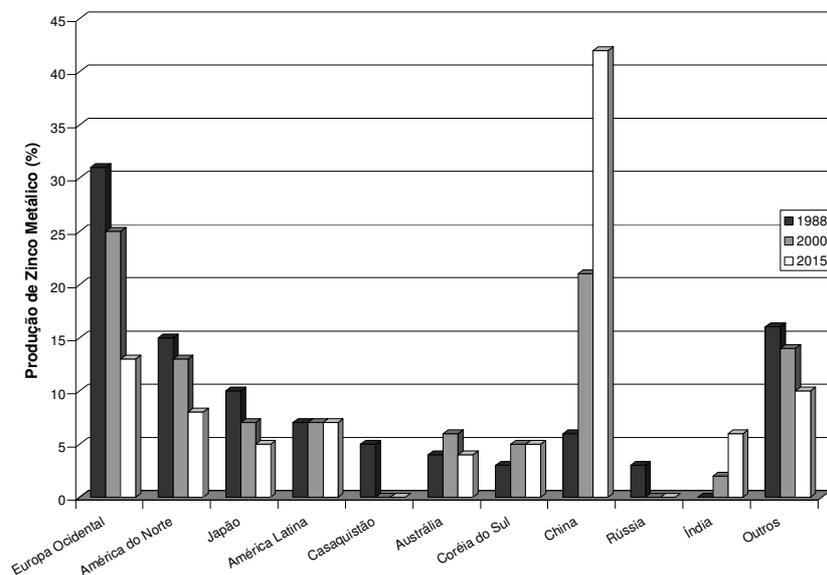


FIGURA 2.4 – Produção de concentrado de zinco referente aos anos de 1988, 2000 e projeção para o ano de 2015.

Fonte: Votorantim Metais Zinco (2010).

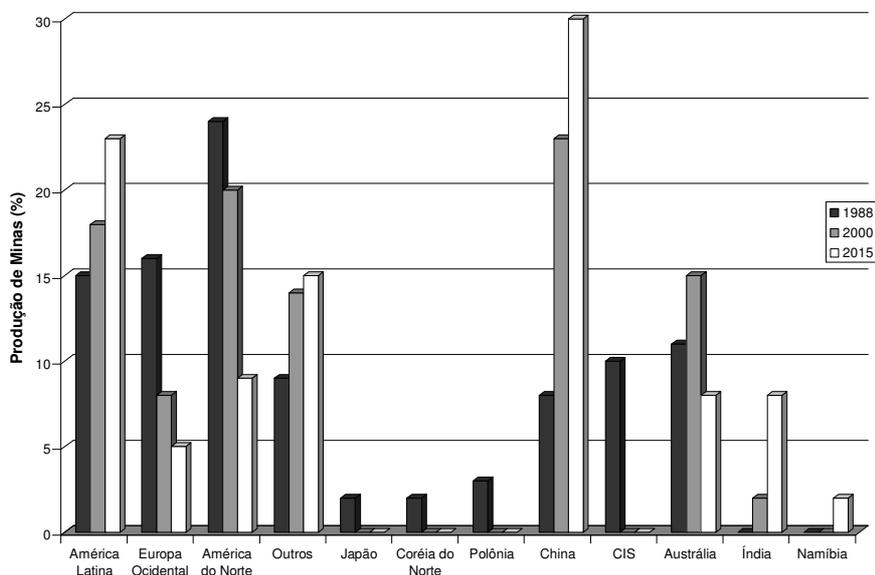


FIGURA 2.5 – Produção de zinco refinado referente aos anos de 1988, 2000 e projeção para o ano de 2015.

Fonte: Votorantim Metais Zinco (2010).

Assim como na produção, o consumo mundial de zinco refinado está também concentrado no continente asiático (57,4%). Em 2008, a China (34,9%), o Japão (4,9%), a Coreia do Sul (4,5%) e a Índia (4,2%) consumiram 48,5%, cabendo aos Estados Unidos (8,6%), Alemanha (4,7%), Bélgica (3,3%) e a Itália (2,8%) e o restante do mundo (32,1%) (Neves, 2010).

A redução da produção de zinco em 2009 (FIGURA 2.3) refletiu na queda de produção na Alemanha, Bélgica, Brasil, Canadá, Estados Unidos, Japão, Holanda, Romênia e Rússia. Embora o consumo de zinco na China tenha sido expressivo no ano de 2009, o consumo mundial sofreu uma queda. Essa desaceleração do consumo mundial ocorreu principalmente devido a países como o Japão, países da Europa, a Coreia do Sul e os Estados Unidos.

2.5. Cenário Brasileiro

Em 2008, as reservas brasileiras de minerais de zinco representaram 1,2% das reservas mundiais desse metal, sendo 86% delas compostas de minério silicatado. As principais ocorrências estão localizadas nos estados da Bahia (município de Boquira), Minas Gerais (municípios de Vazante e Paracatu), Mato Grosso (município de Rio Branco), Pará (município de Marabá) e Rio Grande do Sul (município de São Sepé) (FIGURA 2.6) (DNPM, 2010), mas somente os depósitos de Minas Gerais e Mato Grosso têm importância econômica.

A principal produtora de zinco no país é a Votorantim Metais Zinco S/A, cujas unidades estão localizadas no Estado de Minas Gerais nos municípios de Vazante, Paracatu, Três Marias e Juiz de Fora. À semelhança do cenário mundial, a produção brasileira de zinco teve um crescimento significativo a partir do ano de 2000, com ligeira queda no ano de 2008 devido ao ajuste da oferta às condições de demanda mundiais (FIGURA 2.7).

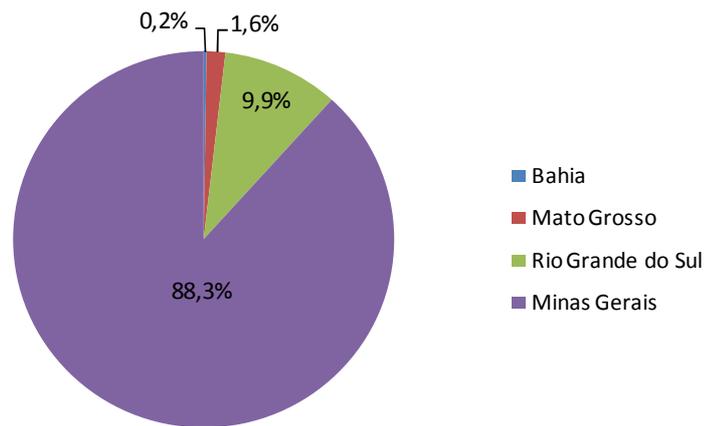


FIGURA 2.6 – Distribuição geográfica das reservas brasileiras de minerais de zinco em 2008.

Fonte: AMB (2008).

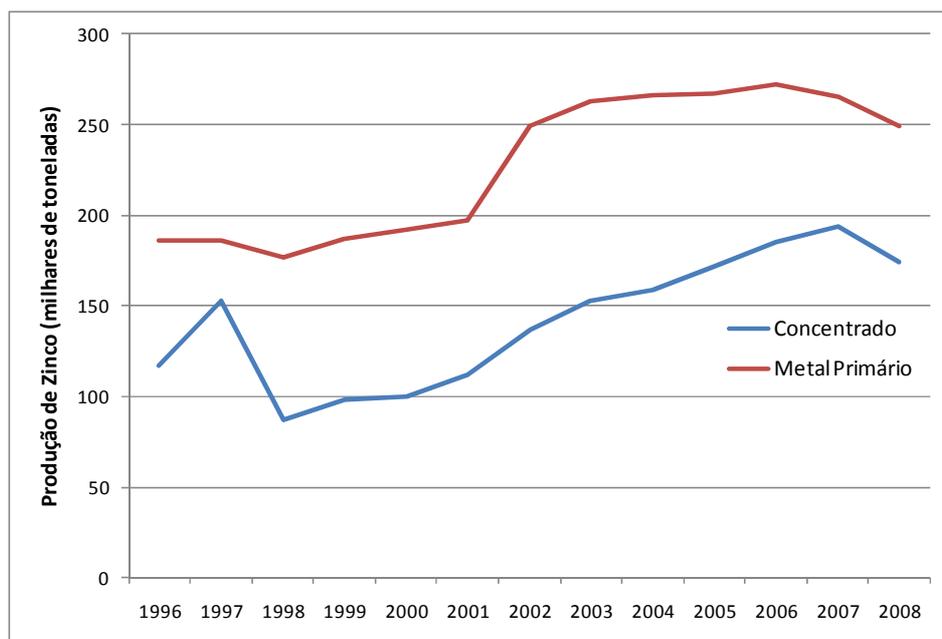


FIGURA 2.7 – Histórico da produção brasileira de concentrado de zinco (metal contido) e metal primário.

Fonte: AMB (2008); VOTORANTIM METAIS ZINCO (2010).

Os principais segmentos que absorvem a produção brasileira de zinco são os de transformadores, fundições, galvanizações gerais e contínuas (FIGURA 2.8). As vendas de zinco da Votorantim Metais Zinco S/A para o segmento de galvanização aumentou aproximadamente 26% durante o período de 2007 - 2009. Dados do Instituto Aço Brasil indicam uma boa perspectiva desse mercado devido ao substancial dinamismo da siderurgia brasileira (NEVES, 2010).

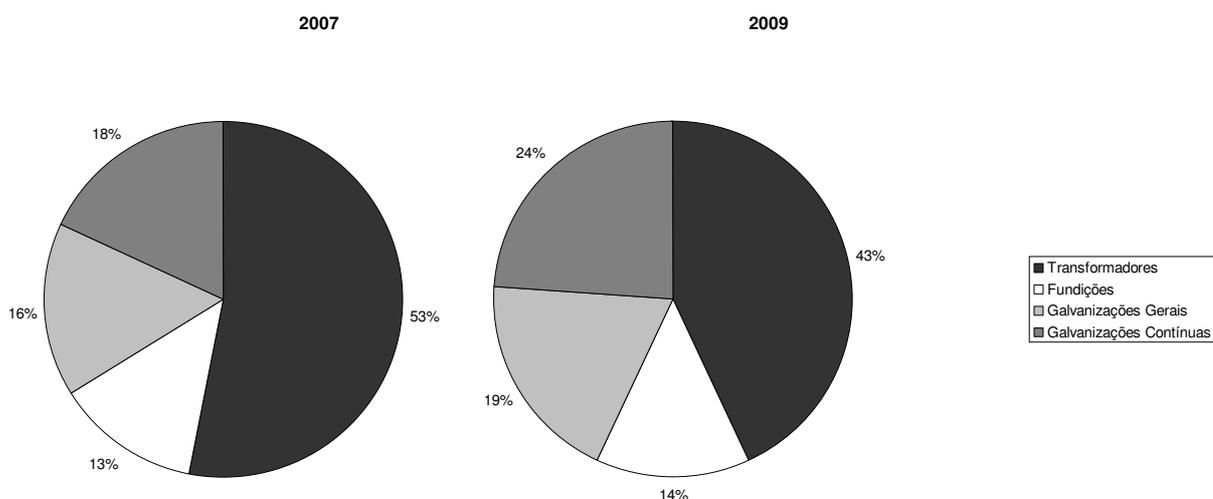


FIGURA 2.8 – Vendas da Votorantim Metais Zinco S/A para o mercado brasileiro.

Fonte: Votorantim Metais Zinco (2010).

2.6. Votorantim Metais - Unidade de Vazante

A mina localizada no município de Vazante (MG) possui reservas de cerca de dois milhões de toneladas de zinco contido. É a maior jazida brasileira de minério de zinco, com uma produção de 133,7 mil toneladas/ano de concentrado silicatado.

A mina de Vazante, com uma área de 3.067.399 m² (306,7399 ha), foi fundada em 1956 e suas operações foram iniciadas em 1965. A empresa controladora da mina é a Votorantim Metais Ltda. e o acionista totalitário é a Votorantim Industrial S.A (MARTINS, 2008).

Material lavrado e processado no britador (ROM – “Run of Mine”) – t/ano

Até o ano de 2007, a mineração de Vazante era formada por mina a céu aberto, composta por calamina, e mina subterrânea, composta por willemita, chegando o material lavrado da primeira a 366.582 t/ano e da segunda a 1.026.790 t/ano. A partir de 2008, houve o exaurimento da mina a céu aberto e a mineração de Vazante passou a lavar somente a willemita, contida na mina subterrânea. Em 2007, o produto primário beneficiado chegou a 355.191 t/ano de concentrado de zinco e 979.669 t/ano de produto secundário (rejeito e outros). O produto primário denominado concentrado de zinco é destinado para a Unidade de Metalurgia de zinco da Votorantim Metais em Três Marias e o produto secundário é comercializado como micronutriente, tendo como principais clientes a Produquímica e a Agroplanta (MARTINS, 2008).

Planejamento de Operações de Lavra

O planejamento das operações de lavra, para melhor gerenciamento dos recursos, ocorre segundo MARTINS (2008), em três níveis, curto, médio e longo prazo. O de curto prazo inclui o acompanhamento diário do avanço nas frentes de desenvolvimento e nos painéis de lavra até a programação mensal, indicando as massas a serem movimentadas em cada frente de lavra e seus respectivos teores. O de médio prazo prevê horizontes para os próximos três anos, envolvendo trabalhos de interpretação dos furos de sondagem. O de longo prazo faz uma previsão de extração para dez anos, impactando o aumento da capacidade produtiva e levando em consideração as expectativas e projeções de mercado para o zinco, sendo atualizado anualmente.

O processo para produção do concentrado

O processo de produção do concentrado silicatado pode ser descrito conforme fluxograma apresentado na FIGURA 2.9.

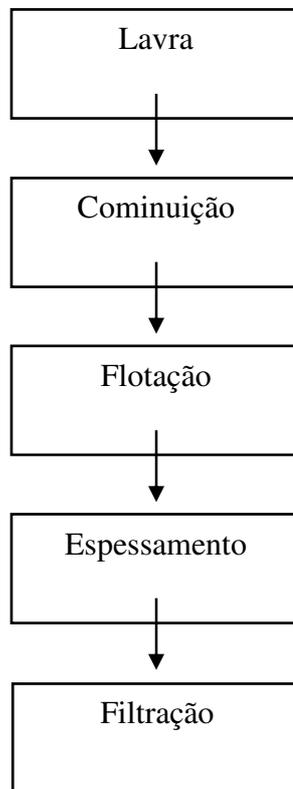


FIGURA 2.9 – Fluxograma simplificado do processo de produção do concentrado silicatado na Votorantim Metais Zinco - Unidade de Vazante (MG).

Lavra Subterrânea

O processo da lavra subterrânea de Vazante é composto por geologia, planejamento de mina, topografia, desenvolvimento, estabilização e operação de lavra. O estéril gerado durante as etapas de desenvolvimento da mina é direcionado para o enchimento dos painéis já lavrados.

A mina subterrânea é separada horizontalmente através dos corpos mineralizados (Lumiadeira, Morro da Usina e Sucuri) e verticalmente em níveis de trabalho, os quais são definidos em função do método de lavra e, conseqüentemente, do tamanho dos painéis de lavra.

Cominuição da Willemita

A britagem é realizada em quatro estágios, sendo a primária em circuito aberto e as demais em circuito fechado. Os equipamentos utilizados nessa etapa são um conjunto de britadores de mandíbula e peneiras vibratórias, sendo o produto final o minério com granulometria abaixo de 9mm.

Após a britagem, o minério é empilhado em um pátio por empilhadeira móvel e acondicionado em silo da moagem. A partir de um alimentador de correias, o minério é conduzido para a etapa de moagem que ocorre em moinho de bolas, que opera em circuito fechado com quatro hidrociclones. Os “overflows” dos hidrociclones alimentam a flotação. O material final, de interesse, é liberado em uma granulometria de 85% passante em 100 mesh (149 µm).

Flotação de willemita

A flotação da willemita ocorre em duas etapas de condicionamento e flotação em contracorrente com etapas de “rougher”, “scavenger” da “rougher”, “cleaner” e “scavenger” da “cleaner”. Em 2004, foi feita uma modificação no processo visando ao aumento de recuperação de zinco. Nessa mudança, foi reduzido o tempo de residência na etapa “scavenger” da “cleaner”, obtendo-se maior seletividade e um concentrado de maior teor.

O rejeito final da flotação é espessado para recuperar água de processo e é descartado por gravidade até a barragem de rejeitos.

Espessamento e Filtração

Após a flotação, o concentrado alimenta um hidrociclone, onde o material mais fino (“overflow”) é destinado para um filtro-prensa e o material mais grosseiro é filtrado em filtros rotativos.

Depois de filtradas, as “tortas” passam por mais duas correias transportadoras e um alimentador de correia até chegarem a um silo. Em seguida, o concentrado é colocado em caminhões e transportado para a Unidade da Votorantim de Três Marias.

2.7. Votorantim Metais - Unidade de Três Marias

A Votorantim Metais – Unidade de Três Marias, fundada em 1959, pertencente ao grupo Votorantim, fica localizada no município de Três Marias, Minas Gerais, a cerca de 280 km de Belo Horizonte. Essa metalurgia possui o único processo de obtenção de zinco eletrolítico do mundo que utiliza, como fonte de matéria-prima, dois tipos de concentrados de zinco diferentes, o sulfetado e o silicatado, de forma integrada, em uma única planta. Esse processo, que é patenteado, consiste nas etapas mostradas na FIGURA 2.10. A descrição de cada uma dessas etapas é feita a seguir.

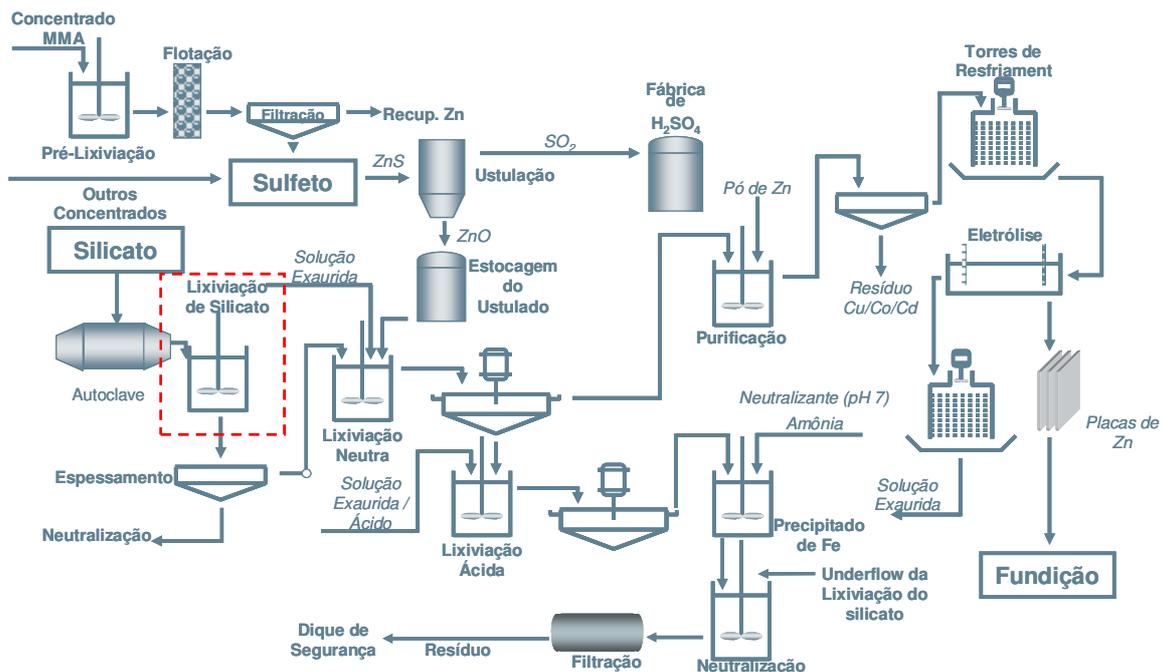
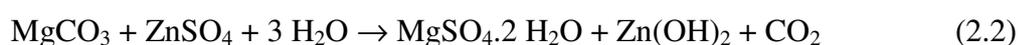


FIGURA 2.10 – Fluxograma da planta de Três Marias - MG. (Processo patenteado pela Votorantim Metais Zinco).

Conforme mostrado no fluxograma mostrado na FIGURA 2.10, os dois concentrados de zinco são tratados separadamente, ocorrendo, em seguida, a integração da rota.

2.7.1. Circuito silicatado

A matéria-prima utilizada no circuito silicato é o concentrado de willemita proveniente de Vazante, obtido a partir da flotação do mineral willemita. Esse concentrado, que contém em torno de 40 a 42% de zinco e aproximadamente 1,7% de magnésio, é transportado até Três Marias em caminhões enlonados e disposto adequadamente em um pátio de estocagem. Em seguida, o mesmo é encaminhado para a etapa de repolpamento com “solução secundária”, sendo a polpa resultante enviada por bombeamento para a autoclave. A solução secundária possui uma faixa entre 40 a 60g/L de zinco e é obtida a partir de lavagem exaustiva dos resíduos da lixiviação. Nessas condições, e com o tempo de residência adequado, parte do zinco presente na polpa é solubilizado, juntamente com o cálcio e o magnésio que são solubilizados em maior proporção. Como a temperatura é elevada e o pH do meio está entre 5,5 e 6,3 (elevado quando comparado aos demais processos de lixiviação de zinco), o zinco que foi solubilizado inicialmente, juntamente com o zinco da solução secundária que já existia na solução, precipitam sob a forma de sulfato básico de zinco, mantendo o magnésio em solução, conforme descrito nas EQUAÇÕES (2.1) e (2.2).



A remoção do cálcio e magnésio faz-se necessária, para evitar a precipitação de seus respectivos sulfatos, bem como pela sua incrustação nas tubulações e calhas (PEREIRA, 2006). Além disso, o elemento magnésio contribui para o aumento do consumo de energia na etapa de eletrólise (BARBOSA, 1975).

Outro fator relevante é que se houvesse a lixiviação direta da dolomita, em reatores operando à pressão atmosférica, haveria grandes perdas de material por transbordo,

proveniente da geração de espuma gerada pela liberação de dióxido de carbono na reação da dolomita com ácido sulfúrico, conforme descrito na EQUAÇÃO (2.3).



Em síntese, na autoclave, tem-se a recuperação do zinco contido na solução secundária, o que aumenta o rendimento global de zinco da planta de Três Marias, e a solubilização do cálcio e magnésio contido no concentrado de willemita que se encontram na forma de dolomita.

Após a autoclave, a polpa é filtrada em filtros-prensa, sendo o filtrado, rico em magnésio e cálcio e com um residual de zinco menor do que 5g/L, enviado para a etapa de recuperação de zinco e a torta, rica em zinco, em torno de 43%, e pobre em magnésio, menor que 1%, enviada para a etapa de lixiviação de silicato.

A torta dos filtros, proveniente da etapa de tratamento de magnésio, é lixiviada com solução lixiviante constituída de ácido de retorno da eletrólise, contendo em torno de 180 a 200g/L de ácido sulfúrico. A lixiviação se processa em reatores comuns com tempo de retenção aproximado de 5 a 6,5 horas. A separação sólido-líquido é realizada via espessamento, sendo que o “overflow” do espessador é integrado ao circuito sulfetado na etapa de lixiviação neutra e o “underflow” segue para a etapa de neutralização, onde ocorre a remoção de flúor.

A extração do zinco ocorre conforme descrito pela EQUAÇÃO (2.4).



Atualmente, cerca de 85% do zinco contido produzido na unidade da Votorantim Metais de Três Marias, é proveniente do concentrado silicatado willemítico, os outros 15% da produção, são obtidos de concentrado sulfetado.

2.7.2. Circuito sulfetado

Os concentrados sulfetados (esfalerita) que alimentam o circuito sulfetado são de fonte externa (proveniente principalmente de mineradora situada no Peru) e de fonte interna que é a Mineração de Morro Agudo (Paracatu – MG), pertencente ao Grupo Votorantim.

O concentrado importado é descarregado no porto de Angra dos Reis, sendo, em seguida, transportado por ferrovia até a cidade de Sete Lagoas (MG), seguindo o restante do percurso por caminhões tipo carreta-caçamba até o pátio de estocagem de concentrados sulfetados em Três Marias (MG).

O concentrado sulfetado, proveniente da Mineração de Morro Agudo (MMA), é enviado para a Unidade de Três Marias em caminhões-caçamba. Ao contrário do importado, o concentrado da Mineração Morro Agudo passa por uma etapa de pré-tratamento para a remoção do magnésio e cálcio, antes de ser alimentado ao processo da Unidade de Três Marias. O pré-tratamento consiste de uma pré-lixiviação, seguida de etapas de flotação e filtração. O filtrado, uma solução contendo o magnésio solubilizado e parte do zinco que também foi solubilizado, é encaminhado para o setor de recuperação de zinco. O sólido retido nos filtros (torta) constitui o concentrado tratado, sendo este depositado em uma baia exclusiva no pátio de concentrado sulfetado. Em seguida, ambos os concentrados, importado e Morro Agudo, após pré-tratamento, seguem o mesmo processo, descrito a seguir.

Inicialmente, faz-se uma blendagem dos dois concentrados, de forma a se obter uma mistura com características físicas e químicas exigidas para alimentação do forno ustulador. Essa blendagem ocorre em torno de 60% de concentrado de Morro Agudo

para 40% de concentrado importado. No ustulador, ocorre a oxidação dos concentrados sulfetados. Este consiste de um forno contendo uma grelha, com orifícios através dos quais é insuflado ar atmosférico mediante o uso de um ventilador localizado na parte inferior do forno. O concentrado é introduzido pela lateral do forno por correias lançadoras, acima da grelha. Dessa forma, forma-se um leito fluidizado sob a grelha onde ocorre a reação entre o oxigênio presente no ar e o sulfeto de zinco, conforme EQUAÇÃO (2.5). A temperatura de trabalho no forno é entre 900 e 950°C. Nessa condição, todos os sulfetos presentes são transformados em óxidos, que seguem para as etapas de extração de zinco.



Os gases formados no ustulador contêm predominantemente SO₂ e, por arrastarem partículas de material sólido, passam por ciclones e precipitadores eletrostáticos a seco antes de serem encaminhados à unidade de produção de ácido sulfúrico. O calor contido na corrente de gases é utilizado na geração de vapor, que é utilizado em outras etapas do processo como lixiviação. O material sólido formado no ustulador é denominado de ustulado, sendo, então, resfriado, moído e encaminhado ao silo, de onde é destinado à etapa de lixiviação.

2.7.3. Circuito integrado – sulfetado e silicatado

2.7.3.1. Lixiviação neutra

O ustulado obtido na etapa de ustulação é encaminhado para a etapa de lixiviação neutra, onde ocorre a lixiviação do zinco na forma de óxido, precipitação do ferro na forma de hidróxido férrico e co-precipitação de impurezas como As, Ge e Sb. O agente lixiviante utilizado nessa etapa é uma mistura do “overflow” da lixiviação do silicato, uma solução de filtrado primário obtida da filtração das polpas do circuito silicatado e

sulfetado (após lixiviação e neutralização) e ácido de retorno da etapa de eletrólise. O rendimento de lixiviação de zinco desejado nessa etapa é de 85%.

Após a etapa de lixiviação neutra, faz-se a separação sólido-líquido via espessador, onde o “overflow” do espessador contendo uma concentração de zinco aproximada de 150g/L é enviado para etapa de purificação e, o “underflow”, contendo ferrita de zinco e hidróxido de zinco associado a impurezas como As, Ge e Sb, é enviado para a etapa de lixiviação ácida.

2.7.3.2. Lixiviação ácida

Diferentemente de outras plantas de zinco do mundo que processam o concentrado sulfetado, na planta da Votorantim, a lixiviação ácida ocorre somente em uma etapa. A mesma se processa a quente (com injeção de vapor) e a solução lixiviante é uma mistura de solução de ácido de retorno da eletrólise e ácido concentrado. Nessa etapa, são solubilizados a ferrita de zinco (que foi formada no forno ustulador pela combinação de ferro, oxigênio e zinco), bem como o hidróxido férrico que é precipitado na lixiviação neutra e as impurezas que haviam sido co-precipitadas com o hidróxido férrico. Após a lixiviação ácida, parte da polpa é enviada para a lixiviação neutra com o objetivo de fornecer ferro para a precipitação de impurezas e a outra parte, aproximadamente 85% da polpa, é enviada para a etapa de precipitação de ferro.

2.7.3.3. Precipitação de ferro

O ferro e as impurezas solubilizados na etapa ácida são eliminados do circuito por precipitação em meio ácido, na forma de jarosita, à temperatura de 90°C. Além da polpa da lixiviação ácida, o reator da etapa de precipitação de ferro recebe sulfato de amônio, cal e o neutralizante pH 7 do setor de recuperação de zinco. Após a precipitação do ferro, a polpa é bombeada para a etapa de neutralização, onde é misturada com a polpa do “underflow” da lixiviação do silicato.

2.7.3.4. Filtração

A polpa neutralizada é, em seguida filtrada em filtros esteira a vácuo, obtendo-se duas soluções, sendo a primeira denominada filtrado primário, contendo entre 130 e 140g/L

de zinco e a segunda denominada filtrado secundário ou solução secundária, que é obtida pela lavagem da torta no filtro e contém entre 40 e 60g/L de zinco. A solução secundária é enviada para a etapa de repolpamento do concentrado silicatado, alimentando, em seguida, a autoclave, conforme já descrito no item 2.7.1. O resíduo obtido nessa filtração é repolpado com água e filtrado novamente em filtro esteira, obtendo-se uma solução com concentração de zinco na faixa de 2 a 3g/L, que é enviada para a etapa de recuperação de zinco. A torta proveniente dessa última filtração é enviada para a barragem de rejeitos.

2.7.3.5. Purificação

A solução aquosa produzida na etapa de lixiviação neutra, contendo zinco na forma de sulfato, possui diversos metais presentes como impurezas que são prejudiciais à deposição eletrolítica do zinco, como, por exemplo, cádmio, cobalto e níquel. Esse licor é, então, purificado mediante uma etapa de cementação, via a adição de pó de zinco eletrolítico.

A purificação da solução de zinco se baseia no fato de que o zinco é mais eletronegativo que os outros metais presentes na solução. Dessa forma, a adição controlada de zinco eletrolítico, com base na concentração das impurezas presentes no licor, promove a sedimentação das impurezas, de acordo com a seguinte reação de oxi-redução (vide EQUAÇÃO (2.6)):



em que Me representa os metais presentes como impurezas.

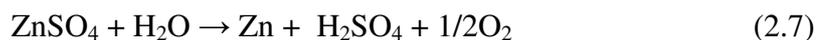
A purificação ocorre em duas etapas, sendo que, na primeira, o níquel e cobalto são retirados da solução. Essa etapa é realizada à temperatura de 75°C, com a adição de tartarato de antimônio e pó de zinco, utilizando solução exaurida para correção do pH. A suspensão é filtrada, sendo o filtrado enviado para a 2ª purificação e a torta descarregada em tanques para recuperação de cimentos.

Na segunda purificação, ocorre a retirada do cádmio da solução. A purificação é feita pela adição de pó de zinco, a uma temperatura de 65°C. A suspensão é filtrada, o filtrado é resfriado em torre de resfriamento e a solução (solução neutra concentrada) é enviada para um decantador, ocorrendo a precipitação do gesso. A torta é descarregada no tanque de recuperação de cimentos.

Após a cementação, as impurezas são separadas da solução através de filtração em filtros-prensa. O material retido nos filtros sofre um tratamento adicional para se recuperar parte do zinco adicionado em excesso durante a cementação. O resíduo obtido após esse tratamento é estocado em depósitos devidamente preparados e envelopado, sendo o zinco recuperado realimentado ao processo na etapa de lixiviação. O filtrado constitui a solução não contaminada, denominada solução neutra concentrada, que é enviada para a etapa de eletrólise.

2.7.3.6. Eletrodeposição

Nessa etapa, ocorre a produção de zinco metálico via processo de eletrodeposição. A eletrodeposição de zinco se dá quando se aplica uma diferença de potencial elétrico entre dois eletrodos: um catodo de alumínio e um anodo de chumbo, imersos em uma cuba eletrolítica. O eletrólito de zinco, ou seja, a solução de sulfato de zinco que circula entre os dois eletrodos sofre decomposição, sendo o zinco depositado sobre a placa de alumínio, conforme mostrado pela EQUAÇÃO (2.7). Uma camada de zinco metálico é formada após um período de 48 horas de deposição, sendo esta removida através de um processo automático denominado de descascamento ou “estripagem”. Ressalte-se que estripagem é um neologismo, advindo de “stripping”, não muito apropriado. O zinco “estripado” passa a ser chamado, então, de folha catódica, sendo empilhado, pesado e encaminhado para a etapa de fundição.



2.7.3.7. Fundição

As folhas catódicas são fundidas em fornos de indução elétrica, juntamente com certa quantidade de cloreto de amônio utilizado como fundente para facilitar a escorificação (formação de uma escória contendo metais indesejados) e a retirada da escória formada dentro do forno, que opera a 520°C. Após a fusão, o zinco é lingotado em formas de 25 kg a 2 toneladas, de acordo com as exigências do cliente. Na fundição, obtêm-se também ligas de zinco, a partir da adição de outros metais, como, por exemplo, alumínio, magnésio, cobre, etc., nos fornos e posterior lingotamento.

3. CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO WILLEMÍTICO

Tendo em vista o fato de fontes minerais que permitam uma exploração economicamente viável estarem se tornando cada vez mais escassas, fazem-se indispensáveis estudos constantes para otimização das transformações dos recursos minerais em seus respectivos produtos finais.

No caso do zinco, tem-se que, nas reservas minerais desse metal disponíveis no mundo, os minerais de zinco encontram-se cada vez mais associados a um maior percentual de ganga. Como exemplo do impacto da mudança de mineralogia no processo de beneficiamento/metalurgia, pode-se citar o minério da Unidade da Votorantim Metais de Vazante, que, quando do início de suas operações, apresentava teores de zinco da ordem de 35 a 40%. Esse material era transportado para a metalurgia de Três Marias sem necessidade de concentração. Atualmente, o teor de zinco na mina subterrânea se encontra na faixa de 10 a 15%, sendo necessária a prévia concentração por flotação, mantendo o teor de zinco no concentrado em uma faixa de 40 a 43%.

Hoje outro fator que vem contribuindo significativamente para a redução da recuperação de zinco no processo Vazante/Três Marias é a presença de bolsões de esfalerita, a qual se encontra associada à galena, disseminados na willemita. O processo metalúrgico de Três Marias foi concebido para tratar concentrado silicatado via rota de lixiviação sulfúrica e quando o material apresenta alto teor de sulfeto, há uma queda significativa no rendimento de zinco, conforme mostrado na FIGURA 1.1, aqui rerepresentada. Cabe ressaltar que o processamento praticado na maioria das plantas de zinco do mundo em que o mineral é a esfalerita é bem diferente do realizado para minerais silicatados. Conforme já apresentado, o zinco, sob a forma de ZnS, para ser extraído, deve passar por um processo pirometalúrgico (ustulação), seguido de um hidrometalúrgico (lixiviação). Na ustulação, o concentrado contendo ZnS é submetido a uma reação de oxidação em um forno de leito fluidizado. A principal reação química que ocorre dentro do forno ustulador é a conversão da esfalerita (ZnS) para zinicita (ZnO), com a eliminação de SO₂. Essa transformação de sulfeto a óxido confere ao concentrado ustulado a característica de ser prontamente lixiviado. Portanto, para o

estudo do processo de lixiviação e no sentido de se obter maiores rendimentos de zinco, torna-se fundamental a determinação da composição do material a ser lixiviado, identificando-se, com isso, fatores que possam melhorar o processo de lixiviação. Nesse sentido, a caracterização é uma ferramenta fundamental, uma vez que, com seu uso, pode-se definir e avaliar o desempenho de uma rota de um processo.

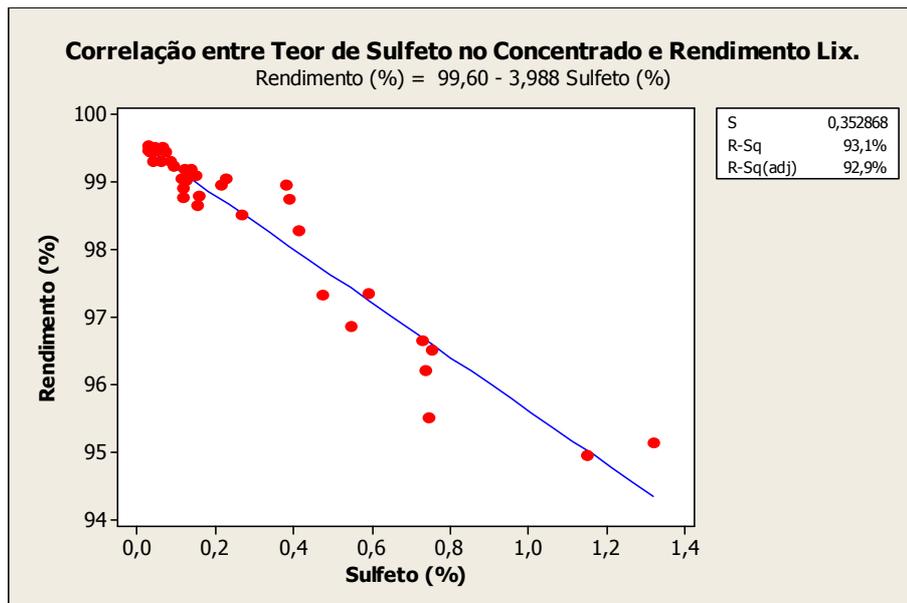


FIGURA 1.1 – Correlação entre o teor de sulfeto e rendimento de lixiviação de zinco no concentrado willemítico (Mineração de Vazante).

Fonte: VOTORANTIM METAIS ZINCO, 2006.

A evolução dos recursos técnicos em caracterização tem contribuído de forma significativa no embasamento de pesquisas de desenvolvimento e melhoria de processos. Grandes desenvolvimentos têm sido feitos no intuito de melhorar progressivamente a capacidade de detecção, precisão e exatidão das técnicas de caracterização, bem como fornecer informação rápida inicial acerca dos componentes da amostra em questão.

Neste capítulo, será abordada a caracterização do concentrado willemítico, contendo bolsões de esfalerita, proveniente da frente de lavra Lumiadeira (Vazante, MG). Este estudo visa à obtenção de dados acerca do material em questão e um maior conhecimento de suas características físicas e químicas, que permitam subsidiar o estudo cinético subsequente.

3.1. Técnicas de Caracterização

A maioria das técnicas instrumentais de caracterização se fundamenta na interação dos diferentes tipos de radiação existentes com a matéria. A essa ciência dá-se a denominação de espectroscopia. Historicamente, as interações de interesse eram aquelas entre as radiações eletromagnéticas e a matéria, contudo, hoje em dia o termo espectroscopia foi ampliado, incluindo as ondas acústicas e os feixes de partículas, como íons e elétrons. A espectrometria e os métodos espectrométricos se referem às medidas das intensidades da radiação usando transdutores fotoelétricos ou outros tipos de dispositivos eletrônicos (SKOOG et al., 2002).

Os métodos espectrométricos mais amplamente utilizados fazem uso da radiação eletromagnética, que é um tipo de energia que toma diferentes formas. Os métodos espectrofotométricos utilizam a luz visível e o calor radiante, formas de energia facilmente reconhecidas. Os raios gama e os raios-X, bem como as radiações ultravioleta, microondas e rádio frequência são um grupo de manifestações menos proeminentes.

3.1.1. Espectrometria atômica de raios-X

A espectroscopia atômica de raios-X é baseada nas medidas de emissão, absorção, espalhamento, fluorescência e difração da radiação eletromagnética.

Os raios-X são constituídos por uma radiação eletromagnética de comprimento de onda curto produzida pela aceleração ou desaceleração de elétrons de alta energia ou pelas transições de elétrons dos orbitais menos internos dos átomos.

Para os propósitos analíticos, os raios-X são obtidos de quatro formas:

- bombardeamento de um alvo metálico com um feixe de elétrons de alta energia;
- exposição de uma substância a um feixe primário de raios-X de forma a gerar um feixe secundário de fluorescência de raios-X;
- uso de fontes radioativas artificiais cujo processo de decaimento resulta na emissão de raios-X ou raios gama, que são radiações indistinguíveis;
- fonte de radiação síncroton (feixe de elétron de alta energia são injetados em um anel produzindo raios-X de várias energias, denominados luz síncroton).

A radiação X é frequentemente produzida no processo de decaimento radioativo. Muitos dos processos de emissão de energia (raios α e β) deixam o núcleo em um estado excitado; então, o núcleo libera um ou mais quanta de raios gama ao retornar ao seu estado fundamental. Outro processo, denominado “captura de elétrons ou captura K”, envolve a captura de um elétron da camada K pelo núcleo com a subsequente formação de um elemento com número atômico uma unidade menor. Como resultado da captura K, as transições eletrônicas para o orbital vacante ocorrerão e é observado o espectro de linhas de raios-X do novo elemento formado.

Outra forma de produção de radiação X é por meio de tubos de raios-X. Nesse tubo, os elétrons em um cátodo aquecido são acelerados para o ânodo metálico por um potencial da ordem de 100 keV. Em seguida, os elétrons são desacelerados, após a colisão, e parte de suas energias é convertida em raios-X. (SKOOG *et al.*, 2002).

3.1.1.1. Fluorescência de raios-X

A excitação de um espectro de raios-X é, normalmente, provocada por irradiação da amostra com um feixe de raios-X de um tubo de raios-X ou uma fonte radioativa. Sob essas circunstâncias, os elementos na amostra são excitados pela absorção do feixe

primário e emitem suas linhas características de fluorescência de raios-X. Esse procedimento é chamado de método de “fluorescência ou emissão de raios-X”. Esse método analítico é um dos mais utilizados na identificação qualitativa dos elementos com número atômico maior que o oxigênio (> 8). É também freqüentemente empregada em análise elementar semi-quantitativa ou quantitativa. Uma vantagem particular da fluorescência é que, em contraste com a maioria das outras técnicas de análise elementar, é uma técnica não-destrutiva da amostra (SKOOG *et al.*, 2002).

Os tipos básicos de instrumentos de fluorescência de raios-X são o dispersivo de comprimento de onda, o dispersivo de energia e o não dispersivo. Esses dois últimos podem ser subdivididos dependendo da fonte de radiação (tubo de raios-X ou substância radioativa).

3.1.1.1.1. Análise qualitativa e semi-quantitativa

A técnica de fluorescência de raios-X permite que a informação qualitativa possa ser convertida em dados semi-quantitativos pela medida cuidadosa da altura dos picos, conforme pode ser mostrado nas FIGURAS 3.2 e 3.3. Para se obter uma estimativa da concentração, pode ser usada a seguinte relação:

$$P_x = P_s \cdot W_x \quad (3.1)$$

Nessa relação, P_x é a intensidade relativa da linha medida em termos de número de contagens em um período determinado e W_x é a fração em peso do elemento em questão na amostra. O valor P_s é a intensidade da linha medida, determinada a partir de uma amostra do elemento puro ou com uma amostra-padrão de composição conhecida ($W_x=1$). Contudo, o uso dessa equação requer o uso de suposições que podem não ser verdadeiras, tornando a concentração estimada errada por um ou mais fatores.

Nas FIGURAS 3.1 e 3.2, estão apresentados exemplos de aplicação qualitativa do método de fluorescência. Conforme mostrado na FIGURA 3.2, a abscissa para o instrumento de comprimento de onda é representada freqüentemente em gráficos em termos de ângulo 2θ . A identificação dos picos é, então, realizada tendo como referencial as tabelas de linhas de emissão dos elementos. Na FIGURA 3.3, que ilustra

um espectro obtido com um instrumento de dispersão de energia, a abscissa é geralmente expressa no número do canal ou em energia em keV. Cada ponto representa o número de contagens acumuladas em diversos canais. (SKOOG *et al.*, 2002).

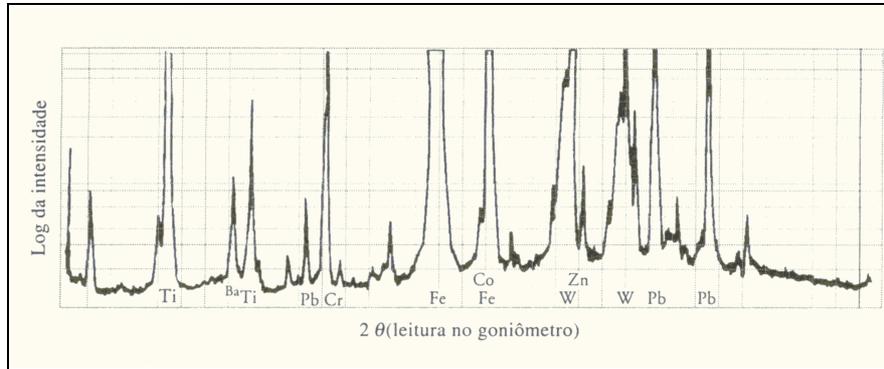


FIGURA 3.1 – Espectro de Fluorescência de raios-X obtido com um espectrômetro de dispersão por comprimento de onda.

Fonte: SKOOG *et al.* (2002).

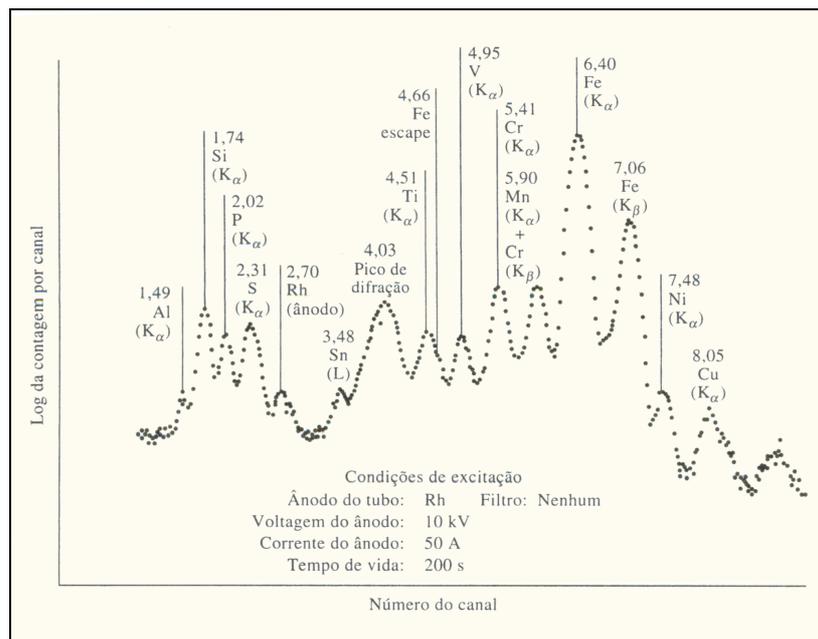


Figura 3.2 – Espectro de uma amostra de ferro obtida com um instrumento de dispersão de energia, com fonte de tubo de raios-X com ânodo de Rh.

Fonte: SKOOG *et al.* (2002).

3.1.1.1.2. Análise quantitativa

Os instrumentos modernos de fluorescência de raios-X são capazes de fornecer análises quantitativas de materiais complexos com uma precisão igual ou maior que a obtida pelos métodos químicos clássicos de via úmida ou outros métodos instrumentais. Contudo, para que isso ocorra, é necessário utilizar padrões de calibração que estejam muito próximos da composição física, química e mineralógica das amostras.

No caso específico da espectrometria de fluorescência de raios-X por comprimento de onda (WDXRF), cada elemento é analisado sob condições de medidas otimizadas. Para tal, combinações individuais de parâmetros de medidas são ajustadas conforme a faixa de concentração do elemento, prevenindo sobreposições de sinais. Um esquema do aparelho WDXRF está apresentado na FIGURA 3.3.

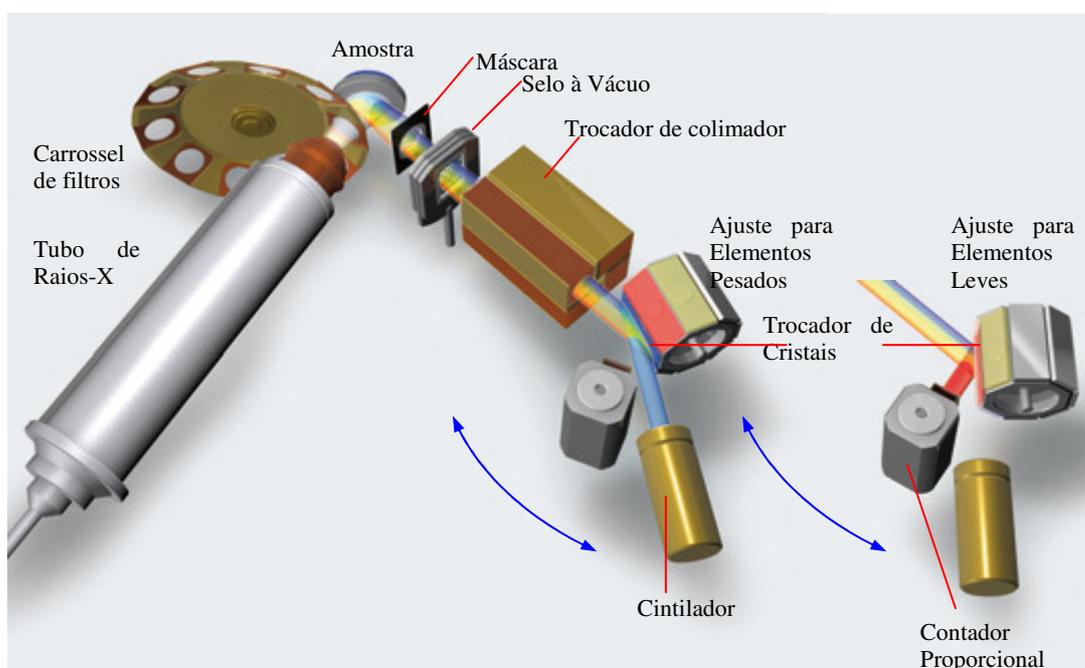


FIGURA 3.3 – Componentes internos do equipamento de fluorescência de raios-X (WDXRF).

Fonte: BRUKER (2010).

No esquema da FIGURA 3.3, a fonte de raios-X, juntamente com os filtros de radiação, garantem que cada elemento na amostra seja excitado de forma adequada. As máscaras

eliminam os sinais indesejados como, por exemplo, do material do porta-amostra. O selo a vácuo separa a câmara de amostra da câmara do goniômetro, permitindo que o último permaneça sob baixas pressões durante a introdução da amostra. Os colimadores são utilizados para aumentar a resolução do sinal e os cristais analisadores separam a múltipla frequência do espectro de fluorescência, produzindo comprimentos de onda específicos para cada elemento. Essa separação é imprescindível para se obter resolução e sensibilidade do aparelho. Finalmente, os sinais são capturados por dois tipos de detectores, dependendo do elemento a ser analisado. Se os elementos forem de baixa massa molar, utilizam-se os contadores proporcionais, caso contrário, os cintiladores são utilizados. Esse intercâmbio permite uma varredura de elementos com uma grande faixa de massas molares.

3.1.1.1.3. Vantagens e desvantagens dos métodos de fluorescência de raios-X

A fluorescência de raios-X oferece várias vantagens, como por exemplo:

- relativa simplicidade dos espectros;
- método é destrutivo;
- as análises podem ser feitas em amostras que variam desde um grão pouco visível até um objeto volumoso;
- velocidade e a conveniência, pois, permite completar análises multielementares em alguns minutos;
- pode-se obter por essa técnica boa precisão e exatidão quando se trabalha com curvas específicas de calibração, conforme já mencionado anteriormente.

Como desvantagem da fluorescência de raios-X, pode-se citar:

- menor sensibilidade em relação aos métodos ópticos (UV-Vis, fotometria e outros);
- o intervalo de concentração desse método está entre 0,01 a 100%;
- a técnica é inadequada para os elementos leves;
- as dificuldades nas medidas de detecção tornam-se progressivamente maiores quando os números atômicos tornam-se menores que 23 (vanádio), em parte devido a um processo que surge competindo com o de interesse, chamado “emissão Auger”, que reduz a intensidade da fluorescência.

3.1.1.2. Difração de raios-X

Quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal em um ângulo θ , uma parte é espalhada pela camada dos átomos da superfície. A porção do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde novamente uma fração é espalhada, e o restante passa para a terceira camada (FIGURA 3.4). O efeito cumulativo desse espalhamento pelos centros regularmente espaçados no cristal é a difração do feixe. As condições necessárias para a difração de raios-X são:

- o espaçamento entre as camadas de átomos deve ser aproximadamente o mesmo que o comprimento de onda de radiação;
- os centros espalhadores devem ser espacialmente distribuídos em um arranjo altamente regular.

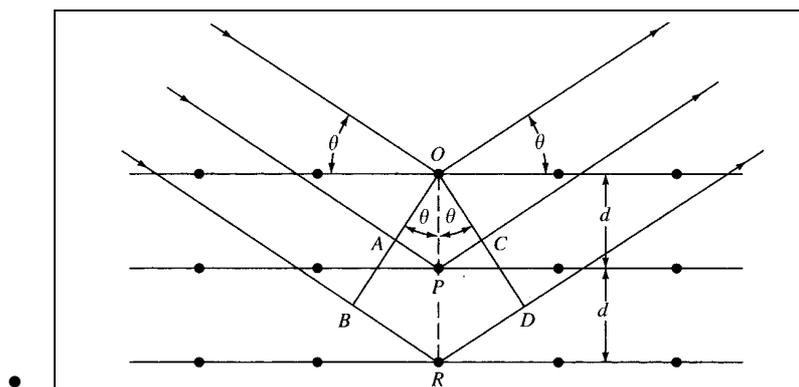


FIGURA 3.4 – Difração de raios-X por um cristal.

Em 1912, W.L. Bragg tratou a difração de raios-X por cristais como está mostrado na FIGURA 3.4. Nesse tratamento, um feixe estreito de radiação atinge a superfície do cristal em um ângulo θ e o espalhamento ocorre como consequência da interação da radiação com os átomos localizados em O, P e R.

3.1.1.2.1. Método de difração de raios-X

Atualmente, a difração de raios-X é o método de maior importância na elucidação de estruturas complexas de produtos naturais. Ela também fornece um meio conveniente e prático para a identificação qualitativa de compostos cristalinos. O método de difração de raios-X usando amostra policristalina, ou método de pó, é único, porque somente esse método analítico é capaz de fornecer informação qualitativa e quantitativa sobre os compostos presentes em uma amostra sólida.

Os métodos de raios-X de pó estão baseados no fato de que o padrão de difração de raios-X é único para cada substância cristalina. Assim, se é necessária uma concordância exata entre o padrão produzido pela amostra desconhecida e o de uma amostra conhecida, então, a identidade química da amostra desconhecida pode ser identificada.

3.1.2. Microscopia eletrônica de varredura

Durante a fase de produção ou análise de materiais, quase sempre se torna necessário analisar as microestruturas das amostras. Essa análise é muito importante, pois permite entender os defeitos e as propriedades físicas da amostra e as relações entre essas características.

As técnicas mais utilizadas para esse tipo de análise microestrutural são a microscopia óptica e eletrônica. A resolução da microscopia óptica é, no entanto, limitada por efeitos de difração à ordem de grandeza do comprimento de onda da luz. Atualmente, informações sobre superfícies com resolução consideravelmente melhor são obtidas por três técnicas, a microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscope – SEM*), a microscopia de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy – STM*) e microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy – AFM*). Os dois últimos métodos são, às vezes, designados coletivamente como microscopia de sonda (*Scanning Probe Microscopy – SPM*).

Para se obter uma imagem por qualquer uma dessas técnicas, a superfície de uma amostra sólida é varrida com um padrão de rastreamento com um feixe de elétrons finamente focalizado ou com uma sonda apropriada. O rastreamento é um padrão de varredura semelhante ao usado em um tubo de raios catódicos ou televisão, no qual um feixe de elétrons é deslocado sobre uma superfície em linha reta (direção x), retornado à posição inicial e deslocado para baixo (direção y) com um incremento padrão. Esse processo é repetido até que uma área desejada da superfície tenha sido varrida. Durante o processo de varredura, um sinal é recebido acima da superfície (direção z) e armazenado em um computador, no qual ele é finalmente convertido em imagem.

Na microscopia eletrônica de varredura, os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários varre a amostra, esses sinais sofrem modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem uma imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução; já os retroespalhados fornecem uma imagem característica de variação de composição (MALISKA, 2008).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 vezes) e resolução. Ele fornece a estrutura da superfície de uma amostra. É um ensaio não-destrutivo, para o qual a preparação das amostras é relativamente fácil, comparada, por exemplo, com a do microscópio eletrônico de transmissão (MALISKA, 2008). Porém, o MEV não fornece a composição química da superfície. Por isso, é comum ser acoplado ao corpo do equipamento de MEV um espectrômetro de dispersão de energia (EDS), a fim de se obter uma análise química semi-quantitativa da amostra em estudo.

3.1.2.1. Tipos de sinais

Há basicamente dois tipos de sinais emitidos pelo microscópio eletrônico de varredura: os sinais de elétrons secundários e os de elétrons retroespalhados. A diferença entre essas duas formas de sinais pode ser visualizada na FIGURA 3.5.

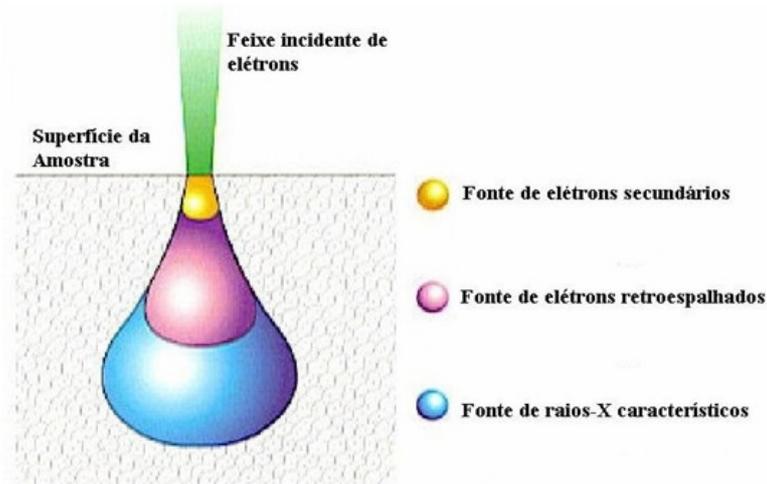


FIGURA 3.5 – Incidência de fontes diferentes.

3.1.2.1.1. Elétrons secundários

Elétrons secundários são elétrons de baixa energia emitidos pela amostra devido à passagem energética do feixe de elétrons primários. Energias típicas de elétrons secundários estão na ordem de poucos elétrons-volt. Uma convenção arbitrária dita que qualquer sinal com energia menor que 50 eV, emitido de uma amostra, pode ser considerado como um elétron secundário. Os elétrons secundários são emitidos através do volume de interação, mas devido à sua baixa energia, eles não chegam longe na amostra antes de serem recapturados. É por essa razão que os elétrons secundários são considerados um sinal sensível à superfície. A emissão de elétrons secundários ocorre através da interseção da superfície com o volume de interação. Como a densidade de fluxo do feixe de elétrons é mais elevada no local onde o feixe penetra a superfície da amostra, a concentração mais elevada de elétrons secundários, detectada pelo aparelho, é proveniente dessa região. Essa fração do sinal de elétrons secundários é o que permite a maior resolução da formação de imagens do MEV (UNIVERSIDADE ESTADUAL DO MICHIGAN, 2003).

3.1.2.1.2. Elétrons retroespalhados

O sinal de elétrons retroespalhados (ERE) resulta de uma seqüência de colisões elásticas e inelásticas, cuja mudança de direção é suficiente para ejetá-lo da amostra. Os elétrons retroespalhados produzem um sinal muito importante para a obtenção de imagens no MEV.

Os elétrons retroespalhados, por definição, possuem um valor de energia que varia entre 50 eV e o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retroespalhados com energia próxima a dos elétrons primários são aqueles que sofreram espalhamento elástico e formam a maior parte do sinal de EREs.

Como os elétrons retroespalhados de alta energia são aqueles que resultam de uma simples colisão elástica, eles são oriundos da camada mais superficial da amostra. Logo, se somente os elétrons retroespalhados de alta energia forem captados, as informações

de profundidade contidas na imagem serão poucas quando comparadas com a profundidade de penetração do feixe.

O sinal de EREs resultante das interações que ocorreram mais no interior da amostra, EREs com baixa energia, fornece uma resolução da imagem com menor resolução do que a imagem correspondente aos elétrons secundários.

Deixando de lado os parâmetros do microscópio (isto é, diâmetro do feixe, alta voltagem), a resolução também irá depender do material da amostra. Quanto maior o número atômico do material, menor o volume de interação, e conseqüentemente maior a resolução. O mecanismo de contraste mais importante dos EREs é o contraste de composição, pois o coeficiente de emissão (η) dos elétrons retroespalhados está diretamente relacionado com o número atômico (Z).

O sinal de EREs também contém informações sobre a topografia da amostra, pois o coeficiente de emissão dos elétrons retroespalhados depende do ângulo de incidência do feixe de elétrons primários com a superfície da amostra. Em alguns casos, a imagem de EREs consiste de contraste de composição e contraste topográfico. Já o contraste cristalográfico tem pouca influência na imagem de EREs (MALISKA, 2008).

3.1.3. Espectrofotometria de absorção atômica

A Espectrofotometria de Absorção Atômica é uma forma sensível para determinação quantitativa de mais 60 metais, analisando os átomos em seus estados fundamentais. As amostras e padrões no estado líquido são vaporizados em uma chama, onde os elementos apresentam uma população de átomos neutros maior que a de átomos excitados. Esses átomos são irradiados por uma linha específica do elemento em questão, proveniente de uma fonte (lâmpada de cátodo oco), medindo-se a diferença de intensidade entre as leituras do “branco”, padrões e amostras.

A emissão da luz, a partir de uma amostra, se faz por transição espontânea do elétron de um nível E_1 para um menos excitado E_0 , sendo esta uma propriedade fundamental da matéria. O retorno do(s) elétron(s) à sua órbita estável de energia mínima é

acompanhado de uma emissão de energia radiante ($E_1 - E_0$), mais precisamente sob a forma de um fóton de frequência ν , transportando uma energia $h \nu$ (FIGURA 3.6).

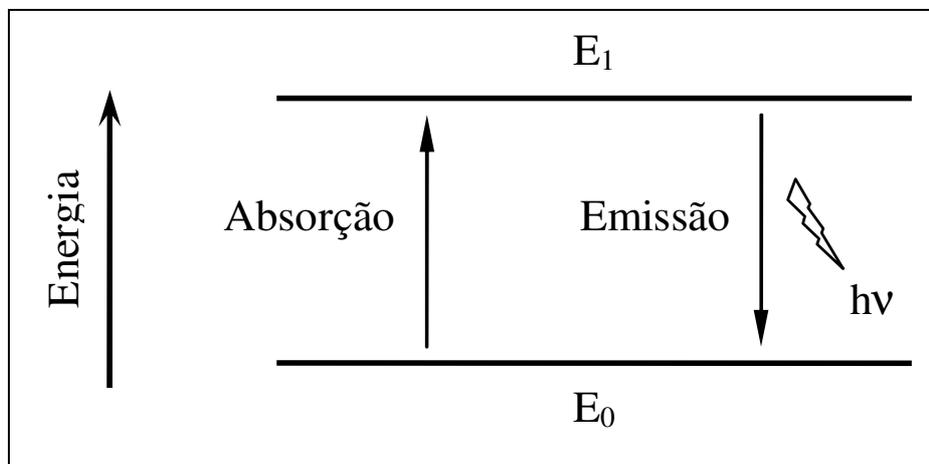


FIGURA 3.6 - Mecanismo de emissão-absorção.

Segundo a lei fundamental da Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA), estabelecida em 1860 por Kirchoff, “todos os corpos podem absorver radiações que eles próprios emitem, em condições especiais”. Na EAA, um feixe de luz com determinado comprimento de onda incide em uma chama e é absorvido por átomos em estado fundamental de um certo elemento e a energia emergente (transmitida) é detectada.

Para as radiações monocromáticas, a absorbância é diretamente proporcional ao comprimento do caminho l através do meio e à concentração c das espécies absorventes, segundo a Lei de Lambert-Beer representada na EQUAÇÃO 3.2.

$$A = -\log T = p_0/p = a l c \quad (3.2)$$

Nessa equação,

p e p_0 = potência da radiação incidente na solução com a amostra e em uma referência respectivamente;

$T = p_0/p$ = transmitância;

A = absorbância;

ℓ = caminho óptico.

c = concentração do elemento no vapor atômico;

a = constante de proporcionalidade, chamada de absortividade. A magnitude de a é dependente das unidades usadas para ℓ e c .

Sendo “ A ” proporcional a “ c ” para uma faixa de concentração de um determinado elemento absorvendo um determinado comprimento de onda, constrói-se uma curva (reta passando pela origem) utilizando-se padrões do elemento com concentrações conhecidas. Através da absorbância da amostra e da curva construída determina-se a concentração do analito.

Poucas exceções são encontradas para a generalização de que a absorbância está relacionada com o caminho óptico. Contudo, desvios entre a proporcionalidade entre a absorbância medida e a encontrada quando ℓ é constante são freqüentemente encontrados. Alguns desses desvios são fundamentais e representam limitações reais da Lei de Lambert-Beer. Outros ocorrem como consequência da maneira como as medidas de absorbância são feitas ou como resultado de mudanças químicas associadas com variações de concentração.

Para soluções com altas concentrações (usualmente maior que 0,01 molar), a Lei de Beer pode não ser bem sucedida. A distância média entre as moléculas responsáveis pela absorção diminui a ponto de cada molécula afetar a distribuição de carga de suas vizinhas. Em consequência, essa interação pode alterar a capacidade das moléculas de absorver um determinado comprimento de onda da radiação. Como a extensão da interação depende da concentração, a ocorrência desse fenômeno causa um desvio da relação linear entre absorbância e concentração.

A fonte geradora de radiação na EAA é normalmente uma lâmpada de cátodo oco, que emite apenas linhas do elemento componente de seu cátodo. A preferência pelas lâmpadas de cátodo oco deve-se, basicamente, aos seguintes fatores:

- emitem linhas espectrais bem estreitas e de intensidade estável;

- sua fabricação não apresenta problemas de ordem técnica, pois já são usadas há bastante tempo como calibradoras de comprimento de onda;
- fazem com que o sistema de monocromatização se torne mais simples, por serem lâmpadas que emitem apenas linhas do elemento componente de seu cátodo, elas fazem com que o monocromador tenha a função apenas de eliminar linhas não ressonantes do mesmo elemento, juntamente emitidas.

Um fator importante que deve ser observado em relação às lâmpadas de cátodo oco é que as mesmas possuem um tempo de vida, pois, na medida em que são utilizadas, o metal interno vai se desgastando. As mesmas também não devem ser estocadas por muito tempo sem utilização, uma vez que o gás de preenchimento é lentamente absorvido pelo metal e a utilização das lâmpadas tendem a diminuir esse efeito.

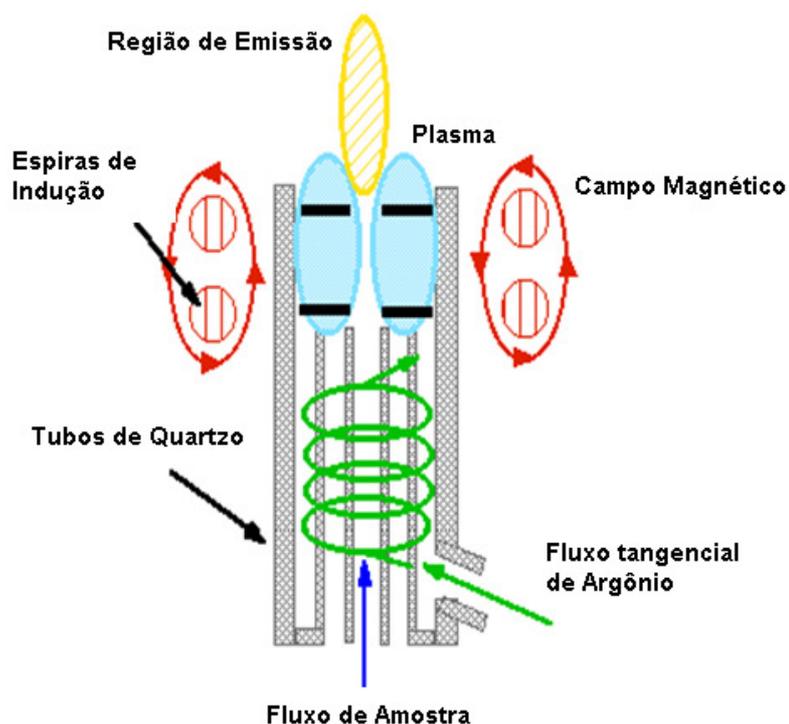
3.1.4. Espectrofotometria de emissão baseada em fontes de plasma

Plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (a concentração dos íons são tais que a carga total aproxima-se de zero). Em um plasma de argônio, freqüentemente utilizado para análises por emissão, os íons de argônio e elétrons são as principais espécies condutoras, embora os cátions da amostra estejam também presentes em menor quantidade. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentem o plasma indefinidamente. São encontradas temperaturas superiores a 10.000K (EWING, 1972).

Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados:

- plasma de argônio indutivamente acoplado – *Inductively Coupled Argon Plasma* ICP;
- plasma de argônio de corrente contínua – *Direct Current Argon Plasma* – DCP
- plasma de argônio induzido por microondas – *Microwave-Induced Argon Plasma* MIP.

Os dois primeiros, o plasma indutivamente acoplado, ICP, e o plasma de corrente contínua são muito importantes dadas as suas utilizações em análise elementar (SKOOG *et al.*, 2002). Na



.7, é mostrado um esquema de uma fonte de plasma indutivamente acoplado.

FIGURA 3.7. - Desenho esquemático de uma fonte ICP ou tocha.

3.1.4.1. Vantagens e desvantagens da espectrometria de emissão por plasma

A espectrometria de emissão oferece muitas vantagens quando comparadas com a de chama, entre elas podem-se citar:

- baixa interferência entre elementos, que é consequência direta de suas altas temperaturas;
- fornece bons espectros de emissão para a maioria dos elementos em um único conjunto de excitação;

- permite a determinação de baixas concentrações de elementos que tendem a formar compostos refratários como óxidos de boro, fósforo, tungstênio, urânio, zircônio e nióbio;
- permite a determinação de não-metais tais como cloro, bromo, iodo e enxofre.

Como desvantagem em relação à técnica de absorção atômica, pode-se citar o custo dos espectrômetros de emissão por plasma, que requerem equipamentos ópticos de alta resolução.

3.1.5. Área superficial por adsorção e dessorção gasosa (Método BET)

Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante. A quantidade de gás adsorvida pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies.

O processo de adsorção pode ser classificado como um processo físico ou químico, dependendo do tipo de força envolvido. A adsorção física, também denominada adsorção de van der Waals, é causada por forças de interação entre as moléculas. Esse processo pode ser comparado com a condensação de vapor para formação de um líquido, que só é importante a temperaturas abaixo da temperatura crítica do gás. A adsorção química ou quimissorção envolve interações específicas entre o adsorvente e o adsorvato com energia quase tão alta quanto a de formação de ligações químicas (GOMES TEIXEIRA & GOMES, 2001).

Outro fator importante é que a adsorção pode ainda ser considerada associativa, se a molécula adsorve na superfície sem se decompor. Por outro lado, se ocorre fragmentação da molécula adsorvida, então, o processo é dissociativo (BATISTA, 2007).

As isotermas possuem formato específico em função do tipo de material, sendo, basicamente, variações de seis tipos principais (FIGURA 3.8). Os cinco primeiros tipos foram primeiramente sugeridos por Brunauer em 1938, sendo o sexto tipo proposto mais tarde (BATISTA, 2007).

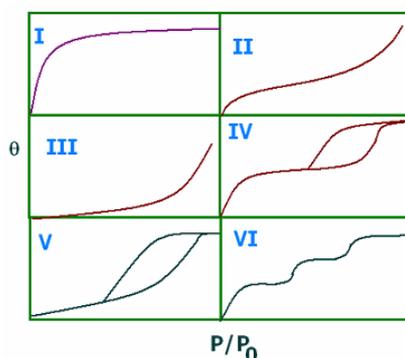


FIGURA 3.8 - Tipos de isotermas: (I) isoterma do tipo Langmuir; (II) isoterma tipo BET; (III) isoterma rara e ocorre com adsorção de água em polietileno; (IV) indicativa da presença de poros; (V) ocorre raramente; (VI) obtida na adsorção de gases nobres em sólido uniformes.

Nas isotermas dos tipos IV e V, são observados dois ramos distintos. O inferior mostra a quantidade de gás adsorvido com o aumento da pressão relativa, enquanto que o ramo superior representa a quantidade de gás desorvido no processo inverso. Esses dois tipos de isotermas são característicos de sólidos mesoporosos (diâmetro entre 20 e 500 Å) e macroporosos (diâmetro maior que 500 Å), em que o processo de evaporação é diferente do processo de condensação. Quando a condensação se dá dentro dos poros, onde as forças de atração são maiores devido à proximidade entre as moléculas, esta pode ocorrer a pressões menores do que em sólidos não porosos. A evaporação, porém, é dificultada pelo formato do poro. Os diferentes caminhos caracterizam uma histerese

entre os processos de adsorção e dessorção. A isoterma do tipo IV nada mais é do que a isoterma do tipo II com o fenômeno de histerese, que será mais pronunciado quanto maior for a dispersão de tamanhos de poro. A ausência de histerese não significa a ausência de porosidade, já que alguns formatos de poro podem levar a processos iguais de adsorção e dessorção (GOMES TEIXEIRA & GOMES, 2001).

Para sólidos microporosos (diâmetro menor que 20 Å), a isoterma do tipo I mostra um ramo quase vertical na primeira região da curva. Isto se deve à grande facilidade de adsorção em poros com diâmetros menores que 20 Å. Após o preenchimento dos microporos, que acontece em ordem crescente de tamanho, praticamente não há outras regiões onde a adsorção seja significativa. A curva, portanto, mostra uma região quase constante que volta a crescer quando o fenômeno de condensação começa a ocorrer.

A isoterma do tipo II, originada a partir da adsorção em um sólido não poroso, mostra um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida para valores baixos de pressão relativa, que se torna mais lento para valores intermediários de P/P_0 . Esse comportamento se deve à forte interação das primeiras moléculas de gás com os sítios mais ativos do sólido. Após o preenchimento desses sítios, o gás passa a interagir com os de mais baixa energia. Isso é visualizado pela menor inclinação da região central da isoterma. Na região final da curva ocorre um aumento rápido da quantidade de gás adsorvida em função da pressão relativa. Isso se deve ao início da formação de camadas múltiplas e posterior condensação. Informações sobre a área do sólido são extraídas a partir da primeira região da curva, ou seja, da região onde se tem a formação de uma monocamada (GOMES TEIXEIRA & GOMES, 2001).

4. LIXIVIAÇÃO

Lixiviação é o processo de extração de um ou mais constituintes solúveis de um sólido por meio de um solvente líquido (HABASHI, 1993). Trata-se de uma operação largamente utilizada no setor minero-metalúrgico, a fim de se alcançar qualquer um dos seguintes propósitos principais:

- abertura de minérios, concentrados ou produtos metalúrgicos, visando à solubilização de metais de interesse;
- solubilização de elementos de baixo valor (ganga) presentes em minérios, a fim de se concentrar e purificar os minerais de interesse no minério inicial (beneficiamento químico de minérios).

O fluxo de sólidos lixiviados, acompanhado de líquidos, é conhecido como “underflow” ou fluxo descendente; no campo da hidrometalurgia prática, é denominado lama. O fluxo de líquido contendo o soluto lixiviado é o “overflow”; como esse fluxo é normalmente o produto do processo de lixiviação, este recebe vários nomes opcionais: solução, licor ou lixiviado.

A escolha do solvente, ou agente lixiviante, depende de fatores como:

- solubilidade - o constituinte sólido de interesse deve se dissolver rapidamente e em grande quantidade no agente lixiviante escolhido.
- seletividade - às vezes, escolhe-se um agente lixiviante mais seletivo, que possibilita a dissolução específica do constituinte de interesse, minimizando operações posteriores de purificação da solução resultante da lixiviação.
- viscosidade - soluções de baixa viscosidade melhoram a transferência de massa, diminuindo a camada limite entre a partícula e a solução. Essas soluções penetram mais rapidamente nos interstícios entre partículas sólidas e dentro dos poros de sólidos.
- custo, corrosividade, inflamabilidade e toxicidade - devem ser mínimos.

De acordo com os critérios acima, a água é o agente lixiviante ideal, mas a sua ação é limitada a poucos minerais. Os agentes lixiviantes comumente utilizados incluem ácidos, bases e soluções salinas.

4.1. Principais Parâmetros nos Processos de Lixiviação

Dentre os vários parâmetros importantes para os sistemas de lixiviação, destacam-se os mais freqüentemente estudados:

- *Temperatura* - de uma forma geral, temperaturas mais elevadas propiciam maiores percentuais de extração dos constituintes de interesse. Segundo a equação de Arrhenius (EQUAÇÃO (4.1)), observa-se que a velocidade das reações químicas aumenta com o aumento da temperatura, elevando, portanto, a velocidade de extração quando ocorre solubilização por reação química. Além disso, maiores temperaturas acarretam a diminuição da viscosidade para a maioria dos solventes comumente utilizados, facilitando a difusão deles em poros e interstícios.

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4.1)$$

- *Concentração do agente lixiviante* - a princípio, deve ser elevada o suficiente para garantir a solubilização da maior quantidade possível do mineral de interesse; no entanto, quando se empregam soluções de ácido sulfúrico (H_2SO_4) como agente lixiviante é preciso tomar cuidado com concentrações muito elevadas; o ácido sulfúrico envolve os seguintes equilíbrios de dissociação: $H_2SO_4 \Leftrightarrow H^+ + HSO_4^-$ e $HSO_4^- \Leftrightarrow H^+ + SO_4^{2-}$; pelo Princípio de Le Chatelier, percebe-se claramente que uma redução de pH (aumento da acidez) favorece a espécie completamente protonada (o H_2SO_4). Dependendo do minério, essa mudança de espécie presente pode mudar o mecanismo de reação, acelerando ou retardando, a lixiviação.
- *Tamanho da partícula* - a velocidade de extração é função direta do grau de liberação dos elementos de interesse; partículas menores implicam maior área

superficial total disponível, favorecendo a solubilização desses; operações de cominuição, tais como a britagem e a moagem, representam custos elevados (alto gasto de energia), necessitando, portanto, de se investigar qual o tamanho de partícula capaz de garantir uma extração econômica e eficiente em um tempo de processo aceitável. Uma cominuição excessiva, além de resultar em desperdício de energia, reduz a eficiência de separadores sólido-líquido, como sedimentadores e filtros.

- *Porosidade* - sólidos porosos podem facilitar a chegada do agente lixiviante até o constituinte a ser solubilizado, dependendo da distribuição de tamanho desses poros e do tamanho desses em relação à partícula.
- *Velocidade de agitação* - quando a lixiviação ocorre em vasos sob agitação, mantendo os sólidos em uma suspensão, denominada polpa, o aumento da velocidade de agitação diminui a espessura da camada limite que envolve as partículas sólidas, diminuindo a resistência à difusão do soluto para o seio da solução e, conseqüentemente, favorecendo a extração.

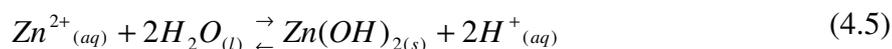
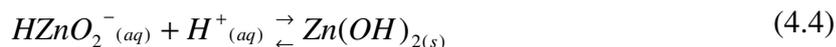
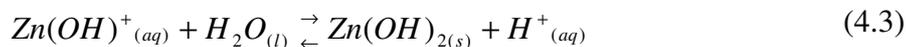
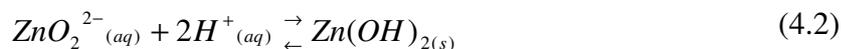
4.2. Diagramas

Os principais diagramas que auxiliam o estudo do processo de lixiviação estão relacionados a seguir.

4.2.1. Diagrama de precipitação para o zinco

Os diagramas de precipitação são bastante úteis em processos hidrometalúrgicos. Neles pode-se acompanhar o aparecimento de espécies insolúveis em função do pH do meio.

A fim de se construir o diagrama de precipitação para o zinco, a 25°C, é importante saber que os seguintes equilíbrios químicos estão relacionados ao metal em questão:



Os dados termodinâmicos relativos às espécies presentes nesses equilíbrios encontram-se compilados na TABELA 4.1.

TABELA 4.1 – Energia livre de Gibbs de formação ($\Delta_f G^\circ$) para diversas espécies contendo zinco.

Espécie	$\Delta_f G^\circ$ (kcal/mol) a 25°C
$\text{Zn}^{2+}{}_{(aq)}$	-35,184
$\text{ZnO}_2^{2-}{}_{(aq)}$	-93,030
$\text{Zn(OH)}^+{}_{(aq)}$	-78,700
$\text{HZnO}_2^-{}_{(aq)}$	-110,900
$\text{Zn(OH)}_{2(s)}$	-133,630
$\text{H}^+{}_{(aq)}$	0,000
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	-56,690

Fonte: PERRY, 1997.

Para cada uma das equações acima, a constante de equilíbrio K pode ser obtida por meio da seguinte equação:

$$\ln K = \frac{-\Delta_r G^\circ}{RT} = -\frac{\left(\sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ\right)_{\text{produtos}} - \left(\sum_i \nu_i \Delta_f G_i^\circ\right)_{\text{reagentes}}}{RT} \quad (4.6)$$

Nessa equação, $\Delta_r G^\circ$ é a energia livre de Gibbs de reação, ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i , T é a temperatura e R é a constante universal dos gases.

Assim, para o equilíbrio representado pela EQUAÇÃO (4.2), tem-se que:

$$\Delta_r G_1^\circ = -133,63 - (-93,03) - 2(0) = -40,6 \text{ kcal/mol} \quad (4.7)$$

$$K_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_1^\circ}{RT}\right) = \exp\left[\frac{-(-40600 \text{ cal/mol})}{(1,987 \text{ cal/(mol} \cdot \text{K)})(298,15 \text{ K})}\right] = 6,0475 \cdot 10^{29} \quad (4.8)$$

Mas:

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{1}{[\text{ZnO}_2^{2-}][\text{H}^+]^2} \Leftrightarrow \log K_1 = -\log[\text{ZnO}_2^{2-}] - 2\log[\text{H}^+] \\ &\Leftrightarrow \log[\text{ZnO}_2^{2-}] = -\log K_1 + 2pH \end{aligned} \quad (4.9)$$

Portanto:

$$\log[\text{ZnO}_2^{2-}] = -29,7816 - pH \quad (4.10)$$

Procedendo da mesma forma para os equilíbrios representados pelas EQUAÇÕES (4.3) a (4.5), tem-se que:

$$\log[\text{Zn}(\text{OH})^+] = 1,2910 - \text{pH} \quad (4.11)$$

$$\log[\text{HZnO}_2^-] = -16,6733 + \text{pH} \quad (4.12)$$

$$\log[\text{Zn}^{2+}] = 10,9546 - 2\text{pH} \quad (4.13)$$

A concentração total de espécies em solução é dada por:

$$\log[\text{Zn}_{\text{total}}] = \log\left([\text{ZnO}_2^{2-}] + [\text{Zn}(\text{OH})^+] + [\text{HZnO}_2^-] + [\text{Zn}^{2+}]\right) \quad (4.14)$$

As EQUAÇÕES (4.10) a (4.13) estão representadas graficamente na FIGURA 4.1. Note que, no eixo das abscissas, tem-se o pH, ao passo que, no eixo das ordenadas, tem-se o logaritmo das concentrações ($\log(C)$). A curva cheia, obtida a partir da EQUAÇÃO (4.14), é a curva de precipitação do zinco. Qualquer sistema situado acima dessa curva conterá zinco precipitado ($\text{Zn}(\text{OH})_{2(s)}$). Pelo diagrama, pode-se perceber, por exemplo, que um sistema com concentração total de zinco igual a $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L ($\log(C) = -5$) e pH igual a 1,0 não contém zinco na forma precipitada; no entanto, quando o pH é elevado até 8,0 começa a haver a precipitação do zinco; o zinco precipitado pode ser solubilizado novamente ao se elevar o pH do meio a valores superiores a 11,7.

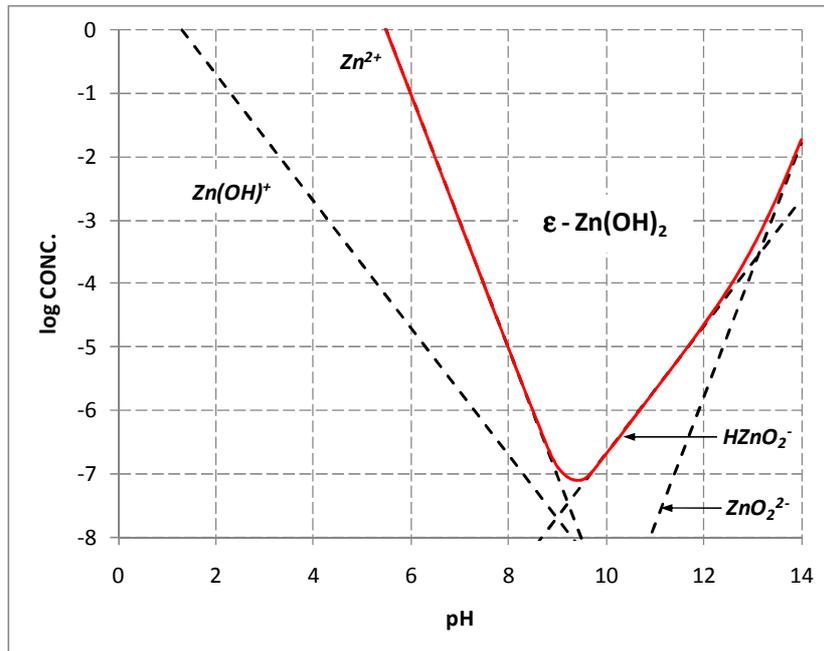
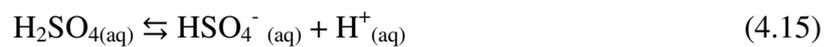


FIGURA 4.1 – Diagrama de precipitação para o zinco a 25°C (fase considerada ϵ - $Zn(OH)_2$).

4.2.2. Diagrama pC x pH

Um importante fator no estudo da lixiviação é a forma em que o agente lixiviante encontra-se no sistema. Para entender o mecanismo e a cinética do processo faz-se necessário conhecer as espécies predominantes no sistema. O ácido sulfúrico em solução pode apresentar-se sob a forma de três espécies de acordo com o pH da solução, como mostrado nas equações de ionização a seguir:



Procedimentos gráficos para sistemas ácido-base consistem em representar as equações de equilíbrio e balanço de massa em gráficos pC ($-\log$ da concentração) versus pH . Esses gráficos possibilitam a determinação do valor de pH que satisfaz ao balanço de carga assim como a determinação das concentrações de todas as espécies nessa condição de pH .

Para a construção do diagrama, considera-se o seguinte sistema de equações:

- Equilíbrio

$$K_{a1} = \frac{[HSO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_2SO_4]} \quad (4.17)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_4^-]} \quad (4.18)$$

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \quad (4.19)$$

- Balanço de Massa

$$C_{T,SO_4} = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (4.20)$$

- Balanço de carga ou condição do próton

$$[H^+] = [HSO_4^-] + 2 \cdot [SO_4^{2-}] + [OH^-] \quad (4.21)$$

A primeira equação a ser utilizada para a construção do diagrama é o balanço de massa (EQUAÇÃO (4.20)). Essa equação, por ser independente do valor de pH , apresenta-se como uma linha reta em $pC = C_{T(SO_4)}$.

A segunda equação a ser representada no diagrama é a expressão de K_w (EQUAÇÃO (4.19)) na forma logarítmica:

$$\log(K_w) = \log[H^+] + \log[OH^-] \xrightarrow{\text{multiplicando por } -1} \underbrace{-\log(K_w) = -\log[H^+] - \log[OH^-]}_{pK_w = pH + pOH = 14}$$

$$pOH = 14 - pH \quad (4.22)$$

A expressão $pOH = 14 - pH$ é a equação de uma reta, cuja inclinação é -1. A expressão $pC_H = pH$ é, também, uma equação de uma reta, cuja inclinação é 1.

Uma vez representadas no diagrama as equações para K_w , devem ser representadas as linhas para $[H_2SO_4]$, $[HSO_4^-]$ e $[SO_4^{2-}]$. Para grafar essas quantidades no diagrama pC versus pH , é necessário relacioná-las com o pH e as constantes ácidas. Dessa forma, tem-se:

$$C_{T,SO_4} = [H_2SO_4] \cdot \left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2} \right) \quad (4.23)$$

Isolando-se $[H_2SO_4]$, tem-se:

$$[H_2SO_4] = C_{T,SO_4} \cdot \left(\frac{1}{\left(1 + \frac{K_{a1}}{[H^+]} + \frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[H^+]^2} \right)} \right) \quad (4.24)$$

Para traçar a linha para $[H_2SO_4]$ no diagrama, deve-se avaliar a EQUAÇÃO (4.24) em diversas faixas de pH .

1^a) $[H^+] \gg K_{a1} \gg K_{a2}$, ou $pH < pK_{a1} < pK_{a2}$,

$$1 > \frac{K_{a1}}{[H^+]} > \frac{K_{a1}K_{a2}}{[H^+]^2} \quad (4.25)$$

Dessa forma, a EQUAÇÃO (4.24) torna-se:

$$C_{T,SO_4} = [H_2SO_4] \Rightarrow pC_{T,SO_4} = p[H_2SO_4] \quad (4.26)$$

2^a) $K_{a1} > [H^+] > K_{a2}$ ou $pK_{a1} < pH < pK_{a2}$

A EQUAÇÃO (4.24) se transforma em:

$$[H_2SO_4] = C_{T,SO_4} \cdot \left(\frac{[H^+]}{K_{a1}} \right) \Rightarrow \log([H_2SO_4]) = \log(C_{T,SO_4}) + \log([H^+]) - \log(K_{a1}) \quad (4.27)$$

$$p[H_2SO_4] = pC_{T,SO_4} + p[H^+] - pK_{a1} \quad (4.28)$$

A EQUAÇÃO (4.28) representa uma reta com inclinação +1. Nessa reta, entre $pH = -3$ (pK_{a1}) e $pH = 2$ (pK_{a2}), quando $pH = pK_{a1}$, $p[H_2SO_4] = pC_{T,SO_4}$. Novamente, a região na vizinhança dos pontos pK_{a1} e pK_{a2} serão analisados posteriormente para futuras correções.

3^a) $K_{a,1} \gg K_{a,2} \gg [H^+]$ ou $pK_{a,1} < pK_{a,2} < pH$

A EQUAÇÃO (4.24) se transforma em:

$$[H_2SO_4] = C_{T,SO_4} \cdot \left(\frac{[H^+]^2}{K_{a1} \cdot K_{a2}} \right)$$

$$\Rightarrow \log([H_2SO_4]) = \log(C_{T,SO_4}) + 2\log([H^+]) - \log(K_{a1}) - \log(K_{a2}) \quad (4.29)$$

$$p[H_2SO_4] = pC_{T,SO_4} + 2 \cdot p[H^+] - pK_{a1} - pK_{a2} \quad (4.30)$$

A EQUAÇÃO (4.30) representa uma reta com inclinação +2 na região de $pH > pK_{a,2}$, quando $pH = pK_{a,2}$, $p[H_2A] = pC_{T,SO_4} + pK_{a,2} - pK_{a,1}$.

Para completar a curva para $[H_2SO_4]$ em função do pH , deve-se determinar seu comportamento na região próxima aos valores de pK_{a1} e pK_{a2} . A partir da equação da primeira ionização do ácido (EQUAÇÃO (4.15)), pode-se mostrar que quando $pH = pK_{a1}$, $[H^+] = K_{a1}$ e $[HSO_4^-] = [H_2SO_4]$. Uma vez que, na região de $pH = pK_{a1}$, $[SO_4^{2-}]$ é desprezível, pode-se escrever:

$$[H_2SO_4] = \frac{C_{T,SO_4}}{2} \Rightarrow p[H_2SO_4] = pC_{T,SO_4} + 0,3 \quad (4.31)$$

Logo, na região de $\text{pH} = \text{p}K_{a,1}$, $\text{p}[\text{H}_2\text{SO}_4]$ é representado por um ponto localizado a 0,3 unidades logarítmicas abaixo da interseção das linhas 1 e 2 (FIGURA 4.2).

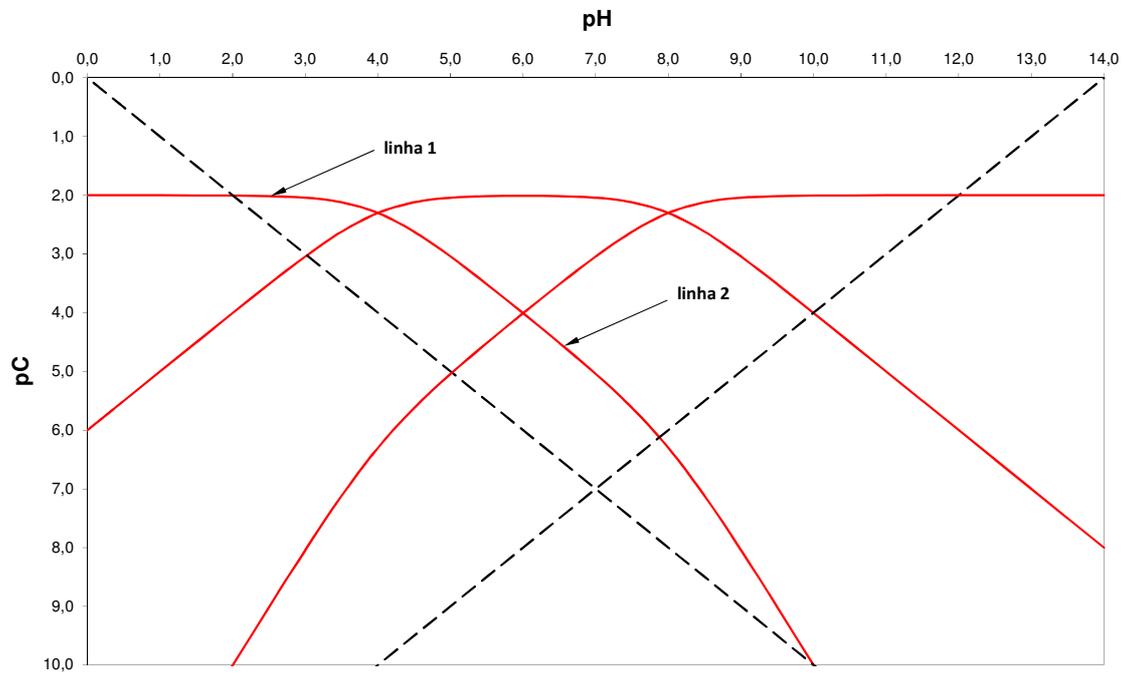


FIGURA 4.2 - Esboço do diagrama $\text{pC} \times \text{pH}$ para um ácido diprótico.

Quando $[\text{H}^+] = K_{a,2} = 10^{-2}$, pode-se determinar o valor de $\text{p}[\text{H}_2\text{SO}_4]$, resolvendo a EQUAÇÃO (4.24) analiticamente.

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = C_{T,\text{SO}_4} \cdot \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{K_{a1}}{[\text{H}^+]} \right) + \left(\frac{K_{a1} \cdot K_{a2}}{[\text{H}^+]^2} \right)} \right) \quad (4.32)$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = C_{T,\text{SO}_4} \cdot \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{10^{-4}}{10^{-8}} \right) + \left(\frac{10^{-4} \cdot 10^{-8}}{(10^{-8})^2} \right)} \right) \quad (4.33)$$

$$[H_2SO_4] = C_{T,SO_4} \cdot \left(\frac{1}{2 \cdot 10^{-4}}\right) \Rightarrow \log[H_2SO_4] = \log(C_{T,SO_4}) + \log\left(\frac{1}{2 \cdot 10^{-4}}\right) \quad (4.34)$$

Então, no ponto $pH = pK_{a,2}$, $p[H_2SO_4]$ é grafado em um ponto com 0,3 unidades logarítmicas abaixo da interseção das linhas 2 e 3 (FIGURA 4.2).

As posições das linhas de $[HSO_4^-]$ e $[SO_4^{2-}]$ podem ser determinadas de forma similar, fazendo aproximações nas equações que foram desenvolvidas a partir das expressões de equilíbrio e de balanço de massa.

Ao término do estudo das concentrações das três espécies possíveis para o ácido sulfúrico, tem-se como resultado o gráfico representado pela FIGURA 4.3.

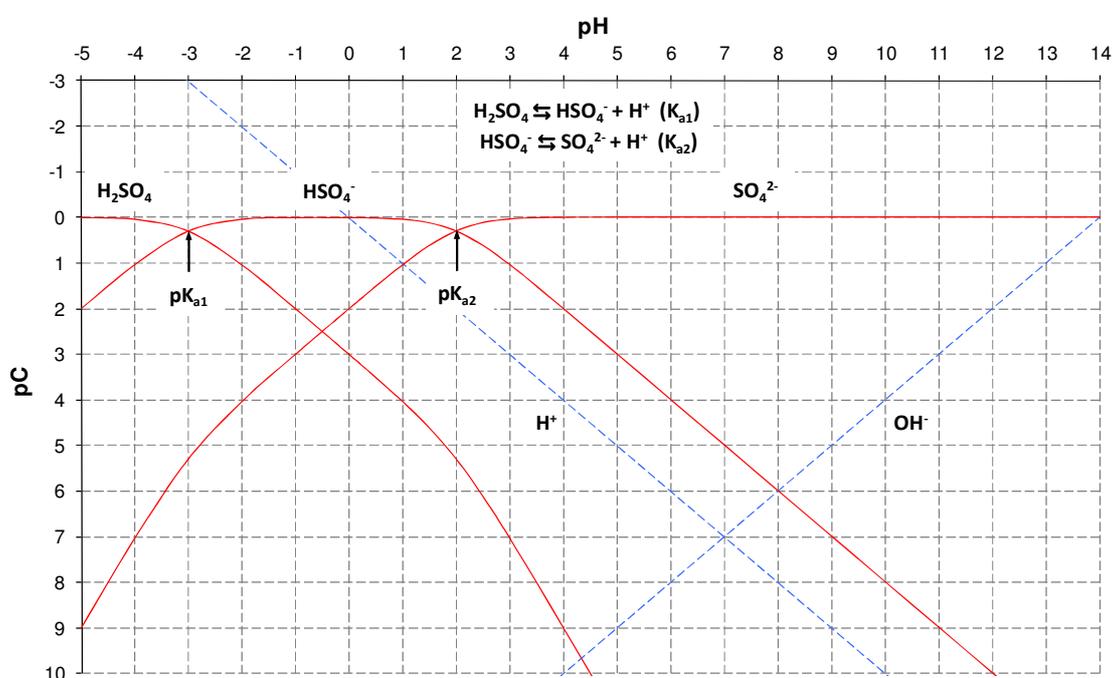


FIGURA 4.3 - Diagrama pC x pH para o ácido sulfúrico a 25°C, C=1 mol/L.

Para simplificar o trabalho, pode-se utilizar o conceito de fração de ionização ou fator α . Representações gráficas dos valores α em função do pH (diagramas de distribuição) são úteis nas soluções gráficas de problemas de equilíbrio. A maior vantagem da fração de ionização, além da simplicidade de suas expressões, é a sua independência da concentração analítica. Por essa razão, a multiplicação da concentração analítica pela

fração de ionização apropriada, em um dado valor de pH, fornecerá diretamente a concentração das espécies naquele pH.

A fração de ionização pode ser determinada a partir do balanço de massa e das equações de equilíbrio.

$$K_{a1} = \frac{[HSO_4^-] \cdot [H^+]}{[H_2SO_4]} \quad (4.35)$$

$$K_{a2} = \frac{[SO_4^{2-}] \cdot [H^+]}{[HSO_4^-]} \quad (4.36)$$

$$C_{T,SO_4} = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] \quad (4.37)$$

Como a influência da força iônica foi desprezada, ou seja, K_{a1} e K_{a2} foram escritos em função da concentração e não em função de suas atividades, no caso do efeito da força iônica ser relevante, K_{a1} e K_{a2} devem ser escritos em termos de ${}^cK_{a1}$ e ${}^cK_{a2}$.

Assim:

$$C_{K_{a1}} = \frac{[H^+] \cdot [HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} = K_{a1} \cdot \left(\frac{\gamma_{H_2SO_4}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{HSO_4^-}} \right) \quad (4.38)$$

$$C_{K_{a2}} = \frac{[H^+] \cdot [SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = K_{a2} \cdot \left(\frac{\gamma_{HSO_4^-}}{\gamma_{H^+} \cdot \gamma_{SO_4^{2-}}} \right) \quad (4.39)$$

Combinando-se o balanço de massa e as equações de equilíbrio, tem-se:

$$\alpha_0 = \frac{[H^+]}{E} = \frac{[H_2SO_4]}{C_{T,SO_4}} \quad (4.40)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H^+] \cdot C_{K_{a1}}}{E} = \frac{[HSO_4^-]}{C_{T,SO_4}} \quad (4.41)$$

$$\alpha_2 = \frac{[H^+] \cdot C_{K_{a2}}}{E} = \frac{[SO_4^{-2}]}{C_{T,SO_4}} \quad (4.42)$$

em que $E = [H^+]^2 + [H^+] \cdot C_{K_{a1}} + C_{K_{a1}} \cdot C_{K_{a2}}$.

Quando os efeitos de força iônica forem desprezíveis, $C_{K_{a1}} = K_{a1}$ e $C_{K_{a2}} = K_{a2}$. O diagrama de distribuição para o H_2SO_4 está apresentado na FIGURA 4.4.

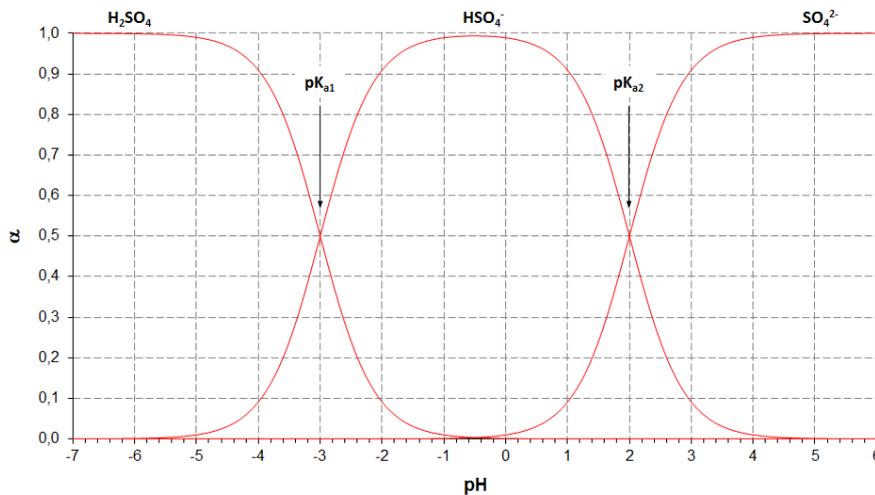


FIGURA 4.4 – Diagrama de distribuição para o ácido sulfúrico a 25°C.

4.3. Lixiviação de Silicatos de Zinco

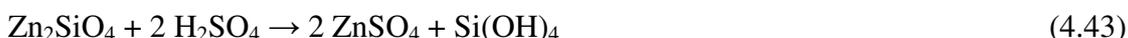
A extração de zinco pode ser realizada tanto por via pirometalúrgica quanto por via hidrometalúrgica. A lixiviação é a primeira etapa da rota hidrometalúrgica e o seu estudo cinético se faz importante a fim de se garantir uma extração econômica do metal (ABDEL-AAL, 2000; ESPIARI *et al.*, 2006).

Nos últimos anos, a rota hidrometalúrgica de obtenção de zinco tem se tornado mais atrativa em relação à pirometalúrgica, em virtude da diminuição das reservas de sulfeto

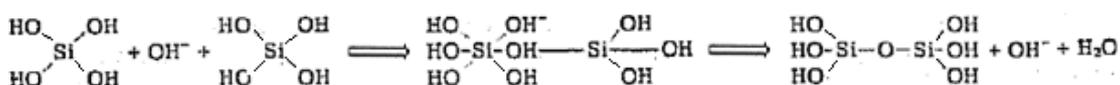
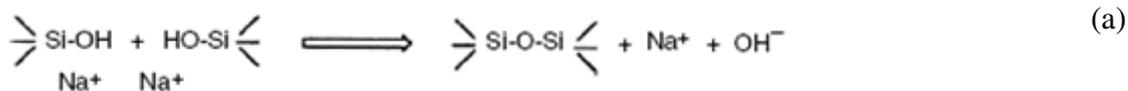
de zinco (ZnS) e também em função das restrições ambientais impostas sobre a emissão de compostos gasosos de enxofre oriundos da ustulação (ABDEL-AAL, 2000).

Os avanços recentes em lixiviação ácida e em técnicas de extração por solvente de concentrados de silicato de zinco despertaram grande interesse comercial pelos minérios contendo silicatos de zinco (SOUZA *et al.*, 2007).

A lixiviação direta de silicatos de zinco, utilizando solução diluída de ácido sulfúrico como agente lixiviante, é representada pelas seguintes equações químicas para a willemita e para a hemimorfita, respectivamente (ABDEL-AAL, 2000; SOUZA *et al.*, 2007):



Nessas reações, há a formação de $\text{Si}(\text{OH})_4$, ácido monossilícico, e de $\text{Si}_2\text{O}(\text{OH})_6$, espécies que podem sofrer polimerização e formar sílica coloidal. Dependendo de fatores como pH, temperatura, impurezas, concentração e força iônica, as partículas de sílica coloidal podem ou não ser estáveis. As partículas instáveis podem se agregar dando origem a um gel (sílica-gel), que não pode ser filtrado em condições industriais convencionais. Isso constitui um entrave ao processo de extração do zinco, visto que o gel quase sempre retém grande parte do sulfato de zinco resultante da lixiviação. Por isso, esforços têm sido realizados a fim de se precipitar a sílica sem a formação do gel (MATTHEW *et al.*, 1977). O $\text{Si}(\text{OH})_4$ (aq) possui estrutura tetraédrica e se polimeriza por desidratação segundo as reações de condensação mostradas na FIGURA 4.5.



(a)

FIGURA 4.5 – Reações de polimerização da sílica: (a) normal; (b) catalisada pela hidroxila.

A primeira demonstra que é consumido H^+ do sistema e a segunda que a hidroxila é catalisadora da reação (MATHEW *et al.*, 1977; BERGNA & ROBERTS, 2006). Além disso, sabe-se que o fluoreto, F^- , também é catalisador dessa reação. A polimerização produz colóides de dimensões entre 0,001 a 0,1 μm . Essas partículas podem ficar separadas individualmente ou formar agregados, como *clusters* de pequenas partículas, com espaços abertos. Essas formações podem ser estáveis ou não e dependem fortemente dos fatores do meio como pH, temperatura, impurezas, concentração e força iônica. Estruturas instáveis formam agregados com estrutura aberta, tipo gel, ou podem formar agregados de partículas compactas precipitáveis (MATHEW *et al.*, 1977)

Uma importante característica dos colóides é a elevada razão da área da superfície de contato pelo seu volume. Se as partículas estão dispersas no solvente formando um sistema estável, heterogêneo e não precipitável esse sistema é conceituado como sol. Estabilidade coloidal significa que as partículas não se aglomeram e nem se precipitam. Quando o sol torna-se instável, forma-se um gel ou um precipitado. Gel é a definição do aglomerado com uma estrutura contínua, tridimensional, aberta e de difícil precipitação e filtração. Um precipitado pode ser formado por floculação ou coagulação. Na FIGURA 4.6, é mostrada a aglomeração do sol em gel e em precipitado (BERGNA & ROBERTS, 2006).

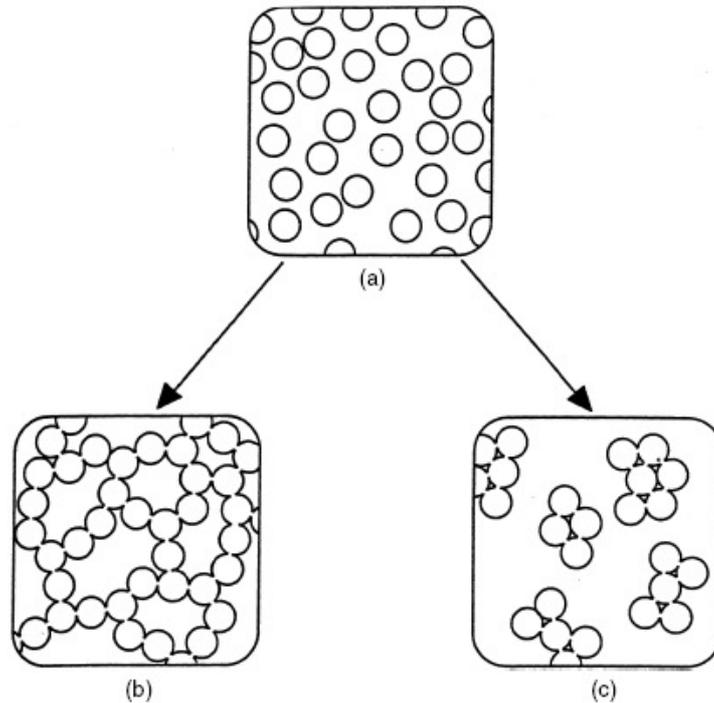


FIGURA 4.6 – Sílica-gel *versus* precipitado compacto: (a) sol, (b) gel e (c) flocos.

Segundo ILER (1979), o gel é a união ramificada de cadeias que preenchem todo o volume do sol, que, em nível macroscópico, não altera a concentração da sílica no meio, tornando o sistema viscoso até a sua solidificação, retendo grande quantidade de líquido da solução por forças capilares. Segundo o mesmo autor, um coágulo é a união compacta das partículas formando um sedimento denso e o floco é a união provocada por agentes flocculantes que ligam as partículas. Em soluções concentradas de sílica, é possível distinguir o gel, que é rígido, mas não um coágulo de um floco.

A solubilidade de sílica amorfa de 1-2 nm varia entre 300-400 mg/L e cai rapidamente com o aumento do aglomerado. As diferenças de solubilidade entre estruturas maiores do que 12 nm são insignificantes. Se a concentração é alta e a temperatura é mantida baixa, as partículas não crescem e se aglomeram formando um gel. Se a concentração é baixa e é fornecido calor, as partículas aumentam de tamanho e a população de colóides é reduzida. Portanto, grandes colóides são núcleos de deposição. Entretanto, caso esses estejam em baixas concentrações, novos pequenos núcleos se formam. Esses mecanismos estão representados na FIGURA 4.7 (BERGNA & ROBERTS, 2006).

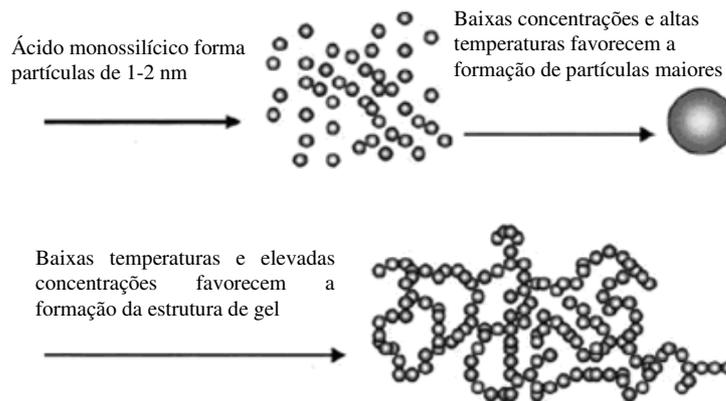


FIGURA 4.7 – Mecanismos esquemáticos de formação dos colóides.

O pH e a força iônica afetam a estabilidade coloidal. Para pH acima de 10,5, ocorre a ressolubilização por despolimerização. Quanto maior a força iônica, maior é o pH da estabilidade mínima. Na FIGURA 4.8, é mostrado um gráfico qualitativo desses efeitos. Apesar de a hidroxila catalisar a reação, o aumento da estabilidade em pH básico é explicado pela carga negativa dos colóides, que cria um campo de repulsão elétrica entre eles (BERGNA & ROBERTS, 2006).

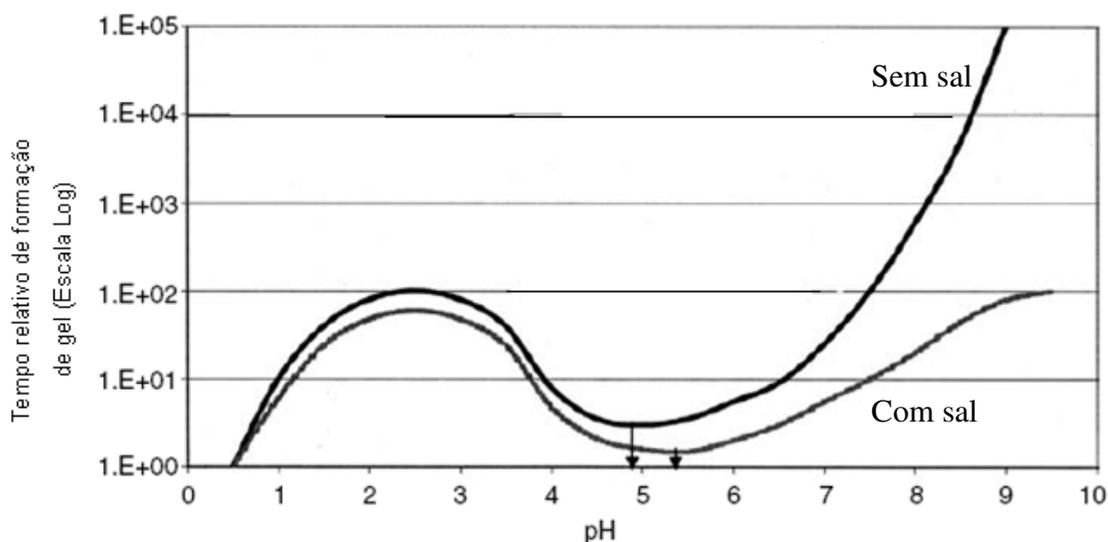


FIGURA 4.8 – Representação qualitativa do tempo de estabilidade da solução de sílica coloidal.

Fonte: ILER (1979).

No processo hidrometalúrgico de produção de zinco, recircula-se a solução exaurida da etapa de eletrólise. Dessa forma, a lixiviação do minério deve evitar ou minimizar as concentrações de sílica para que não haja acúmulo de substâncias polimerizáveis. A formação do gel afeta a viscosidade da solução na etapa de lixiviação, provocando a diminuição da extração e a eficiência dos sedimentadores. Após a lixiviação, a solução de sulfato de zinco é separada da sílica dissolvida por sedimentação e/ou por filtração. O grande problema é minimizar a formação da estrutura de gel durante essa etapa.

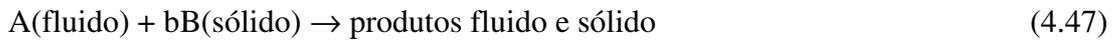
4.4. Modelos Cinéticos para Reações entre Fluido e Partícula

Para modelagem dos dados cinéticos, são apresentados os modelos avaliados e seus conceitos.

4.4.1. Modelo para partículas não-porosas

O estudo cinético da lixiviação de minérios contendo zinco é de grande importância pois, juntamente com a otimização das variáveis operacionais, garante uma extração mais econômica do metal (ABDEL-AAL, 2000, ESPIARI *et al.*, 2006). Nesse sentido, faz-se necessária a escolha de um modelo capaz de representar o progresso da reação. Para tanto, deve-se ter em mente que o bom modelo em engenharia é aquele que, além de representar bem o processo real, pode ser tratado sem muita complexidade matemática (LEVENSPIEL, 1983).

As reações heterogêneas entre fluido e partícula podem ser genericamente representadas da seguinte forma:



Para reações de partículas não-porosas envolvidas pelo fluido, um modelo ideal simples a ser considerado é o Modelo do Núcleo em Diminuição. Nesse modelo, representado na FIGURA 4.9, supõe-se que a reação ocorre, primeiramente, na superfície externa da partícula. A zona de reação move-se, então, em direção ao centro do sólido e pode deixar atrás de si material completamente convertido e sólido inerte (cinza). Então, em qualquer instante, existe um núcleo do material que não reagiu, o qual diminui de tamanho ao longo da reação (LEVENSPIEL, 1983).

Ainda segundo LEVENSPIEL (1983), o Modelo do Núcleo em Diminuição foi primeiramente desenvolvido por YAGI & KUNII (1955), que visualizaram cinco estágios ocorrendo em sucessão durante a reação:

- difusão do reagente A através da camada limite hidrodinâmica até atingir a superfície do sólido;
- penetração e difusão de A através da camada de cinza até atingir a superfície do núcleo que não reagiu;
- reação de A com o sólido B nessa superfície de reação;
- difusão do produto através das cinzas até atingir a superfície externa do sólido;
- difusão do produto através da camada limite até atingir o seio do fluido.

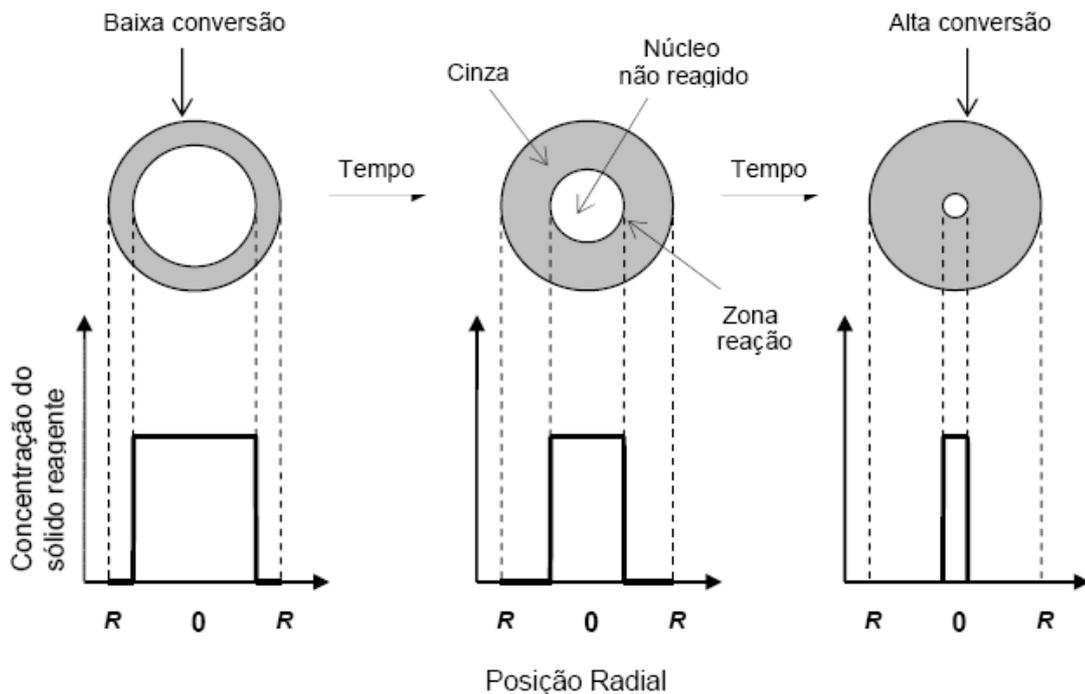


FIGURA 4.9 – Representação do Modelo do Núcleo em Diminuição.

Fonte: AQUINO, 2007.

Nem sempre todos os estágios listados acima existem. Por exemplo, se não houver formação de produto gasoso ou acúmulo de sólido inerte, ou se a reação for irreversível, os dois últimos estágios não contribuem diretamente para a resistência da reação. Além disso, as resistências dos diferentes estágios costumam apresentar grandes variações entre si, sendo que o estágio com resistência mais alta pode ser considerado como o controlador da velocidade.

Como as reações de lixiviação de silicatos de zinco são irreversíveis e não levam à formação de produtos gasosos ou a existência de um acúmulo de sólidos inertes, apenas os três primeiros estágios listados anteriormente são relevantes para este trabalho.

4.4.1.1. Controle por difusão através da camada limite

Sempre que a resistência devido à difusão através da camada limite for a etapa controladora, a concentração no contorno para o reagente fluido A será como mostrada na FIGURA 4.10. A partir dessa figura, vê-se que não há reagentes presentes na superfície ($C_{As}=C_{Ac}=0$). Dessa forma, a força-motriz para o processo de difusão, dada por $C_{Af}-C_{Ac}$, é constante todo o tempo em que existir reagente.

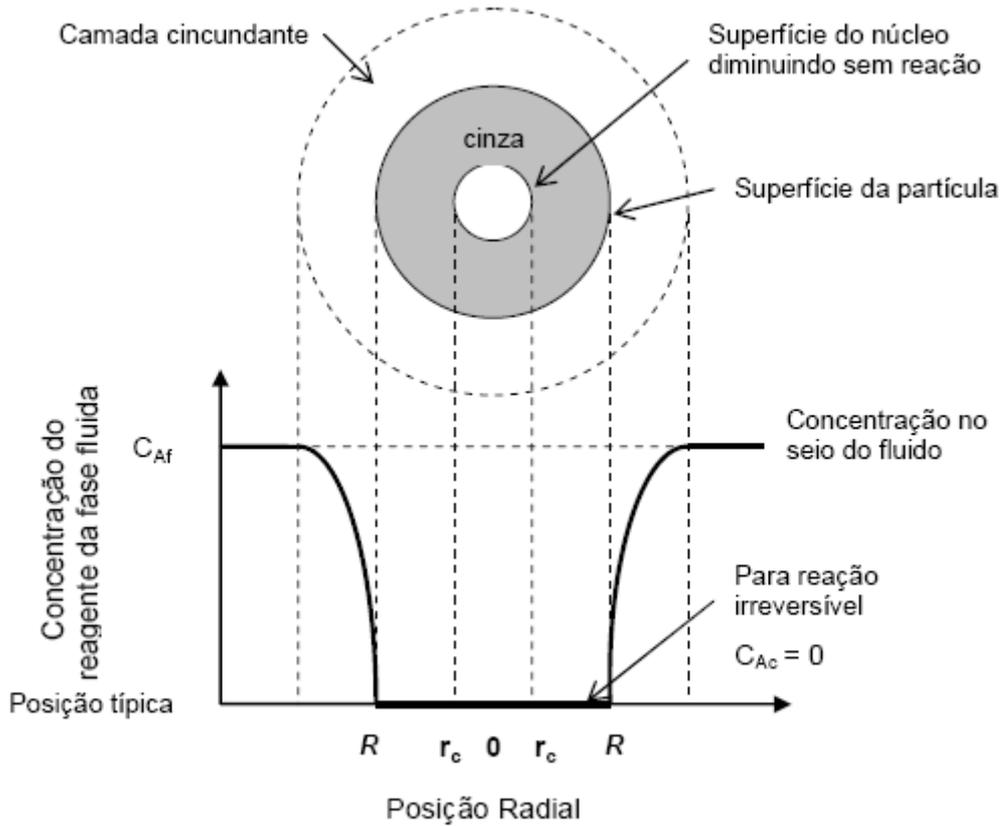


FIGURA 4.10 – Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada limite como a etapa controladora.

Fonte: AQUINO, 2007.

As equações que descrevem o comportamento da partícula durante a reação, caso a difusão externa seja a etapa controladora, conduzem à seguinte expressão (LEVENSPIEL, 1983):

$$t = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}} \left[1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (4.48)$$

Nessa equação,

t = tempo de reação;

ρ_B = densidade molar do sólido B;

R = raio da superfície externa da partícula;

r_c = raio do núcleo não-reagido;

b = coeficiente estequiométrico do reagente sólido;

C_{Af} = concentração do reagente fluido na fase fluida;

k_f = coeficiente de transferência de massa entre o fluido e a partícula.

Seja τ o tempo necessário para a reação completa de uma partícula. Então, fazendo-se $r_c=0$ na EQUAÇÃO (4.48), tem-se que:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{3bk_f C_{Af}} \quad (4.49)$$

O raio do núcleo que não reagiu, em termos de frações de tempo para a completa conversão, é obtido pela combinação da EQUAÇÃO (4.48) e da EQUAÇÃO (4.49), ou seja:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (4.50)$$

Isso pode ser escrito em termos da conversão fracional (X_B), observando-se que:

$$1 - X_B = \left(\frac{\text{volume do núcleo sem reação}}{\text{volume total da partícula}} \right) = \frac{(4/3)\pi r_c^3}{(4/3)\pi R^3} = \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \quad (4.51)$$

Portanto:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 = X_B \quad (4.52)$$

4.4.1.2. Controle por difusão através da camada de cinza

Na FIGURA 4.11, é ilustrada a situação na qual a resistência devida à difusão através do produto sólido controla a velocidade da reação. Tanto o reagente A como o contorno do núcleo que não reagiu movem-se para dentro até as proximidades do centro da partícula. Mas a contração do núcleo que não reagiu é mais lenta do que a velocidade de fluxo de A até o núcleo que não reagiu por um fator de cerca de 1000. Por esse motivo, é razoável admitir-se, na consideração do gradiente de concentração de A na camada de cinza, a qualquer tempo, que o núcleo que não reagiu é estacionário. Isso leva a grandes simplificações na descrição matemática dessa situação (LEVENSPIEL, 1983).

O tratamento matemático simplificado conduz à seguinte equação que representa o controle difusional externo, em que D_e é o coeficiente de difusão efetivo do reagente fluido na camada de cinza (LEVENSPIEL, 1983):

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}} \left[1 - 3 \left(\frac{r_c}{R} \right)^2 + 2 \left(\frac{r_c}{R} \right)^3 \right] \quad (4.53)$$

Para a completa conversão da partícula, $r_c=0$, o tempo necessário é:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_e C_{Af}} \quad (4.54)$$

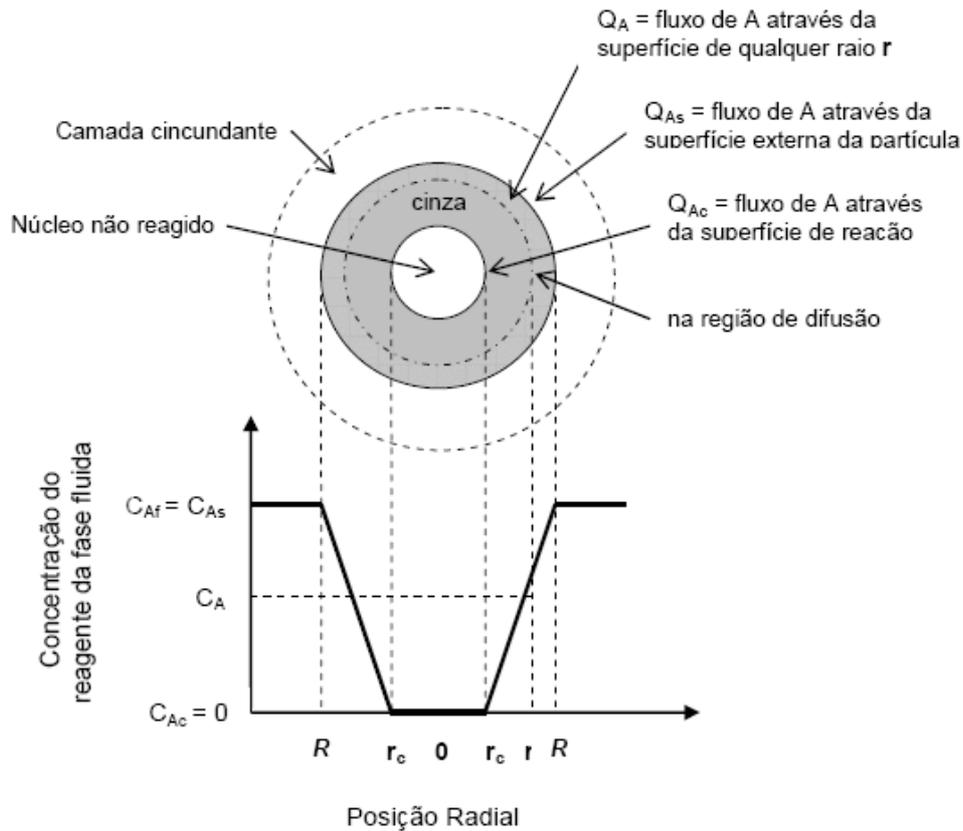


FIGURA 4.11 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a difusão através da camada de cinzas como a etapa controladora.

Fonte: AQUINO, 2007.

O raio do núcleo que não reagiu, em termos de frações de tempo para a completa conversão, é obtido pela divisão da EQUAÇÃO (4.53) pela EQUAÇÃO (4.54), ou seja:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad (4.55)$$

A EQUAÇÃO (4.55) pode ser reescrita em termos de conversão fracional com base na EQUAÇÃO (4.51), levando a:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (4.56)$$

4.4.1.3. Controle por reação química

Na FIGURA 4.12, é ilustrado o gradiente de concentração dentro da partícula quando a reação química é o estágio controlador. Como o progresso da reação não é afetado por qualquer camada de cinza, a quantidade de material reagido é proporcional à superfície do núcleo sem reação.

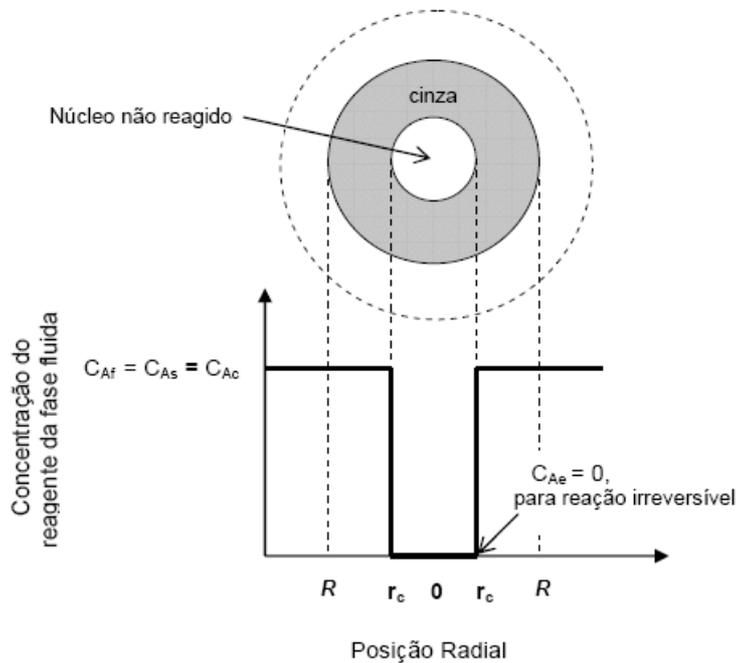


FIGURA 4.12 - Representação de uma partícula reagindo segundo o Modelo do Núcleo em Diminuição, supondo a etapa de reação química como controladora.

Fonte: AQUINO, 2007.

A expressão que representa esse mecanismo controlador é dado pela EQUAÇÃO (4.57), em que k_s é a constante de velocidade de primeira ordem para a superfície de reação (LEVENSPIEL, 1983).

$$t = \frac{\rho_B}{bk_s C_{Af}} (R - r_c) \quad (4.57)$$

O tempo necessário para a conversão completa ($r_c=0$) é:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}} \quad (4.58)$$

O raio do núcleo que não reagiu, em termos de frações de tempo para a completa conversão, é obtido pela divisão da EQUAÇÃO (4.57) pela EQUAÇÃO (4.58), levando a:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad (4.59)$$

Expressando a EQUAÇÃO (4.59) em termos de conversão fracional, com base na EQUAÇÃO (4.51), obtém-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (4.60)$$

4.4.1.4. Combinação das resistências

As expressões anteriores de conversão-tempo admitem uma única resistência como controladora durante a reação da partícula. Contudo, a importância relativa da camada limite, da camada de cinza e dos estágios de reação varia à medida que a conversão progride. A resistência devida à reação tende a aumentar à medida que a superfície do núcleo sem reação diminui. A resistência devida à camada de cinza também tende a se tornar mais significativa com o avanço da reação. Dessa forma, pode não ser razoável considerar somente um estágio como controlador durante a reação. Levar-se em conta a ação simultânea dessas resistências é o correto, visto que elas atuam em série e são todas lineares em relação à concentração (LEVENSPIEL, 1983).

Assim, o tempo necessário para se alcançar qualquer estágio de conversão é a soma dos tempos que seriam necessários se cada resistência atuasse sozinha, ou seja:

$$t_{total} = t_{só\ da\ camada} + t_{só\ da\ cinza} + t_{só\ da\ reação} \quad (4.61)$$

Analogamente, para a conversão completa, tem-se:

$$\tau_{total} = \tau_{só\ da\ camada} + \tau_{só\ da\ cinza} + \tau_{só\ da\ reação} \quad (4.62)$$

4.4.2. Modelo de Conversão Progressiva ou de Dissolução

Quando não há a formação de cinzas, a partícula reagente diminui de tamanho durante a reação, desaparecendo finalmente. Para reações desse tipo, visualizam-se os três estágios ocorrendo em sucessão, listados a seguir:

- difusão do reagente *A* através da camada limite até atingir a superfície do sólido;
- reação na superfície entre o reagente *A* e o sólido;
- difusão dos produtos de reação através da camada limite até atingirem o seio do fluido.

Quando a reação química é o estágio controlador, o comportamento é idêntico àquele explicado anteriormente para partículas de tamanho constante. Por essa razão, as equações expressas na seção 0 são válidas.

Já a resistência devida à camada limite é dependente de inúmeros fatores, tais como a velocidade relativa entre a partícula e o fluido, o tamanho da partícula e as propriedades do fluido. Isso tem sido correlacionado por vários métodos de contato de fluido com o sólido. Para a transferência de massa de um componente de fração molar *y* em um fluido, para um sólido em queda livre, RANZ & MARSHALL (1952), obtiveram:

$$Sh = \frac{k_f d_p y}{D} = 2 + 0,6(Sc)^{1/3} (Re)^{1/2} = 2 + 0,6 \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \left(\frac{d_p u \rho}{\mu} \right)^{1/2} \quad (4.63)$$

Nessa equação,

Sh = número adimensional de Sherwood;

Sc = número adimensional de Schmidt;

Re = número adimensional de Reynolds;

d_p = diâmetro da partícula;

D = coeficiente de difusão do reagente fluido para a partícula;

μ = viscosidade do fluido;

ρ = densidade do fluido;

u = velocidade do fluido.

Se as partículas obedecem à lei de Stokes (ou seja, se as partículas são pequenas e se movem a baixas velocidades), a seguinte expressão para o mecanismo controlador é válida (LEVENSPIEL, 1983):

$$t = \frac{\rho_B y R_0^2}{2bC_{Af} D} \left[1 - \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \right] \quad (4.64)$$

Na EQUAÇÃO (4.64), R_0 é o raio inicial da partícula (agora o raio externo R varia com o avanço da reação, ao contrário do Modelo do Núcleo em Diminuição).

O tempo para o completo desaparecimento da partícula ($R=0$) é dado por:

$$\tau = \frac{\rho_B y R_0^2}{2bC_{Af} D} \quad (4.65)$$

Combinando as EQUAÇÕES (4.64), (4.65) e (4.51), tem-se:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{2/3} \quad (4.66)$$

Quando as partículas são grandes, não obedecendo à lei de Stokes, os resultados são os seguintes:

$$\tau = \frac{R_0^{3/2}}{C_{Af}} \quad (4.67)$$

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/2} \quad (4.68)$$

4.4.3. Modelo de Difusão-Reação proposto por Pohlman e Olson

Pohlman e Olson (SOHN & WADSWORTH, 1970) investigaram a lixiviação de minérios contendo óxido de cobre associado à sílica. Eles verificaram que os seus resultados podiam ser explicados utilizando o Modelo do Núcleo em Diminuição como ponto de partida.

A relação conversão-tempo, levando-se em consideração a importância simultânea das três resistências do Modelo do Núcleo em Diminuição, pode ser obtida combinando-se a EQUAÇÃO (4.48), a EQUAÇÃO (4.53), a EQUAÇÃO (4.57) e a EQUAÇÃO (4.61), obtendo-se:

$$X_B \left(\frac{\rho_B R}{2bk_f C_{Af}} \right) + [1 - (1 - X_B)^{2/3} - 2/3 X_B] \frac{\rho_B R^2}{2bD_e C_{Af}} + [1 - (1 - X_B)^{1/3}] \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}} = t \quad (4.69)$$

Pohlman e Olson consideraram seu sistema de lixiviação como perfeitamente agitado, no qual o efeito da difusão do reagente fluido através da camada limite pode ser negligenciado. Assim, desprezando-se o primeiro termo do membro esquerdo da EQUAÇÃO (4.69), e efetuando-se manipulações algébricas, chega-se à seguinte relação conversão-tempo:

$$\left[1 - (1 - X_B)^{2/3} - 2/3 X_B \right] + \frac{\beta}{R} [1 - (1 - X_B)^{1/3}] = \alpha t \quad (4.70)$$

em que:

$$\beta = \frac{2D_e}{k_s} \quad (4.71)$$

$$\alpha = \frac{2bD_e C_{Af}}{\rho_B R^2} \quad (4.72)$$

Nos experimentos de Pohlman e Olson, a rede de sílica remanescente propiciou uma barreira difusional com uma fronteira reacional movendo-se para o centro da partícula.

4.4.4. Modelo para partículas porosas

Para o caso de reagentes sólidos porosos, um modelo a ser considerado é o de partículas que reagem uniformemente, sem haver a formação de produtos sólidos.

Esse modelo parte do princípio de que, em baixas temperaturas, em que a cinética intrínseca ao processo é baixa (o que fica claro pela lei de Arrhenius, que mostra que a constante de velocidade das reações aumenta com a elevação de temperatura), o reagente A pode penetrar profundamente no interior do sólido, e a reação ocorre em todo o sólido sob uma concentração uniforme do reagente A. Essa concentração é exatamente igual à concentração de A no seio do fluido.

Os resultados do modelo, apresentados a seguir, foram desenvolvidos por Petersen (SOHN & WADSWORTH, 1970). Para tanto, ele assumiu que o sólido continha poros cilíndricos de tamanho uniforme, com interseções aleatórias.

Quando a difusão através dos poros é rápida, oferecendo pouca resistência, a concentração do reagente é uniforme em todo o interior da partícula, e a taxa de reação por unidade de volume do sólido é dada por:

$$\text{taxa de reação por volume} = k \left(\frac{\varepsilon_0}{r_0} \right) \frac{(2G - 3\xi)}{G - 1} C_A^n \quad (4.73)$$

Na EQUAÇÃO (4.73),

k =constante de velocidade da reação fluido-sólido;

ε_0 =porosidade inicial do sólido;

r_0 =raio inicial dos poros;

$\xi=r/r_0$ (razão de poros a qualquer instante);

G =a raiz da equação: $4/27\varepsilon_0G^3 - G + 1 = 0$;

n =ordem de reação teórica.

A variação de ξ com o tempo é obtida, integrando-se:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{bk}{\rho_B} C_A^n \quad (4.74)$$

Isto resulta em:

$$\xi = 1 + \frac{t}{\tau}, \quad \text{com } \tau = \frac{r_0 \rho_B}{bk C_A^n} \quad (4.75)$$

A relação entre a conversão e o tempo é dada por:

$$X_B = \frac{\varepsilon_0}{1 - \varepsilon_0} \left[\left(1 + \frac{t}{\tau} \right)^2 \left(\frac{G - 1 - t/\tau}{G - 1} \right) - 1 \right] \quad (4.76)$$

Deve-se enfatizar que a EQUAÇÃO (4.76) é válida somente quando a difusão através dos poros oferece baixa resistência e, conseqüentemente, a concentração do reagente A é uniforme no interior do sólido. Do contrário, a concentração do reagente e a taxa de reação irão variar com a posição dentro da partícula.

Por fim, um outro modelo cinético a ser considerado no caso de sólidos porosos é o chamado Modelo do Grão (SZEKELY, 1976). Esse modelo, válido para sólidos porosos, considera a partícula sólida como sendo constituída de um grande número de grãos do mesmo tamanho e com formato semelhante ao do exterior da partícula. Quando o processo é controlado por reação química, não há resistência à difusão através

dos poros, a concentração do reagente fluido é uniforme em todo o interior do sólido, e uma expressão similar à EQUAÇÃO (4.60) é obtida.

Entretanto, se a resistência associada à reação química for desprezível frente à da difusão através dos poros, a reação ocorre em uma região bem estreita, em uma situação bastante similar à descrita no Modelo do Núcleo em Diminuição com controle por difusão através da camada de cinza. A equação que descreve essa situação, considerando-se partículas sólidas esféricas, é idêntica à EQUAÇÃO (4.56), porém o valor de $1/\tau$ representa agora a chamada constante de velocidade de difusão aparente.

4.4.5. Revisão da literatura dos modelos cinéticos na lixiviação dos silicatos de zinco

MONHEMIUS & TERRY (1983) investigaram a influência da temperatura, do pH, do tipo de ácido, e da área superficial sobre a cinética da dissolução ácida da willemita (natural e sintética) e também da hemimorfita (natural). Eles concluíram que a dissolução da hemimorfita era um processo controlado por difusão, ao passo que a dissolução da willemita era controlada por reação química (ESPIARI *et al.*, 2006; SOUZA *et al.*, 2007).

BODAS (1996) estudou a lixiviação de silicatos de zinco provenientes da Tailândia utilizando ácido sulfúrico e também o coagulante Magnafloc 156 para acelerar a sedimentação da polpa contendo grande concentração de sílica. Ele verificou que um percentual máximo de extração de zinco (95%) podia ser alcançado após 3 h de lixiviação a 70°C, empregando-se uma concentração de ácido de 4,5 mol/L e uma razão sólido-líquido de 1:5 (ESPIARI, 2006).

Recentemente, ABDEL-AAL (2000) e SOUZA *et al.* (2007) estudaram sistematicamente a lixiviação de silicatos de zinco empregando o ácido sulfúrico como agente lixiviante. O minério estudado pelo primeiro apresentava a hemimorfita e a willemita como minerais majoritários. Esse último mineral também foi apontado, por meio da técnica de difração de raios-X, como o mineral majoritário no minério calcinado empregado no estudo de SOUZA *et al.* (2007). Esses dois trabalhos produziram resultados similares quanto aos parâmetros importantes para o processo de

lixiviação, mas as conclusões relativas à cinética do processo foram divergentes. Na TABELA 4.2, encontra-se uma comparação entre os parâmetros investigados nesses dois trabalhos.

TABELA 4.2 – Parâmetros importantes para a lixiviação investigados nos trabalhos de ABDEL-AAL (2000) e SOUZA *et al.* (2007).

	Abdel-Aal	Souza <i>et al.</i>
Constituição do minério	26% ZnO	43,5% Zn
	24% SiO ₂	23,3% SiO ₂
Razão sólido/líquido empregada nos testes de lixiviação	1:20 g/mL	1:100 g/mL
Tempo gasto nos ensaios de lixiviação	180 min	6 min
Faixa de velocidade de agitação analisada	550 rpm	360-720 rpm
Velocidade que levou a maiores percentuais de extração de Zn	550 rpm	720 rpm
Faixa de temperatura analisada	40-70 °C	30-60°C
Temperatura que levou a maiores percentuais de extração de Zn	70°C	60°C
Faixa de concentração do ácido analisada	1-10% (m/m)	0,2-1,0 mol/L
Concentração que levou a maiores percentuais de extração de Zn	10% (m/m)	1,0 mol/L
Faixas granulométricas analisadas	208-147 µm	105-75 µm
	104-74 µm	75-53 µm
	74-53 µm	53-45 µm
		45-38 µm
Faixa que levou a maiores percentuais de extração de Zn	74-53 µm	45-38 µm

Nos dois trabalhos em questão, os maiores percentuais de extração de zinco observados ocorreram entre 80 e 95%. Como se vê na TABELA 4.2, o minério estudado por 100

ABDEL-AAL (2000) apresentava baixo teor de zinco, ao contrário do investigado por SOUZA *et al.*(2007), que se tratava de um minério concentrado. O comportamento das variáveis temperatura e concentração do ácido foi bastante similar nos dois casos, estando de acordo com o exposto no item 4.1 (temperaturas e concentrações de ácido mais elevadas conduzem a um percentual de extração de zinco mais elevado).

Nos dois trabalhos, o efeito do tamanho da partícula do minério também esteve de acordo com o esperado, ou seja, os maiores percentuais de extração de zinco foram obtidos com as menores partículas. No entanto, SOUZA *et al.* (2007) observaram, em seu trabalho, que a diferença nos resultados obtidos entre duas faixas granulométricas próximas foi bem pequena. Isto provavelmente foi explicado por uma alta porosidade das partículas do minério estudado: o processo de moagem acarretaria apenas um pequeno aumento na área superficial das partículas e, conseqüentemente, produziria apenas uma pequena elevação no grau de liberação do mineral.

O efeito da velocidade de agitação da suspensão sólido-líquido não foi estudado por ABDEL-AAL (2000). Já SOUZA *et al.*(2007) verificaram que a velocidade de agitação exibiu um efeito muito pequeno no percentual de extração de zinco e, por isso, eles concluíram que o processo de lixiviação não poderia ser controlado por difusão através da camada-limite, mesmo com elevação de viscosidade da solução provocada pela formação de sílica-gel. No entanto, pode ser que a faixa de velocidade de agitação estudada por SOUZA *et al.*(2007) não tenha sido ampla o suficiente. Conforme discutido no item 4.1, o aumento da agitação deveria elevar o percentual de extração de zinco devido à diminuição da espessura da camada-limite.

Com relação à cinética do processo, ABDEL-AAL (2000) argumentou que os silicatos de zinco podem reagir com o ácido sulfúrico segundo o modelo do Núcleo em Diminuição. Nesse modelo, a redução progressiva da superfície de reação e o aumento na distância a ser percorrida pelos íons (que devem se difundir através de um produto sólido cada vez mais espesso) acarretam uma diminuição da taxa de reação com o tempo. Tal diminuição foi, de fato, observada nas curvas de percentual de extração de zinco *versus* tempo de lixiviação; todas elas exibiram inclinações progressivamente menos acentuadas com o avanço do tempo. ABDEL-AAL (2000) verificou, então, a possibilidade do processo de lixiviação ser controlado por reação química na interface

núcleo-produto sólido (EQUAÇÃO (4.60)), por difusão através do produto sólido (EQUAÇÃO (4.56)) ou por uma combinação das duas etapas mencionadas. Essa última equação foi a que melhor se ajustou aos dados experimentais de percentual de extração em função do tempo, indicando um processo controlado por difusão através do produto sólido. A fim de ratificar a sua conclusão sobre a cinética do processo, ABDEL-AAL (2000) ainda realizou o cálculo da energia de ativação por meio da equação de Arrhenius, encontrando o valor de 3,2 kcal/mol, em concordância com outros valores já divulgados na literatura para processos controlados por difusão através do produto sólido.

Apesar de ter proposto um modelo baseado no controle por difusão através do produto sólido, ABDEL-AAL (2000) não se certificou em seu trabalho sobre a formação de um produto sólido. SOUZA *et al.* (2007), por outro lado, procuraram analisar a morfologia dos resíduos de lixiviação utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Segundo eles, as imagens de MEV revelaram um sólido cada vez mais rugoso e poroso com o avanço do tempo de lixiviação, e sem indícios de formação de produtos sólidos. A técnica de Difração de Raios-X também foi utilizada para caracterizar os resíduos de lixiviação. Mais uma vez, segundo suas interpretações, os difratogramas mostraram que a willemita foi seletivamente lixiviada, enquanto o quartzo e outras fases contendo ferro permaneceram como uma camada de cinza. No entanto, as conclusões observadas nas imagens de MEV apresentadas no trabalho de SOUZA *et al.* (2007) não confirmam a interpretação apresentada acima: as micrografias apresentadas não fornecem informações equivalentes à real morfologia da superfície dos resíduos. Adicionalmente, a interpretação dos difratogramas não forneceu picos claros em número suficiente em regiões de baixa sobreposição dos outros componentes nas amostras.

Com base em suas interpretações, SOUZA *et al.* (2007) propuseram um processo controlado pela difusão do reagente nas estruturas porosas das partículas do mineral. O Modelo do Grão foi, então, aplicado na descrição da cinética de lixiviação. Quando a resistência associada à reação química é desprezível em relação à difusão através dos poros, a EQUAÇÃO (4.56) é válida. Essa equação se ajustou, de fato, aos dados experimentais de SOUZA *et al.* (2007). O cálculo da energia de ativação utilizando a

equação de Arrhenius também foi realizado, levando ao valor de $12,4 \pm 0,7$ kcal/mol. O coeficiente de difusão aparente e a ordem aparente da reação foram estimados para uma temperatura de 25°C em $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm^2/s e $0,64 \pm 0,12$, respectivamente. Esses dois valores correspondem a uma “média” para os valores associados às etapas de difusão nos poros e de reação química, que ocorrem ao mesmo tempo. O valor do coeficiente de difusão é duas ordens de grandeza menor do que os valores tipicamente propostos para a difusão em solução aquosa, o que é coerente com a dificuldade da transferência de massa em meios porosos.

5. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Tendo em vista o objetivo principal deste trabalho, um estudo preliminar da cinética de lixiviação do concentrado willemítico contendo esfalerita da mina de Vazante/MG de propriedade do grupo Votorantim, foram realizados ensaios cinéticos descontínuos de lixiviação, envolvendo as variáveis temperatura, acidez e granulometria, com o intuito de se fazer a modelagem cinética dos dados experimentais de lixiviação. Para tal, foi feita, primeiramente, a caracterização do concentrado investigado. Dessa forma, a metodologia será dividida em duas partes, a caracterização e o estudo da lixiviação do concentrado.

5.1. Caracterização do Concentrado Willemítico

As amostras de concentrado willemítico recebidas da Votorantim Metais Zinco, foram previamente quarteadas em lona, tendo sido feita uma separação do material por faixa granulométrica, avaliando-se os diferentes modelos de distribuição granulométrica. Foi feita, também, a determinação da densidade do concentrado, cujos procedimentos são descritos a seguir. Paralelamente, foram feitas caracterizações do material, utilizando-se onze diferentes técnicas analíticas. Na FIGURA 5.1, são detalhados a seqüência de realização do estudo e o objetivo de aplicação dessas técnicas no mesmo.

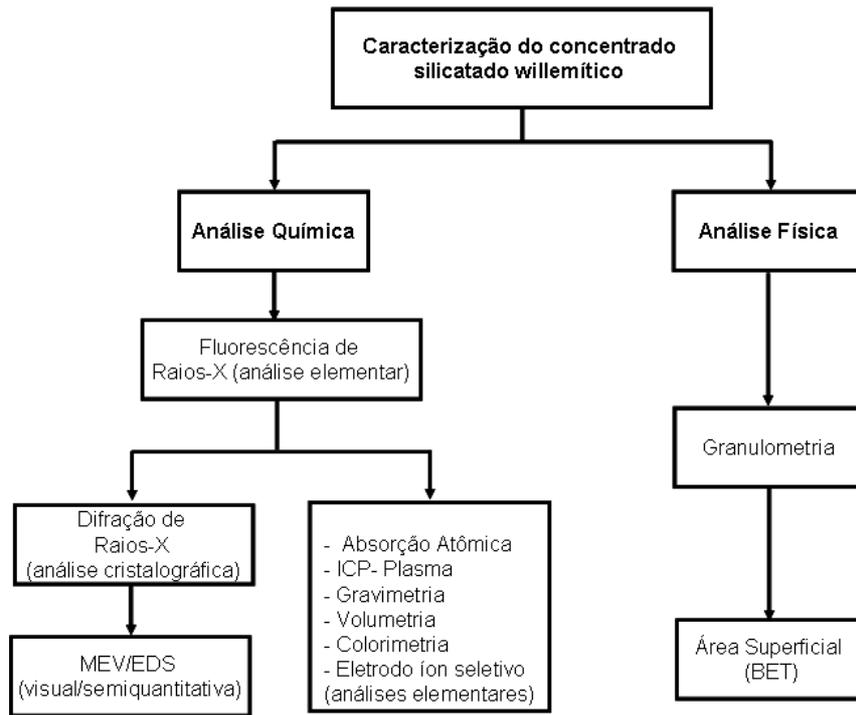


FIGURA 5.1 – Fluxograma de técnicas analíticas utilizadas para caracterização do concentrado willemítico.

5.1.1. Procedimentos adotados

5.1.1.1 Análise granulométrica

Em diversos processos industriais, materiais particulados tendem a ser muito heterogêneos, principalmente quanto ao tamanho das partículas. É uma necessidade, em sistemas como esses, o conhecimento da distribuição de tamanho de partículas, por meio do qual é possível definir diâmetros “médios” representativos para o particulado em estudo.

Para a obtenção das distribuições de tamanho de partícula, existe uma grande variedade de métodos e equipamentos que podem ser utilizados (ALLEN, 1981). Os resultados das distribuições de tamanho de partículas são normalmente obtidos na forma cumulativa, que permitem o ajuste a modelos matemáticos que descrevem a distribuição de tamanho do material particulado.

Tanto a especificação da granulometria desejada quanto o cálculo da energia necessária para a realização de uma série de operações unitárias requer a definição prévia do tamanho das partículas do material. Dessa forma, faz-se importante a determinação dessa propriedade (GOMIDE, 1980).

A análise granulométrica é realizada em peneiras, padronizadas quanto à abertura das malhas e à espessura dos fios de que são feitas. No presente estudo, foram utilizadas peneiras padrão da série Tyler.

O ensaio padrão de peneiramento a seco consiste em colocar a amostra sobre a peneira mais grossa utilizada, e agitar o conjunto de peneiras colocadas uma sobre as outras na ordem decrescente de abertura das malhas (FIGURA 5.2). Abaixo da última peneira, há um fundo que recolhe partículas mais finas que passaram por toda a série de peneiras.



FIGURA 5.2 – Ilustração de um peneiramento a seco em série de peneiras padronizadas.

Após a separação, as massas retidas nas diversas peneiras e no fundo são medidas e as diversas frações retidas são calculadas. As espessuras das malhas das peneiras utilizadas bem como as massas retidas constam na TABELA 5.1.

No presente trabalho, por se tratar de um material muito fino, a caracterização do tamanho de partículas da amostra por meio de análise granulométrica a laser seria mais apropriada. Mas, apesar de esta não ter sido a metodologia utilizada, não se utilizou o peneiramento convencional, a seco, mas uma classificação a úmido em função da grande quantidade de finos no concentrado. Assim, para cada peneira da série Tyler escolhida, foi acoplada a peneira de fundo e lavou-se com água. Em seguida, o material coletado na peneira selecionada era lavado com acetona, para favorecer a secagem. O material recolhido no fundo era transferido para a peneira seguinte (mais fina) e o procedimento repetido. Ao fim do procedimento, as massas das parcelas, secas, retidas em cada peneira foram medidas e foi feita a análise elementar e a determinação da área superficial para cada uma das frações granulométricas.

TABELA 5.1 – Séries padrão para análise granulométrica.

British fine mesh (B.S.S. 410) ⁽³⁾			I.M.M. ⁽⁴⁾			U.S. Tyler ⁽⁵⁾			U.S. A.S.T.M. ⁽⁵⁾		
Sieve no.	Nominal aperture		Sieve no.	Nominal aperture		Sieve no.	Nominal aperture		Sieve no.	Nominal aperture	
	in.	µm		in.	µm		in.	µm		in.	µm
						325	0.0017	43	325	0.0017	44
						270	0.0021	53	270	0.0021	53
300	0.0021	53				250	0.0024	61	230	0.0024	61
240	0.0026	66	200	0.0025	63	200	0.0029	74	200	0.0029	74
200	0.0030	76							170	0.0034	88
170	0.0035	89	150	0.0033	84	170	0.0035	89			
150	0.0041	104				150	0.0041	104	140	0.0041	104
120	0.0049	124	120	0.0042	107	115	0.0049	125	120	0.0049	125
100	0.0060	152	100	0.0050	127	100	0.0058	147	100	0.0059	150
			90	0.0055	139	80	0.0069	175	80	0.0070	177
85	0.0070	178	80	0.0062	157	65	0.0082	208	70	0.0083	210
			70	0.0071	180				60	0.0098	250
72	0.0083	211	60	0.0083	211	60	0.0097	246	50	0.0117	297
60	0.0099	251							45	0.0138	350
52	0.0116	295	50	0.0100	254	48	0.0116	295	40	0.0165	420
			40	0.0125	347	42	0.0133	351	35	0.0197	500
44	0.0139	353				35	0.0164	417	30	0.0232	590
36	0.0166	422	30	0.0166	422	32	0.0195	495			
30	0.0197	500				28	0.0232	589			
25	0.0236	600									
22	0.0275	699	20	0.0250	635	24	0.0276	701	25	0.0280	710
18	0.0336	853	16	0.0312	792	20	0.0328	833	20	0.0331	840
16	0.0395	1003				16	0.0390	991	18	0.0394	1000
14	0.0474	1204	12	0.0416	1056	14	0.0460	1168	16	0.0469	1190
12	0.0553	1405	10	0.0500	1270	12	0.0550	1397			
10	0.0660	1676	8	0.0620	1574	10	0.0650	1651	14	0.0555	1410
8	0.0810	2057				9	0.0780	1981	12	0.0661	1680
7	0.0949	2411				8	0.0930	2362	10	0.0787	2000
6	0.1107	2812	5	0.1000	2540	7	0.1100	2794	8	0.0937	2380
5	0.1320	3353				6	0.1310	3327			
						5	0.1560	3962	7	0.1110	2839
						4	0.1850	4699			
									6	0.1320	3360
									5	0.1570	4000
									4	0.1870	4760

Para fins de estudo, torna-se conveniente a representação da análise granulométrica através de um modelo de distribuição. Entre esses, os modelos Gates-Gaudin-Shumann (GGS), Rosin-Rammler-Bennet (RRB), Sigmóide e Log-Normal (LN) descrevem satisfatoriamente a maioria dos casos, tendo sido os modelos testados. As principais equações estão tabeladas no ANEXO B.

Modelo GGS:

$$X = (D_{\#}/D_{100})^m \quad (5.1)$$

Na EQUAÇÃO (5.1),

$X = \%$ acumulada passante no tamanho $D_{\#}$ (tamanho médio aritmético);

$m =$ módulo de distribuição;

$D_{100} =$ módulo de tamanho.

Para o tratamento dos dados com esse modelo, faz-se a linearização da EQUAÇÃO (5.1), de modo a se obter uma reta $\ln X$ versus $\ln D_{\#}$, de inclinação m . Essa é a medida do tamanho da distribuição. Um valor grande de m indica uma distribuição de tamanhos mais estreita. O módulo de tamanho fornece uma previsão do maior tamanho de partícula da amostra.

Modelo RRB:

$$X = 1 - \exp[-(D_{\#} / D_{63,2})^m] \quad (5.2)$$

Na EQUAÇÃO (5.2),

$X = \%$ acumulada passante no tamanho $D_{\#}$;

$m =$ módulo de distribuição;

$D_{63,2} =$ módulo de tamanho.

Para distribuições que obedecem a essa equação, uma linha reta é obtida quando se faz $\ln [1 / (1-X)]$ versus $\ln D_{\#}$. A inclinação da reta fornece m .

Modelo Sigmóide:

$$X = 1/[1+(D_{50}/D_{\#})^p] \quad (5.3)$$

Na EQUAÇÃO (5.3),

X = % acumulada passante no tamanho $D_{\#}$;

p = módulo de distribuição,

D_{50} = módulo de tamanho.

A linearização do modelo sigmóide é obtida, grafando-se $\ln(D_{\#})$ em função de $\ln[(1-X)/X]$.

Modelo Log-Normal:

$$X = [1+\text{erf}(Z)]/2 \quad (5.4)$$

Na EQUAÇÃO (5.4),

$$Z = \ln(D_{\#}/D_{50})/(2^{0,5} \ln\sigma)$$

$\text{erf}(Z)$ = função erro

D_{50} = módulo de tamanho

$$\sigma = D_{84,1}/D_{50} = D_{50}/D_{15,9}$$

Embora haja proposições de linearização do modelo Log-Normal, o tratamento dos dados com esse modelo consiste em grafar X em função de $D_{\#}$.

5.1.1.2. Determinação da densidade

O método utilizado para a determinação das densidades relativas e reais foi a picnometria. Comumente, a picnometria é utilizada quando não se pode obter um mineral em massa homogênea suficientemente grande para permitir o uso de métodos de balança tradicionais (DANA, 1970).

O picnômetro é um pequeno frasco dotado de uma abertura capilar e uma rolha, como ilustrado na Equação 5.3.



FIGURA 5.3 – Picnômetro.

Para a determinação da densidade relativa, deve-se medir a massa do picnômetro vazio (M_p) e preenchido apenas com o concentrado (M_{p+c}). Em seguida, deve-se encher parcialmente o frasco com água e ferver por alguns minutos para expulsar possíveis bolhas de ar presentes nos interstícios dos grãos sólidos. Mede-se, então, a massa do picnômetro cheio com água e concentrado (M_{p+c+a}). Por fim, após esvaziar o frasco, deve-se enchê-lo com água destilada e fazer uma nova medição (M_{p+a}). Vale ressaltar que as massas foram medidas em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Também, embora recomendada na literatura (DANA, 1970), a etapa da fervura da água não foi executada no presente estudo com o intuito de se evitar uma possível perda da calibração do picnômetro. No entanto, a mistura de concentrado e água foi mantida em repouso por aproximadamente 24 horas, a fim de se permitir a saída de todas as bolhas por meio da compactação do sólido no fundo do picnômetro.

O cálculo da densidade relativa é dado pela seguinte expressão:

$$d = \frac{M_{p+c} - M_p}{M_{p+a} + M_{p+c} - M_p - M_{p+c+a}} \quad (5.5)$$

Na EQUAÇÃO (5.5),

d = densidade calculada;

M_i = massa do conjunto;

i = índice que representa o conjunto cuja massa foi medida;

p = índice que representa a massa do picnômetro;

c = índice que representa a massa do concentrado na faixa granulométrica medida;

a = índice que representa a massa da água.

5.1.1.3. Escolha das técnicas de caracterização a serem utilizadas

A técnica de fluorescência de raios-X foi utilizada com o objetivo de se fazer uma varredura na amostra, identificando-se, de forma semi-quantitativa, os elementos presentes na mesma. BALARINI *et al.* (2008), em estudos realizados com o concentrado sulfetado da Votorantim Metais Zinco, antes e após a ustulação do mesmo, também utilizaram essa técnica na sua caracterização, visando à determinação de elementos que poderiam ser prejudiciais nas etapas de purificação e produção do zinco metálico. GOUVEA & MORAIS (2007), em estudos com um cimento obtido na etapa de purificação do processo de lixiviação do concentrado ustulado de zinco, utilizaram a fluorescência de raios-x, a fim de obter uma análise qualitativa dos elementos presentes em sua amostra, e a espectrofotometria de absorção atômica e gravimetria, para a análise quantitativa desse material, encontrando o zinco e o cádmio como principais componentes de sua amostra.

Com o intuito de identificar os compostos cristalinos, foi utilizada a difração de raios-X. Essa técnica proporciona informações sobre compostos com maior concentração na amostra, cristalinos e bem definidos. Sabe-se que cada composto possui um espectro próprio quando analisado por difração de raios-X e, por meio desses espectros, pode-se comparar o resultado obtido com o banco de dados fornecido pela ICDD (“International Centre for Diffraction Data”) e, assim, identificar a natureza do material estudado. Contudo, essa técnica não fornece informações sobre a morfologia das amostras analisadas (GRAYDON & KIRK, 1988). Conseqüentemente, a microscopia eletrônica acoplada ao EDS foi utilizada para complementar a caracterização do concentrado,

proporcionando informações acerca de modificações microscópicas, zonas não-reagidas, associações mineralógicas, etc.

De posse da composição qualitativa do concentrado, realizou-se a quantificação dos elementos presentes, utilizando-se as técnicas de absorção atômica, ICP-Plasma, volumetria, colorimetria, gravimetria e eletrodo íon específico. A técnica escolhida para cada elemento foi definida de acordo com a aplicabilidade, faixa de concentração e custo. Tanto a técnica de absorção atômica, quanto a de plasma são aplicáveis para análise de metais como cádmio, magnésio, cálcio, alumínio e outros analisados no presente estudo. Contudo, a técnica de absorção atômica foi a aplicada por apresentar menor custo operacional e atender em nível de precisão e exatidão analítica.

As técnicas de gravimetria e volumetria, apesar de apresentarem baixa complexidade, em termos de tecnologia, são suscetíveis a erro, pois, geralmente apresentam um grande número de etapas na rota analítica e dependem de forma considerável dos cuidados e habilidade do analista que as estão executando. Sendo assim, essas técnicas são geralmente empregadas para teores elevados do analito na amostra. No estudo de caracterização do concentrado willemítico foi utilizada a técnica de complexação com EDTA para se determinar o zinco. Nessa técnica, alguns metais, como Al, Fe, Cd, Cu e Pb, interferem na análise, sendo que Cd, Cu e Pb são complexados em uma mesma faixa de pH que o zinco, fazendo com que se consuma uma maior quantidade do titulante. Para a amostra de concentrado silicatado, como os teores de Cd, Cu e Pb são baixos, os mesmos não impactam de forma significativa na análise. O Al e Fe foram retirados do meio por precipitação, sendo que o Fe era oxidado a Fe^{+3} com persulfato de amônio e, em seguida, o pH era elevado até 7 - 7,5 com hidróxido de amônio.

Para análise de germânio, foi utilizada a técnica de extração por solvente em meio ácido, seguida de lavagem com água e posterior análise do germânio por espectrometria do UV-Vis.

A amostra de concentrado willemítico contendo bolsões de esfalerita, objeto deste estudo, era oriunda de um beneficiamento em que o material foi britado, moído e passou por uma etapa de flotação, conforme descrito no fluxograma de obtenção do

concentrado de zinco willemítico na Unidade da Votorantim Metais em Vazante, apresentado na FIGURA 2.9.

Ressalte-se que todas as caracterizações realizadas referem-se a amostras do concentrado de zinco willemítico devidamente quarteadas.

5.1.2. Metodologia Analítica

Difração de Raios-X

A amostra de concentrado silicatado, previamente homogeneizada, foi finamente cominuída em gral e embutida, na forma de pastilha, utilizando-se ácido bórico como agente compactante. A pastilha foi analisada em um equipamento de Difração de Raios - X, marca PHILIPS (PANALAYTICAL), para amostras em pó, com sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW1830/40 e goniômetro PW 3020/00. O ângulo de varredura (2θ) foi de 4 a 80° , aproximadamente, com uma variação de $0,04^\circ$ para cada ponto analisado.

Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia (MEV/EDS)

Duas amostras de faixas granulométricas distintas foram analisadas por MEV/EDS. Elas eram constituídas pelas frações retidas nas peneiras de 100# e 400#, as quais representam os dois pontos extremos da distribuição granulométrica aqui estudada. Normalmente, as amostras utilizadas para a análise de MEV são recobertas ou por uma fina camada de ouro ou de grafite, a fim de se evitar o acúmulo de elétrons, que gera uma indefinição da imagem resultante. Como as amostras do concentrado silicatado são constituídas principalmente de elementos metálicos, essa preparação prévia não foi necessária. As amostras foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL JSM-5410, associado ao equipamento de EDS, marca NORAN 648C. As imagens foram realizadas utilizando elétrons retroespalhados, visando localizar as

diferentes composições do material por meio de contrastes. Cada região, cuja tonalidade na escala da cor cinza se mostrasse diferente do restante, foi analisada por meio do EDS.

As metodologias analíticas, empregando as técnicas de absorção atômica, ICP-Plasma, análise granulométrica, eletrodo íon específico, volumetria, UV-Vis, gravimetria e área superficial, seguiram os padrões operacionais internos desenvolvidos na Votorantim Metais.

5.2. Ensaios Descontínuos de Lixiviação e Modelagem Cinética

5.2.1. Procedimentos adotados

5.2.1.1. Ensaios de lixiviação

Os estudos de lixiviação foram efetuados com amostras do concentrado após a separação em faixas granulométricas. Foram investigados os efeitos da concentração de ácido sulfúrico (definido neste trabalho como acidez), da granulometria e da temperatura. Com o intuito de se verificar os efeitos de cada uma das variáveis de interesse, foram efetuados experimentos variando apenas uma delas de cada vez, mantendo as demais variáveis fixadas.

Primeiramente, preparou-se a solução lixiviante (solução de ácido sulfúrico com água deionizada) e pesou-se o concentrado em balança analítica. Com a montagem do reator com o banho termostaticado, acoplado a um condensador de bolas, iniciou-se o aquecimento da solução lixiviante sob agitação até a estabilização da temperatura do teste. O ensaio começava com a adição do concentrado no reator e procedia-se com as coletas das amostras (solução e sólido residual) com micropipeta, em tempos previamente estabelecidos. Essas amostras eram filtradas a vácuo, utilizando-se papel de filtro faixa preta. Cada amostra foi avolumada com água deionizada em balões volumétricos de 200 mL e guardada para análise. A leitura das amostras diluídas era levada ao espectrofotômetro de absorção atômica.

Para melhor confiabilidade dos resultados, criaram-se algumas condições que permitissem a minimização de erros e cálculos experimentais. A montagem utilizada permitiu minimizar a perda de água por evaporação melhorando, portanto, a confiabilidade dos balanços de massa.

Após os ensaios iniciais, estabeleceu-se que massa de concentrado adicionada deveria manter uma exatidão satisfatória (menor do que 0,5% de erro). Além disso, com o intuito de se manter as variáveis experimentais, durante os ensaios cinéticos, em valores aproximadamente constantes, a massa de concentrado foi calculada de forma que o valor de pH da solução, após a lixiviação completa do material, não variasse mais do que 0,1, para a condição de menor acidez (6 g/L). As principais espécies potencialmente consumidoras de ácido, durante a lixiviação, são o zinco, o ferro, o cálcio e o magnésio. Considerou-se que, para os cálculos reacionais, o zinco estava somente na forma de willemita (Zn_2SiO_4), o ferro na forma de óxido e o cálcio e o magnésio na forma de carbonato. Para uma análise “conservadora” da massa de concentrado, adotou-se o óxido de ferro com o maior número de oxidação (+3), cujo consumo de ácido é superior ao do óxido ferroso. As reações apresentadas abaixo evidenciam a estequiometria de consumo de H^+ .



Devido às dificuldades de se obter uma maior precisão na coleta das amostras durante os ensaios, utilizou-se um padrão interno com a finalidade de se ajustar o valor do volume retirado da solução. Para isso, a solução lixiviante foi preparada com a adição de um elemento de fácil medida e inerte ao sistema. Satisfazendo a condição de ser inerte, pressupõe-se que a concentração do padrão interno é fixa e, conhecendo-se esse

valor, consegue-se uma estimativa do volume real coletado a partir da medida da concentração desse padrão na amostra coletada. Adotou-se, então, para a realização deste trabalho, o íon Li^+ , oriundo da dissolução do sulfato de lítio monohidratado. A escolha desse cátion fundamenta-se na sua facilidade de quantificação pela técnica de absorção atômica em concentrações muito baixas e no fato deste ser inerte no sistema em questão, não interferindo na análise de zinco (BALARINI, 2009).

Os níveis, as condições estudadas e os cálculos experimentais para determinação da extração são apresentados a seguir.

Após os ensaios preliminares, que serviram como base para os ensaios subseqüentes, foram definidos os parâmetros apresentados na TABELA 5.2.

TABELA 5.2 – Resumo das condições experimentais investigadas.

Variáveis investigadas	Níveis
Temperatura (°C)	30, 40, 50, 60, 70
Concentração de ácido (g/L)	6, 8, 10, 14
Granulometria do concentrado (#)	(-100 +150), (-150 +270), (-270 +325), (-325 + 400)
Variáveis e condições fixadas	Valores
Massa de concentrado (g)	0,273
Concentração de lítio (g/L)	0,50
Volume de solução (mL)	400
Velocidade de agitação (rpm)	840
Volume de amostra coletada (mL)	2
Diluição	100 vezes

O volume e a diluição das amostras coletadas foram determinados de modo a permitir uma medida direta na absorção atômica, sem a necessidade de novas diluições. A concentração ideal de medição do lítio na absorção atômica é de 0,5 µg/mL e a faixa ótima de zinco requerida é menor do que 5 µg/mL. Para a massa de concentrado utilizada, a máxima concentração de zinco na solução estimada foi de 0,35 g/L, então, a diluição necessária para medida na absorção atômica foi de 100 vezes. Para tanto, de modo a realizar uma única diluição, preparou-se a solução lixiviante com uma concentração de lítio de 0,5 µg/mL.

Os experimentos e as condições testadas estão mostrados na TABELA 5.3.

TABELA 5.3 – Relação das condições experimentais dos ensaios.

Testes	Exp.	Temperatura (°C)	Acidez (g/L)	Faixa Granulométrica	Massa de concentrado (g)
Preliminar	1	50	40	Concentrado	0,1364
	2	50	40	-150# +270#	0,1364
	3	50	20	-150# +270#	0,0682
Padrão	4	30	6	-150# +270#	0,2728
Acidez	5	30	8	-150# +270#	0,2728
	6	30	10	-150# +270#	0,2728
	7	30	14	-150# +270#	0,2728
Granulometria	8	30	6	-100# +150#	0,2728
	9	30	6	-270# +325#	0,2728
	10	30	6	-325# +400#	0,2728
Temperatura	11	40	6	-150# +270#	0,2728
	12	50	6	-150# +270#	0,2728
	13	60	6	-150# +270#	0,2728
	14	70	6	-150# +270#	0,2728

A seguir, são apresentadas as equações utilizadas para os cálculos dos valores experimentais. Para a correção da concentração medida de zinco na solução, utilizou-se a EQUAÇÃO (5.11).

$$C_{Zn}^{Solução} = C_{Zn}^{Medida} \cdot \frac{C_{Li}^{Medida}}{C_{Li}^{Solução}} \quad (5.11)$$

Nessa equação,

$C_{Li}^{Solução}$ = concentração de lítio conhecida da solução lixiviante;

C_{Li}^{Medida} = concentração de lítio medida pela absorção atômica;

C_{Zn}^{Medida} = concentração de zinco medida pela absorção atômica;

$C_{Zn}^{Solução}$ = concentração de zinco verdadeira da solução corrigida pela concentração medida do lítio.

Para o cálculo da porcentagem de extração, foi considerado um volume constante de 2 mL para cada retirada de coleta no tempo e que a razão sólido-líquido da amostra fosse sempre igual ao da suspensão reativa (sistema com baixa razão sólido-líquido). Feitos esses ajustes, o cálculo da porcentagem de extração foi realizado pela EQUAÇÃO (5.12):

$$\%Extração = \frac{C_{Zn}^{Solução} \cdot V^{Solução}}{T_{Zn}^{Concentrado} \cdot m^{Concentrado}} \quad (5.12)$$

Nessa equação,

$V^{Solução}$ = Volume de solução no tempo da coleta

$T_{Zn}^{Concentrado}$ = Teor de Zn na faixa granulométrica do concentrado de zinco

$m^{Concentrado}$ = Massa de concentrado adicionada

$\%Extração$ = Porcentagem de extração.

5.2.1.2. Modelagem dos dados experimentais

De posse dos resultados dos ensaios de lixiviação, procedeu-se à análise dos dados de porcentagens de extração de zinco em função do tempo pela utilização de modelos cinéticos como o de núcleo em diminuição, de conversão progressiva, de grão e outros. Esses modelos servem de base para um grande número de sistemas. Os resultados obtidos com esses modelos são utilizados para se propor os mecanismos envolvidos, sendo necessárias outras técnicas para a confirmação. Paralelamente, com os resultados

da área superficial e as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), avalia-se se as partículas são ou não porosas e se o número de modelos a serem avaliados pode ser restringido.

As análises de conformidade dos modelos basearam-se na linearização dos dados experimentais por meio das equações-modelo, permitindo determinação das inclinações, cujos valores permitem a estimação de constantes cinéticas e de transferência de massa para o sistema em estudo. Adicionalmente, os valores do coeficiente de correlação linear (R^2) são utilizados como parâmetros de adequação dos dados à modelagem. Os critérios de seleção das modelagens foram o ajuste ao maior número de pontos, o tempo mínimo para a conversão máxima (τ) e o R^2 .

Nas análises de modelagem, foram retirados pontos experimentais para os quais a porcentagem de extração de zinco tenha excedido 99%, pois, depois de alcançada a conversão total, o valor temporal associado não mais possui correlação com a porcentagem de extração, uma vez que esta já alcançou seu limite. Além disso, a consideração do primeiro ponto próximo a 100% quase sempre se apresenta fora da curva (“outlier”), pois, experimentalmente, aquele ponto possivelmente não foi o momento exato dessa extração.

Após a obtenção das constantes de linearização, foi realizada a comparação dos dados experimentais e teóricos (calculados através dos modelos cinéticos) de porcentagem de extração *versus* tempo. Foi avaliado o ajuste da curva teórica aos pontos experimentais, tendo como critério o ajuste ao maior número de pontos.

As análises dos modelos teóricos foram realizadas dividindo-se os experimentos em três grupos diferentes. O primeiro grupo consistiu na investigação do efeito da acidez na extração de zinco, variando-se a concentração do ácido sulfúrico e mantendo-se a granulometria e temperatura constantes. O segundo grupo referiu-se à investigação do efeito do tamanho da partícula, variando-se a granulometria do concentrado e mantendo-se a concentração de ácido e temperatura constantes. O terceiro grupo consistiu na análise do efeito térmico, variando-se a temperatura da solução lixiviante e mantendo-se a concentração do ácido e granulometria fixas.

5.2.3. Equipamentos, matérias-primas e reagentes

Equipamentos

- Reator de vidro encamisado – volume total de 500 mL;
- Condensador de bolas;
- Hélice de vidro com 2 pás de 2 cm;
- Agitador mecânico – Fisatom – 713D (digital);
- Banho térmico com circulação externa – HAAKE- D8;
- Compressor/Aspirador – PRIMAR;
- Balança analítica – Mettler – AE 200 (precisão $\pm 0,0001$ g);
- Balança – Precision – 1000 PR (precisão $\pm 0,01$ g);
- Espectrofotômetro Absorção Atômica – GBC – AVANTA;
- Deionizador – Prodicil – Su;
- pHmetro – Corning – pHmeter 430;
- Eletrodo de pH – Digimed;
- Eletrodo de Eh – Digimed;
- Cronômetro;
- Micropipeta – Digipet;
- Peneiras Tylor (400#, 325#, 270# e 150#);
- Termômetro;

- Picnômetro (10mL).

Reagentes e outros materiais de consumo

- Concentrado silicatado de zinco contendo esfalerita proveniente da mina de Vazante/MG, fornecido pela Votorantim Metais Zinco;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA – Synth;
- Sulfato de lítio monohidratado ($\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) PA – Merck;
- Ácido acético glacial ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$) – Vetec;
- Hidróxido de amônio (NH_4OH) – Synth;
- Acetona comercial ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) – Synth;
- Papel filtro Quanty – Faixas preta (filtragem rápida) e branca (filtragem lenta);
- Água deionizada.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados os resultados referentes à caracterização do concentrado de zinco willemítico e ao estudo das variáveis de lixiviação desse concentrado seguido da modelagem cinética.

6.1. Caracterização do Concentrado Willemítico

6.1.1. Fluorescência de raios-X

A análise em fluorescência de raios-X, apresentada na TABELA 6.1 e na FIGURA 6.1, foi realizada pelo método semi-quantitativo (varredura). Conforme esperado, os resultados indicaram o zinco e o silício como elementos majoritários, e o ferro, cálcio magnésio, chumbo e alumínio como os principais elementos minoritários. A presença de enxofre na análise confirma a presença de minerais sulfetados, que serão identificados posteriormente pela análise de difração de raios-X. Cabe ressaltar que os valores apresentados na TABELA 6.1 são semi-quantitativos e que a ordem de grandeza dos teores é apenas um indicativo da proporção dos elementos contidos na amostra.

TABELA 6.1 – Análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X do concentrado silicatado willemítico.

Elemento	Teor (%)
Zn	39
SiO ₂	16
Fe	5,8
Mg	5,0
Ca	5,0
Al	1,1
Pb	1,0
S	0,67
K	0,070
Ti	0,042
Cu	0,042
P	0,036
Cd	0,035
Mn	0,025
V	0,013

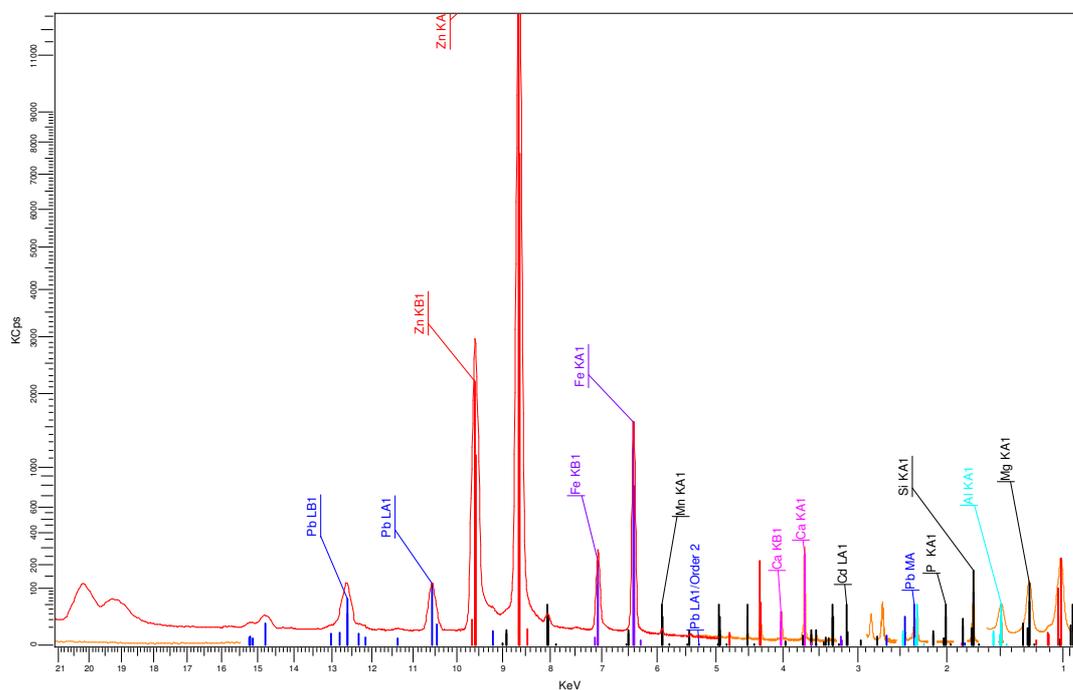


FIGURA 6.1 – Espectro da análise semi-quantitativa de fluorescência de raios-X do concentrado silicatado willemítico.

Utilizando-se a metodologia de curvas de calibração, que emprega padrões contendo matrizes com características mineralógicas semelhantes à amostra, a técnica de fluorescência de raios-X também pode fornecer dados quantitativos dos teores dos elementos. Na TABELA 6.2, está apresentada a análise quantitativa dos teores dos elementos que são rotineiramente utilizados no controle do processo de lixiviação da unidade de Três Marias, em comparação com os valores obtidos por outras técnicas como absorção atômica (AAS), gravimetria e volumetria.

TABELA 6.2 – Comparação da análise quantitativa por fluorescência de raios-X e por outras técnicas analíticas.

Elemento	Fluorescência de Raios-X Teor (%)	Outras técnicas Teor (%)	Desvio (%)
SiO ₂	21,66	21,96 (gravimetria)	1,37
Zn	43,91	42,23 (volumetria)	-3,98
Ca	3,10	3,10 (AAS)	0,03
Mg	2,18	1,90 (AAS)	-14,84
Fe	5,33	4,91 (AAS)	-8,47

Os resultados apresentados na TABELA 6.2 indicam que, independentemente da técnica utilizada, os teores encontrados apresentaram equivalência analítica. O magnésio foi o elemento que apresentou maior desvio comparativo ($\approx 15\%$). Contudo, estudos recentes, desenvolvidos no laboratório químico da unidade de Três Marias da Votorantim Metais, já levaram à obtenção de uma metodologia otimizada para análise de Mg, cujo desvio analítico comparativo entre as técnicas de absorção atômica e fluorescência de raios-X foi reduzido para faixas menores do que 5%.

6.1.2. Difração de raios-X

Foi realizada a difração de raios-X da amostra de concentrado silicatado willemítico em estudo, utilizando os espectros da willemita natural (Zn_2SiO_4), willemita sintética (Zn_2SiO_4), zincita (ZnO), esfalerita (ZnS), quartzo (SiO_2), gipsita ($CaSO_4(H_2O)_2$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). O difratograma do concentrado willemítico está apresentado na FIGURA 6.2 e os dados encontrados para os picos estudados estão listados na TABELA 6.3, juntamente com os símbolos adotados para a identificação dos mesmos.

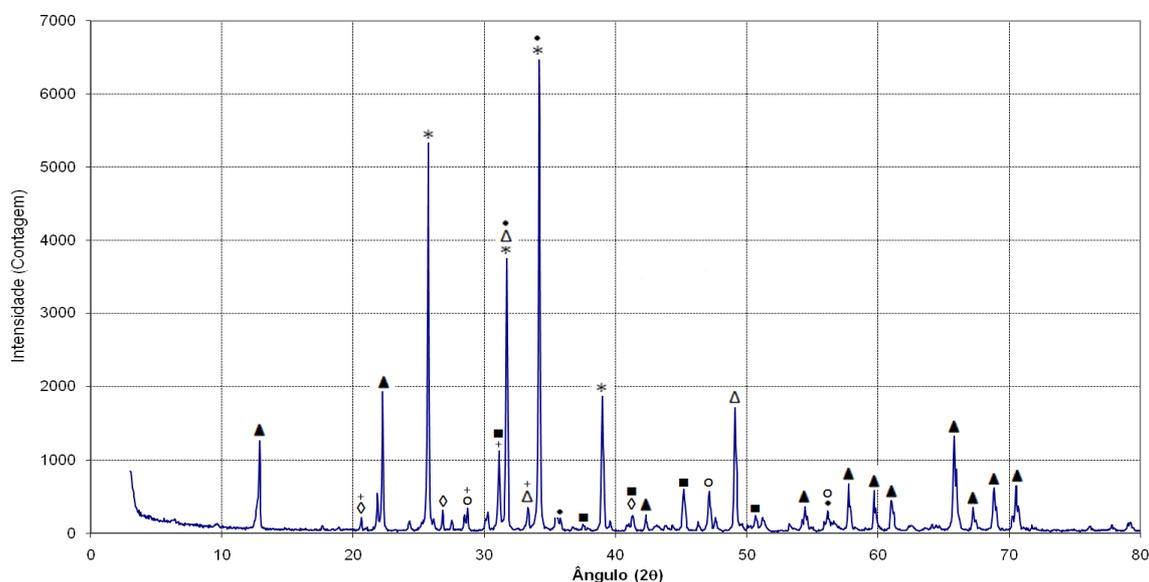


FIGURA 6.2 – Difratograma do concentrado willemítico.

(Willemita (Zn_2SiO_4)(*), Willemita Sintética (Zn_2SiO_4)(Δ), Zincita (ZnO)(\bullet), Esfalerita (ZnS)(\circ), Quartzo (SiO_2)(\diamond), Gipsita ($CaSO_4(H_2O)_2$)(+), Dolomita ($CaMg(CO_3)_2$) (\blacksquare) e picos não identificados (\blacktriangle).

TABELA 6.3 - Picos identificados na difração de raios-X do concentrado silicatado willemítico.

Difração de Raios-X – Concentrado			
Composto estudado	Leitura concentrado	Leitura padrão	Símbolo
Willemita p1	2,62103	2,6365	*
Willemita p2	2,81989	2,8267	*
Willemita p3	3,46202	3,4878	*
Willemita p4	2,30751	2,3137	*
Willemita Sintética p1	2,81989	2,8267	Δ
Willemita Sintética p2	2,68688	2,7068	Δ
Willemita Sintética p3	1,85348	1,8610	Δ
Óxido de Zinco (Zincita) p1	2,50698	2,4759	•
Óxido de Zinco (Zincita) p2	2,81989	2,8143	•
Óxido de Zinco (Zincita) p3	2,62103	2,6033	•
Óxido de Zinco (Zincita) p4	1,63663	1,6247	•
Sulfeto de Zinco (Esfalerita) p1	3,10780	3,1260	o
Sulfeto de Zinco (Esfalerita) p2	1,92648	1,9143	o
Sulfeto de Zinco (Esfalerita) p3	1,63663	1,6325	o
Óxido de Silício (Quartzo) p1	3,32199	3,3455	◇
Óxido de Silício (Quartzo) p2	4,30629	4,2695	◇
Óxido de Silício (Quartzo) p3	1,79996	1,8181	◇
Sulfato de Cálcio Hidratado (Gipsita) p1	4,30629	4,2824	+
Sulfato de Cálcio Hidratado (Gipsita) p2	3,10780	3,0648	+
Sulfato de Cálcio Hidratado (Gipsita) p3	2,87213	2,8678	+
Sulfato de Cálcio Hidratado (Gipsita) p4	2,68688	2,6832	+
Carbonato de Cálcio e Magnésio (Dolomita) p1	2,87213	2,8895	■
Carbonato de Cálcio e Magnésio (Dolomita) p2	2,18488	2,1939	■
Carbonato de Cálcio e Magnésio (Dolomita) p3	1,79996	1,7883	■
Carbonato de Cálcio e Magnésio (Dolomita) p4	2,00474	2,0165	■
Carbonato de Cálcio e Magnésio (Dolomita) p4	2,39377	2,4040	■

Como esperado, os picos mais significativos encontrados foram os referentes à willemita natural e à willemita sintética. Pôde-se também identificar, com menor relevância, os principais picos dos seguintes minerais: zincita (ZnO), esfalerita (ZnS), quartzo (SiO₂), gibsita (CaSO₄(H₂O)₂) e dolomita (CaMg(CO₃)₂). A presença de enxofre, detectada pela análise de fluorescência de raios-X (TABELA 6.1), foi identificada sob a forma de esfalerita e gibsita, sendo que a primeira corrobora a presença de bolsões de ZnS. No entanto, a galena (PbS), que se encontra comumente associada à esfalerita (KHAN & TASSINARI, 2003), não foi identificada no difratograma da FIGURA 6.2, embora a presença de chumbo tenha sido confirmada pela análise de fluorescência de raios-X (TABELA 6.1).

Cabe ressaltar que a identificação de estruturas cristalinas de ocorrência minoritária, como a galena, poderia ser realizada por caracterizações de resíduos de lixiviação seletiva (BALARINI *et al.*, 2008). Esse método possibilita a remoção de espécies majoritárias, aumentando assim a resolução do difratograma apresentado na FIGURA 6.2.

A caracterização de um composto por difração de raios-X ocorre através da comparação dos picos encontrados no difratograma da amostra do concentrado e dos dados contidos no banco de dados fornecido pela ICDD (*International Centre for Diffraction Data*). Na caracterização, espera-se que os picos do material estudado coincidam em posição e proporção de intensidade com os dados do banco de dados. Os compostos encontrados no concentrado seguem, em sua grande maioria, a ordem quantitativa esperada e, em alguns casos, houve inversão na intensidade prevista. A inversão notada neste estudo deve-se provavelmente à superposição de picos e à presença de outros compostos no concentrado que não foram aqui identificados.

Existem, ainda, no difratograma alguns picos relevantes não identificados nessa amostra. Possivelmente, estes pertencem a outros minerais que também estão presentes no concentrado.

Souza et al. (2007) realizaram, em seus estudos, a caracterização de uma amostra calcinada de silicato de zinco, identificando, além da presença majoritária da willemita, a ocorrência minoritária de franklinita (ZnO.Fe₂O₃). No entanto, não é comum a

ocorrência natural da franklinita no Brasil. A presença dessa estrutura cristalina, em uma amostra nacional, é normalmente atribuída à reação química entre os óxido de zinco e de ferro durante o processo de calcinação. Como o material estudado neste trabalho não sofreu tratamento térmico, a presença de franklinita não foi identificada.

6.1.3. Microscopia eletrônica de varredura e espectrometria de dispersão de energia (MEV/EDS)

Foram analisadas duas amostras de concentrados silicatados de zinco. Primeiramente, a amostra de zinco foi submetida a peneiramento vertical utilizando peneiras de abertura 100, 150, 270, 325 e 400#. A fração retida na peneira de abertura igual a 100# e a retida entre as peneiras de 325# e 400# foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura. Foram obtidas duas micrografias de cada amostra, com ampliação especificada na margem inferior de cada micrografia.

Na FIGURAS 6.3, 6.4, 6.5 e 6.6, estão FIGURAapresentadas as micrografias das amostras de concentrado de zinco retido na peneira de 100# e entre as peneiras 325# e 400#. A partir dessas figuras, percebe-se que as partículas não apresentam uma geometria definida, diferindo tanto em tamanho quanto em forma geométrica. Nota-se que a composição do concentrado é variável, já que a tonalidade de cor varia entre as partículas. Nas amostras analisadas, não foi observada a presença visível de macroporos na superfície das partículas. A confirmação acerca da porosidade pode ser obtida pela técnica de adsorção por nitrogênio (isoterma BET), cujos resultados serão apresentados posteriormente.

Análises de EDS foram realizadas nas partículas enumeradas na FIGURA 6.4 e na FIGURA 6.6. As regiões presentes nessas figuras foram escolhidas pela diferença da tonalidade de cinza existente entre as partículas enumeradas.

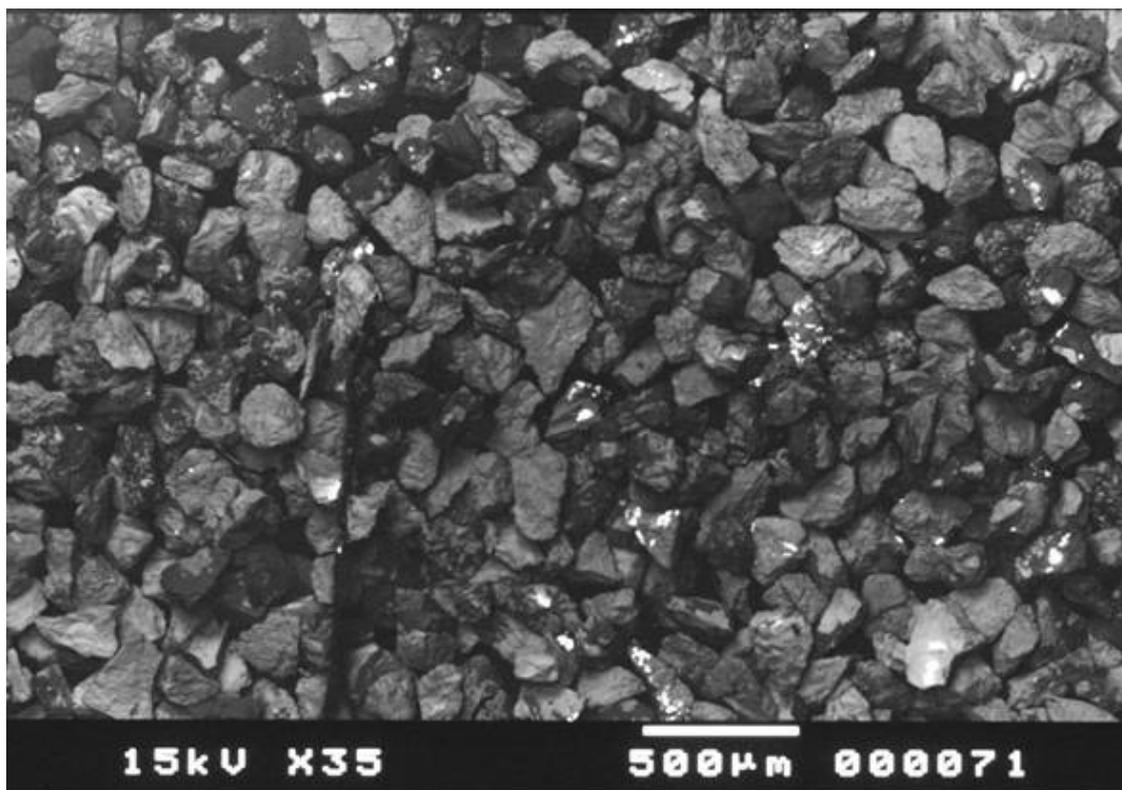


FIGURA 6.3 - Micrografia da amostra de concentrado silicatado de Zn retido na peneira de 100# com ampliação de 35 vezes.

As análises de difração de raios-x realizadas confirmaram a existência de willemita, esfalerita e zincita. Baseando-se na análise de difração de raios-x, diferentes estruturas cristalinas contidas nas amostras puderam ser identificadas de acordo com as proporções atômicas fornecidas pelo EDS. Assim, a cada região das micrografias, foi atribuído o respectivo mineral.

Nas TABELAS 6.4 a 6.8, são apresentados os resultados obtidos pela técnica do EDS nas cinco regiões analisadas. Os minerais identificados foram a willemita, dolomita e galena, sendo essa última inferida pela proporção atômica 1:1 entre Pb e S (FIGURA 6.6).

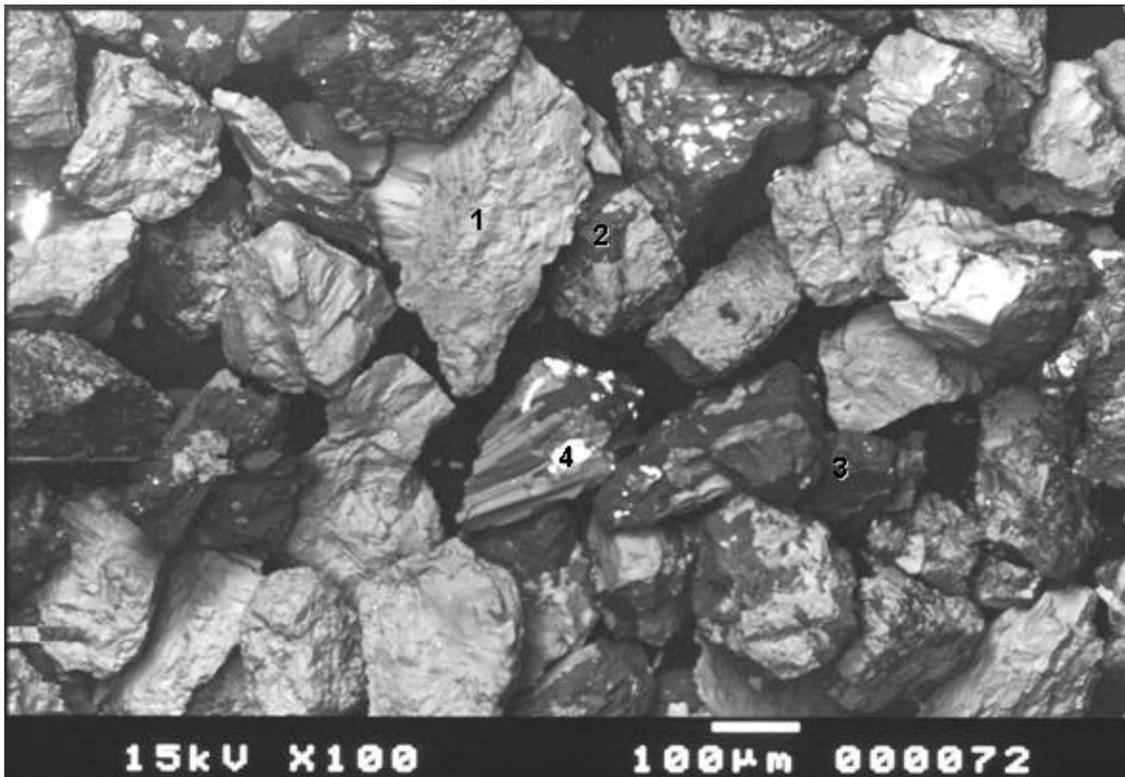


FIGURA 6.4 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido na peneira de 100# com ampliação de 100 vezes.

A região 1 apresentou uma proporção atômica de zinco/silício aproximadamente igual a 2:1, indicando que a região é composta por willemita; as regiões 2 e 3 uma proporção atômica aproximadamente igual entre magnésio e cálcio, podendo essa ser uma indicação da existência de dolomita. A região 3 aparenta ser formada basicamente de dolomita, já que a proporção atômica dos dois elementos juntos é superior a 85%. Na região 4, chumbo e enxofre aparecem praticamente na mesma proporção atômica, sendo um indicativo da presença de galena e uma menor quantidade de zincita. A ficha padrão da galena foi analisada na difração de raios-x, porém não se identificou nenhum de seus picos nas análises de difração. Ainda assim, isto pode ter acontecido por causa da pequena quantidade de galena existente no material e esta quantidade ser insuficiente para detecção pela difração de raios-x. Na região 5, a percentagem de zinco se mostra muito superior à percentagem atômica de todos os outros elementos presentes. O enxofre tem a segunda maior percentagem, apesar de esta ser aproximadamente 3,6

vezes menor que a percentagem de zinco. Por esse motivo, é provável que essa região seja formada de willemita e esfalerita.

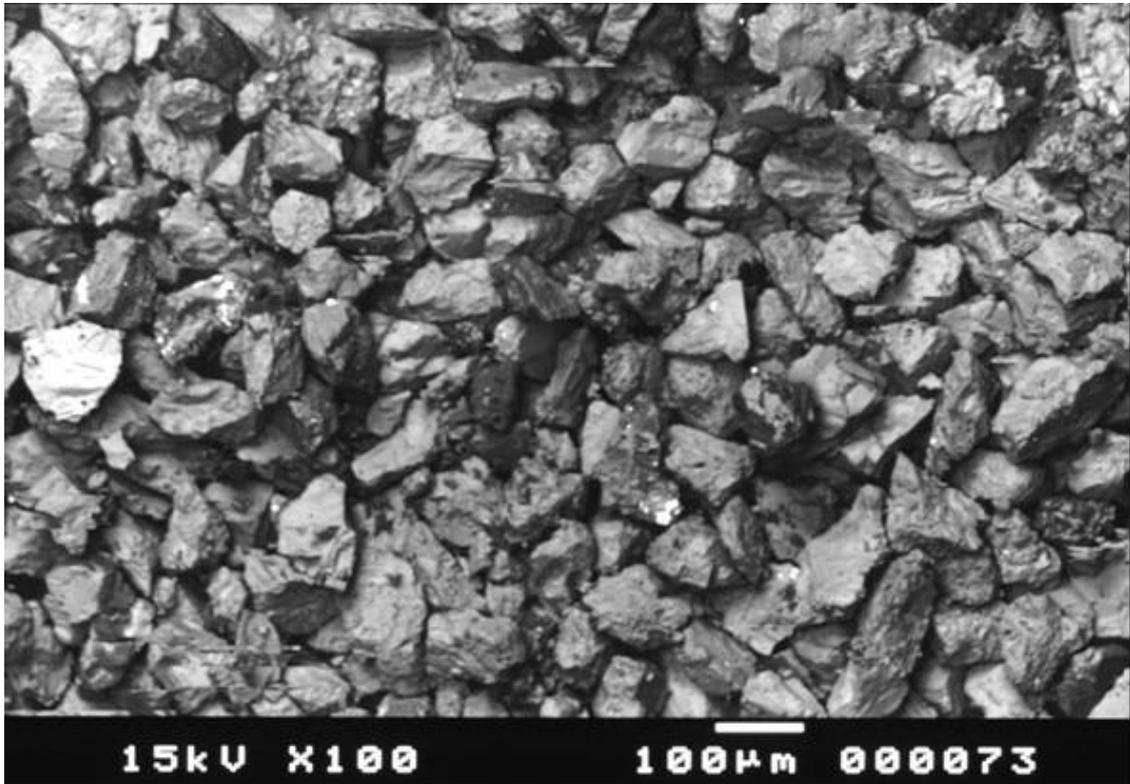


FIGURA 6.5 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido entre as peneiras de 325# e 400# com ampliação de 100 vezes.

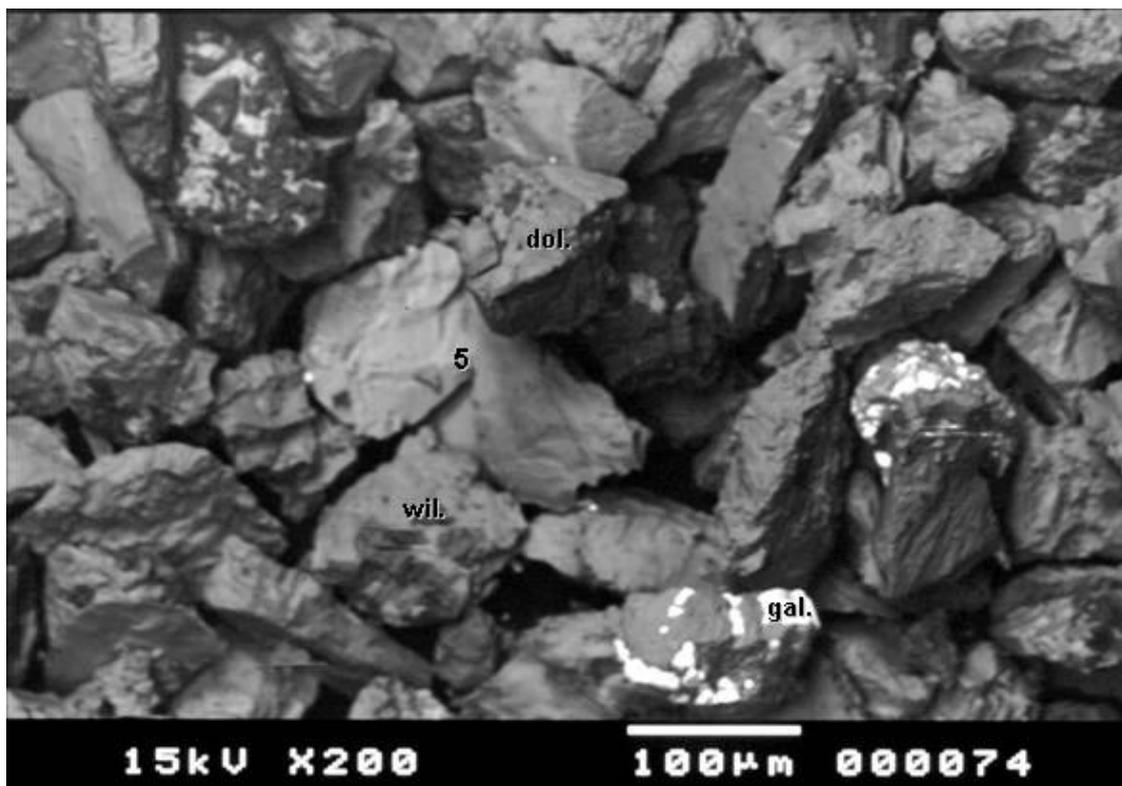


FIGURA 6.6 - Micrografia da amostra de concentrado de Zn retido entre as peneiras de 325# e 400# e ampliação de 200 vezes.

TABELA 6.4 – Resultados obtidos por EDS - Região 01.

Região 01			
Elemento	% Atômica	% Massa	Razão Zn/elemento
As	0,9	1,26	45,60
Al	1,4	0,7	82,07
Si	26,3	13,75	4,18
Ca	0,62	0,46	124,89
Fe	13,32	13,86	4,15
Zn	57,45	69,96	0,82

TABELA 6.5 – Resultados obtidos por EDS - Região 02.

Região 02			
Elemento	% Atômica	% Massa	Razão Zn/elemento
Mg	11,19	5,57	3,77
Al	3,71	2,05	11,38
Si	14,41	8,29	2,93
Ca	15,53	12,75	2,72
Fe	12,93	14,79	3,27
Zn	42,23	56,55	1,00

TABELA 6.6 – Resultados obtidos por EDS - Região 03.

Região 03			
Elemento	% Atômica	% Massa	Razão Zn/elemento
Mg	40,63	28,04	0,13
Si	4,19	3,35	1,24
Ca	45,27	51,5	0,11
Fe	4,71	7,48	1,10
Zn	5,20	9,64	1,00

TABELA 6.7 – Resultados obtidos via EDS - Região 04.

Região 04			
Elemento	% Atômica	% Massa	Razão Zn/elemento
Ca	1,5	0,57	10,45
Zn	15,67	9,79	1,00
Pb	38,4	76,02	0,41
S	44,43	13,61	0,35

TABELA 6.8 – Resultados obtidos via EDS - Região 05.

Região 05			
Elemento	% Atômica	% Massa	Razão Zn/elemento
Al	0,25	0,12	308,40
Si	0,48	0,24	160,63
S	21,42	11,87	3,6
K	0,13	0,09	593,08
Fe	0,61	0,59	126,39
Zn	77,1	87,1	1

6.1.4. Área superficial (BET)

A análise de área superficial foi realizada para as frações retidas nas peneiras de 100, 170, 200, 270, 325, 400 mesh, passante em 400 mesh e amostra original do concentrado silicatado willemítico. Os ensaios foram realizados utilizando-se uma massa de 2,0 g para cada fração analisada. As medições de área superficiais foram realizadas em

duplicata e confirmadas com uma réplica adicional em outro equipamento. Os resultados, conforme descrito na TABELA 6.9, apresentaram valores baixos quando comparados com os resultados obtidos no estudo realizado por SOUZA *et al.* (2007), em que os resultados encontrados foram entre 2,0 a 2,6m²/g. Contudo, no estudo realizado por SOUZA *et al.* (2007), a amostra utilizada era calcinada em uma temperatura entre 600 e 700°C, o que faz com que haja mudanças na porosidade da amostra pela decomposição térmica dos carbonatos. Os resultados do presente trabalho foram também comparados com os obtidos por TERRY & MONHEMIUS (1983) para uma willemita sintética. Eles obtiveram uma área superficial entre 0,03 e 0,5 m²/g, portanto, valores bem próximos dos aqui encontrados.

TABELA 6.9 – Resultados de análise de área superficial (BET).

Amostra	Área Superficial (m²/g)
Retido 100#	0,32
Retido 170#	0,135
Retido 200#	0,115
Retido 270#	0,12
Retido 325#	0,19
Retido 400#	0,25
Passante 400#	2,08
Amostra Original	1,14

6.1.5. Análise granulométrica

A distribuição granulométrica da amostra do concentrado, na forma de percentual de massa retida em cada peneira, está apresentada na FIGURA 6.7:

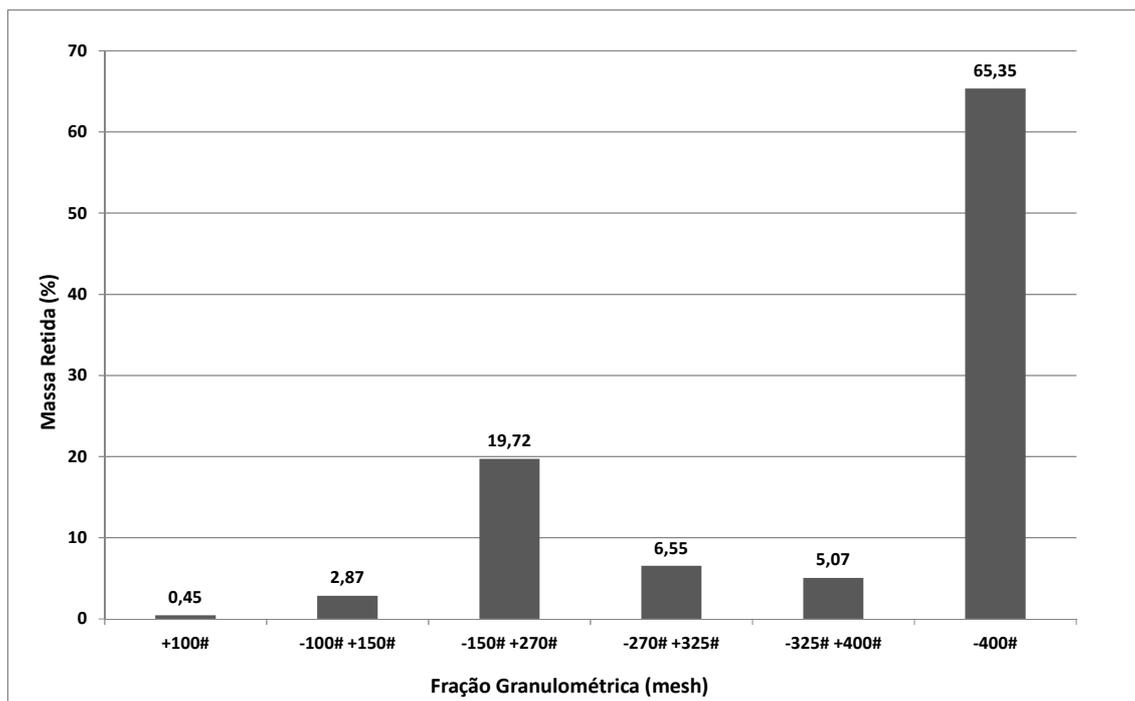


FIGURA 6.7 – Distribuição granulométrica em percentual de massa retida.

Uma análise crítica imediata da distribuição obtida conduz à conclusão de que, para a análise da fração fina (-400#), seria necessária outra técnica, uma vez que essa faixa corresponde a 65,35% da massa do concentrado. A não “extratificação” dos finos significa perda de informação no que se diz respeito à distribuição de tamanhos de partículas do concentrado. Em termos de estudos cinéticos, a velocidade de reação de frações finas como a de -400# é, em geral, superior em relação às frações mais grosseiras, mas, acredita-se que dentro das faixas mais finas (-400#), a diferença nas taxas não seja significativa.

Os resultados das medidas das massas das frações retidas em cada peneira e o tratamento matemático inicial, com o cálculo da porcentagem passante (X) são apresentados na TABELA 6.10.

TABELA 6.10 – Massas retidas e cálculos de porcentagem passante (X).

Série Tyler	Diâmetro (mm)	Massa retida (g)	Fração do total	%	X	1-X
+100#	0,150	0,901	0,005	0,45	0,995	0,005
-100# +150#	0,106	5,731	0,029	2,87	0,967	0,033
-150# +270#	0,053	39,431	0,197	19,72	0,770	0,230
-270# +325#	0,045	13,091	0,065	6,55	0,704	0,296
-325# +400#	0,038	10,141	0,051	5,07	0,654	0,346
-400#		130,705	0,654	65,35	0,000	1,000
Total		200,000	1,000	100		

6.1.5.1. Modelos de distribuição granulométrica

A partir dos resultados de distribuição granulométrica obtidos, foram construídos gráficos com as formas linearizadas e não-linearizadas dos modelos matemáticos para efeito de averiguação do modelo mais adequado. As linearizações dos modelos GGS, RRB e sigmóide estão apresentadas na FIGURA 6.8.

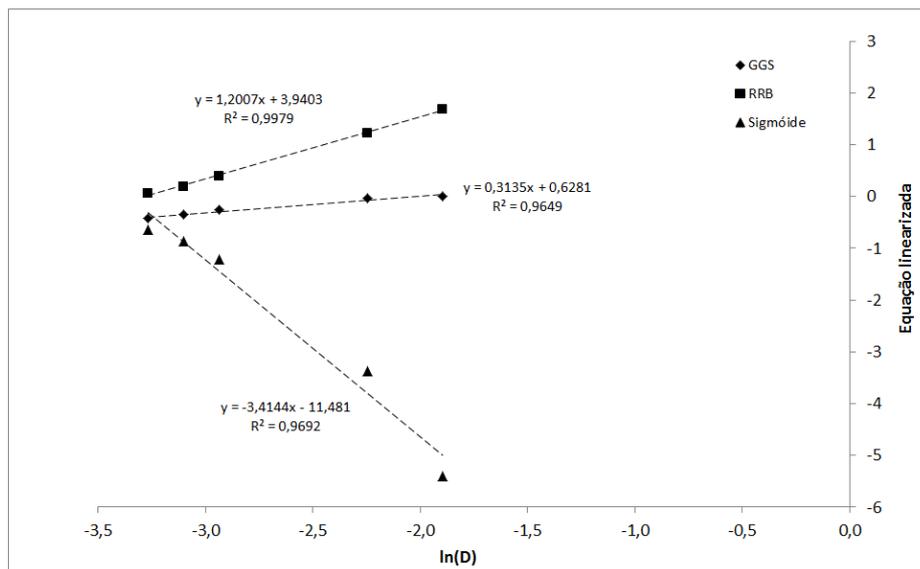


FIGURA 6.8 – Linearização dos dados de distribuição granulométrica conforme os modelos GGS, RRB e sigmóide.

A ordenada do gráfico da FIGURA 6.8 corresponde à variável dependente para cada modelo e se relaciona com $\ln(D)$ de acordo com as equações apresentadas anteriormente nas descrições dos modelos.

Nas figuras subsequentes (FIGURAS 6.9 a 6.13), são apresentadas as formas não-linearizadas dos modelos avaliados. As planilhas utilizadas para os cálculos das curvas teóricas dos modelos encontram-se no ANEXO A e os parâmetros relativos a cada modelo encontram-se na TABELA 6.11.

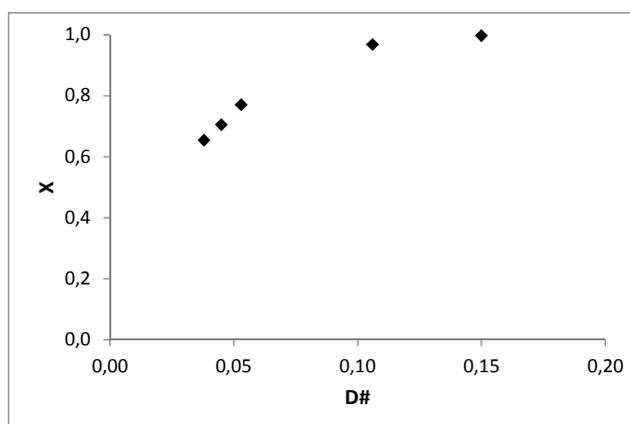


FIGURA 6.9 – Dados experimentais.

TABELA 6.11 - Parâmetros calculados para cada modelo de distribuição granulométrica.

GGS	m	0,314	Inclinação	0,314
	$\ln D_{100}$	-2,004	Intercepto	0,628
	D_{100}	0,135	R ²	0,965
RRB	n	1,201	Inclinação	1,201
	$\ln D_{63,2}$	-3,282	Intercepto	3,940
	$D_{63,2}$	0,038	R ²	0,998
Sigmóide	p	3,414	Inclinação	-3,414
	$\ln D_{50}$	-3,362	Intercepto	-11,481
	D_{50}	0,035	R ²	0,969
Log-normal	σ	4,295		
	$\ln \sigma$	1,457		
	$D_{84,1}$	0,072		
	$D_{15,9}$	0,005		
	D_{50}	0,017		

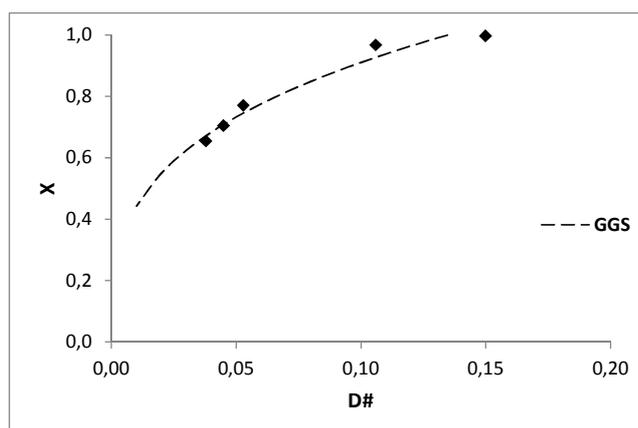


FIGURA 6.10 – Modelo GGS ajustado aos dados experimentais.

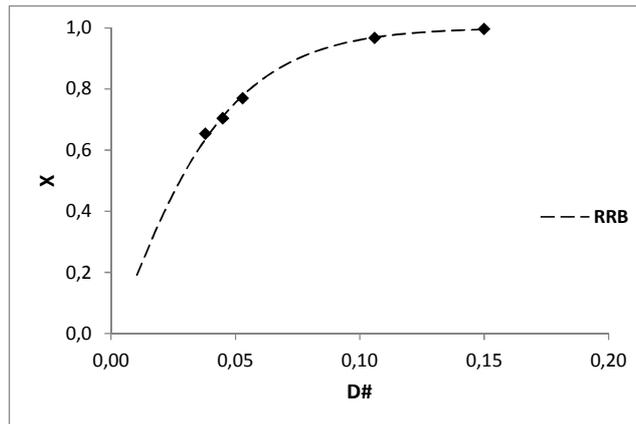


FIGURA 6.11 – Modelo RRB ajustado aos dados experimentais.

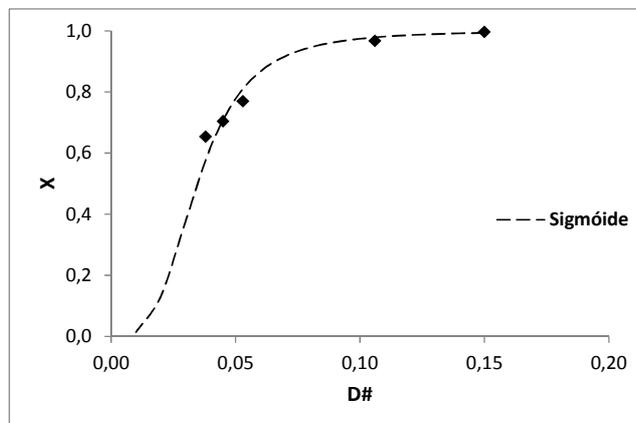


FIGURA 6.12 – Modelo Sigmóide ajustado aos dados experimentais.

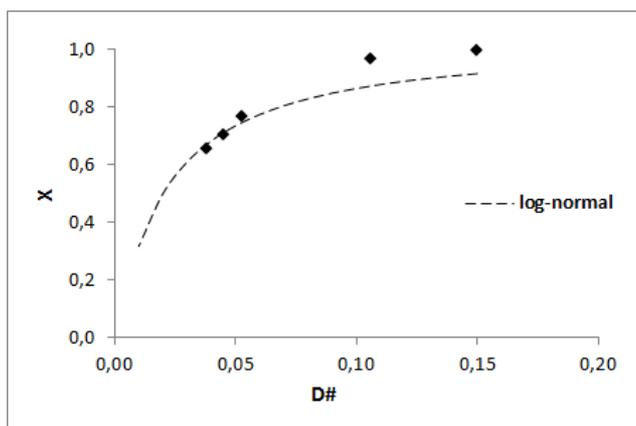


FIGURA 6.13 - Modelo Log-Normal ajustado aos dados experimentais.

A escolha do melhor modelo baseou-se nos valores das correlações lineares dos ajustes (R^2) e nos cálculos de desvios (desvio-padrão) entre os dados experimentais e as curvas teóricas de cada modelo (TABELA 6.12). Visualmente, o modelo que mais se ajusta aos dados experimentais é o RRB. O valor de R^2 corrobora essa observação entre os modelos GGS, RRB e sigmóide (TABELA 6.11).

O cálculo direto dos desvios confirma que o RRB é o modelo que melhor descreve a distribuição de tamanhos de partículas da amostra do concentrado estudado para faixas mais grosseiras que 400#.

TABELA 6.12 – Desvios dos modelos avaliados.

D#	X	Desvio Log-Normal	Desvio GGS	Desvio RRB	Desvio Sigmóide
0,150	0,995	0,078	0,038	0,001	0,002
0,106	0,967	0,092	0,040	0,002	0,012
0,053	0,770	0,020	0,023	0,010	0,040
0,045	0,704	0,008	0,005	0,007	0,005
0,038	0,654	0,018	0,019	0,016	0,075
	Σi^2	0,015	0,004	0,000	0,007
	DP*	0,072	0,036	0,012	0,050

- * DP – desvio padrão

Cálculo do diâmetro médio das partículas (diâmetro de Sauter)

Vários diâmetros podem ser usados para definir o tamanho médio das partículas, como o D_{50} , a média aritmética dos diâmetros, a média geométrica e outros. O diâmetro de Sauter (D_{Sauter}) é um dos mais utilizados nas operações de separação pois correlaciona a área superficial das partículas com o seu volume. Considerando que as partículas de um sistema tenha esfericidade unitária ($\phi = 1$), o diâmetro médio de Sauter pode ser obtido pela curva de distribuição $dX/dD_{\#}$ em função de $D_{\#}$ (MASSARANI, 2002).

Para o modelo proposto (RRB), o diâmetro médio das partículas (D_{Sauter}) do concentrado pode ser calculado pela seguinte equação:

$$D_{Sauter} = \frac{D_{63,2}}{\left[\Gamma\left(1 - \frac{1}{n}\right) \right]} \quad (6.1)$$

$$\Gamma(x) = \int_0^{\infty} z^{x-1} \exp(-z) dz$$

A partir dos parâmetros obtidos na TABELA 6.11 e da EQUAÇÃO (6.1), o diâmetro de Sauter calculado equivale a 7,39 μ m, indicando que a população de partículas acima de 400# pode ser representada por esse valor.

6.1.5.2. Análise granuloquímica

Nessa seção, é apresentado o estudo granuloquímico das diversas frações granulométricas do concentrado willemítico estudado. A Votorantim Metais Zinco forneceu a análise granuloquímica das seguintes frações do concentrado: +100 mesh, +170 mesh, +200 mesh, +270 mesh, +325 mesh, +400 mesh e - 400#, além do concentrado recebido da Votorantim Metais. Os parâmetros estudados foram: porcentagens de zinco, sulfeto, sulfato, enxofre total, ferro, cálcio, magnésio, fluoreto, alumínio, cádmio, cobre, cobalto, níquel, cromo, arsênio, estanho, germânio, bário, vanádio e sílica (SiO₂). Os resultados estão apresentados na TABELA 6.13.

TABELA 6.13 - Composição do concentrado silicatado willemítico com presença de bolsões disseminados de sulfeto de zinco por faixa granulométrica.

Elemento	Unidade	Retido 100 mesh	Retido 170 mesh	Retido 200 mesh	Retido 270 mesh	Retido 325 mesh	Retido 400 mesh	Passante 400 mesh	Concentrado Final	Técnica Analítica
Zn	%	46,98	50,01	52,20	51,73	51,80	52,34	38,42	43,23	Volumetria
S (Sulfeto)	%		0,7120	0,8042	0,8081	0,8452	0,8780	0,7241	0,8215	ICP - Plasma
S(Total)	%		0,7480	0,8390	0,8560	0,8840	0,9170	0,7990	0,8880	ICP - Plasma
S (Sulfato)	%		0,0360	0,0348	0,0479	0,0388	0,0390	0,0749	0,0665	ICP - Plasma
Fe	%	2,70	2,77	3,02	3,20	3,15	3,22	6,57	4,91	AbSORção Atômica
Ca	%	3,34	1,56	1,12	1,08	0,96	0,95	4,22	3,10	AbSORção Atômica
Mg	%	1,8200	0,9000	0,6800	0,6200	0,5800	0,5900	2,7800	1,9000	AbSORção Atômica
F	%		0,0073	0,0077	0,0061	0,0067	0,0068	0,0183	0,0130	Eletrodo Ion Especifico
Al	%	0,0969	0,0722	0,0680	0,0701	0,0701	0,0722	0,3752	0,2700	AbSORção Atômica
Cd	%	0,0435	0,0311	0,0304	0,0326	0,0318	0,0340	0,0398	0,0360	AbSORção Atômica
Cu	%	0,0203	0,0178	0,0223	0,0266	0,0313	0,0366	0,0416	0,0350	AbSORção Atômica
Co	%	0,0018	0,0001	0,0001	0,0012	0,0012	0,0012	0,0039	0,0024	AbSORção Atômica
Ni	%	0,0016	0,0009	0,0009	0,0006	0,0006	0,0009	0,0033	0,0003	AbSORção Atômica
Cr	%	0,0021	0,0011	0,0011	0,0010	0,0011	0,0012	0,0023	0,0017	AbSORção Atômica
As	ppm		101,00	101,89	112,77	110,72	101,90	72,88	88,15	ICP - Plasma
Sb	ppm		1,59	0,91	0,91	1,07	1,67	2,91	2,57	ICP - Plasma
Ge	ppm		6,93	10,00	17,00	2,47	7,24	6,01	4,78	Colorimetria
Ba	%	0,0479	0,0501	0,0557	0,0520	0,0523	0,0490	0,0492	0,0532	ICP - Plasma
V	%	0,0040	0,0041	0,0044	0,0045	0,0048	0,0047	0,0094	0,0069	AbSORção Atômica
SiO ₂	%		23,66	24,59	23,39	24,31	23,62	21,40	21,96	gravimetria
Ag	ppm	69	61	86	87	104	101	85	87	AbSORção Atômica
Pb	%	0,42	0,50	0,57	0,63	0,85	1,38	1,08	1,10	AbSORção Atômica

Os dados obtidos podem ser mais bem analisados através de gráficos, os quais permitem uma melhor visualização do comportamento dos constituintes do minério segundo a diminuição da granulometria do concentrado. O estudo granulométrico é de grande importância no trabalho em questão, pois possibilita entender a distribuição dos compostos na matriz do concentrado. Acredita-se que elementos que aumentem sua concentração com a diminuição do tamanho da partícula são encontrados em maior quantidade no interior do cristal (occlusos) ou no interior das partículas; já os elementos que apresentam comportamento oposto possuem a característica de encontrarem-se em maior quantidade sob a forma liberada. Por sua vez, aqueles que mantêm sua concentração constante em todas as faixas granulométricas encontram-se distribuídos uniformemente pela matriz do concentrado.

Os parâmetros que tiveram o comportamento analisado foram: zinco, pois é o metal de interesse; sílica, devido à formação de sílica gel na lixiviação do concentrado; sulfeto, sulfato e enxofre total, devido aos bolsões de enxofre presentes no minério; e, ainda, cálcio e magnésio, que estão presentes no concentrado sob a forma de carbonatos.

Nos gráficos representando os dados obtidos, não estão apresentados os resultados da fração -400# e o concentrado willemítico.

Zinco e sílica

No gráfico apresentado na FIGURA 6.14, percebe-se que a concentração do zinco sofre um leve aumento entre as três primeiras faixas granulométricas (+200#), mantendo uma uniformidade em relação às demais faixas. A concentração da sílica permanece relativamente invariável na faixa estudada, ressaltando-se que não foi realizada determinação de SiO₂ na fração +100#.

De forma geral, tanto o zinco quanto a sílica se distribuem homogeneamente nas frações granulométricas compreendidas entre as faixas granulométricas de 100# e 400#.

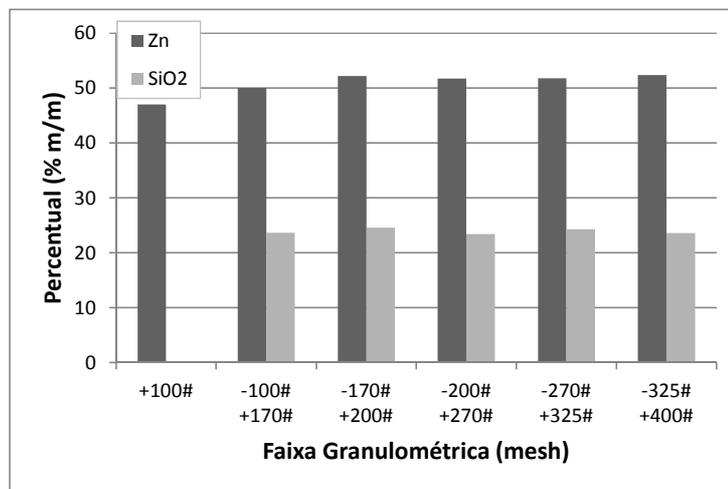


FIGURA 6.14 - Percentual de zinco e sílica por faixa granulométrica.

Sulfeto, sulfato e enxofre total.

O comportamento das espécies de enxofre é mostrado na FIGURA 6.15.

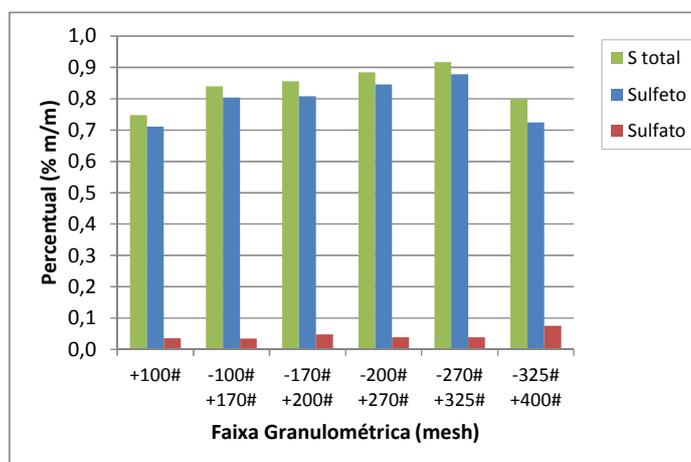


FIGURA 6.15 - Percentual de sulfeto, sulfato e enxofre total por faixa granulométrica.

Pode-se perceber, a partir da FIGURA 6.15, que a concentração de sulfato se mantém constante com a diminuição da granulometria do minério; já a concentração do sulfeto aumenta continuamente (até a fração -270# +325#) com o aumento da área disponível, ou seja, a redução do tamanho do grão do concentrado proporciona uma melhor exposição do sulfeto para possível lixiviação. O enxofre total (na forma de sulfeto e na forma de sulfato) segue o comportamento da soma das duas frações.

Cálcio e magnésio

O gráfico da concentração de cálcio e de magnésio por faixa granulométrica está apresentado na FIGURA 6.16.

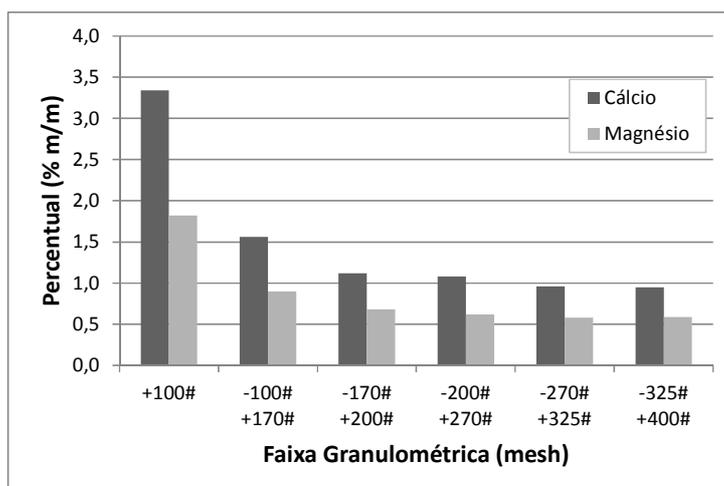


FIGURA 6.16 - Percentual de cálcio e magnésio por faixa granulométrica.

O comportamento da concentração de cálcio e de magnésio é muito semelhante. Em ambos os casos, a queda da concentração é bem definida até granulometrias superiores a 200 mesh, com estabilização nas frações menores. Uma possível explicação é a possibilidade de a dolomita estar concentrada no interior das partículas, fazendo com que ela se acumule nas frações mais grosseiras. Esse acúmulo pode afetar os processos de lixiviação dessas frações, uma vez que os carbonatos são os principais consumidores de ácido.

6.2. Ensaios de Lixiviação

Os ensaios de lixiviação foram executados de forma a permitir uma abordagem sistematizada das variáveis. Todos os resultados numéricos dos experimentos e dos cálculos realizados encontram-se no ANEXO C.

6.2.1. Ensaios preliminares

O intuito dos ensaios preliminares de lixiviação foi auxiliar no estabelecimento da metodologia experimental, fornecendo dados referentes à massa do concentrado

necessária à coleta das amostras, à concentração de ácido e ao tempo dos experimentos. Os resultados desses ensaios estão apresentados na FIGURA 6.17.

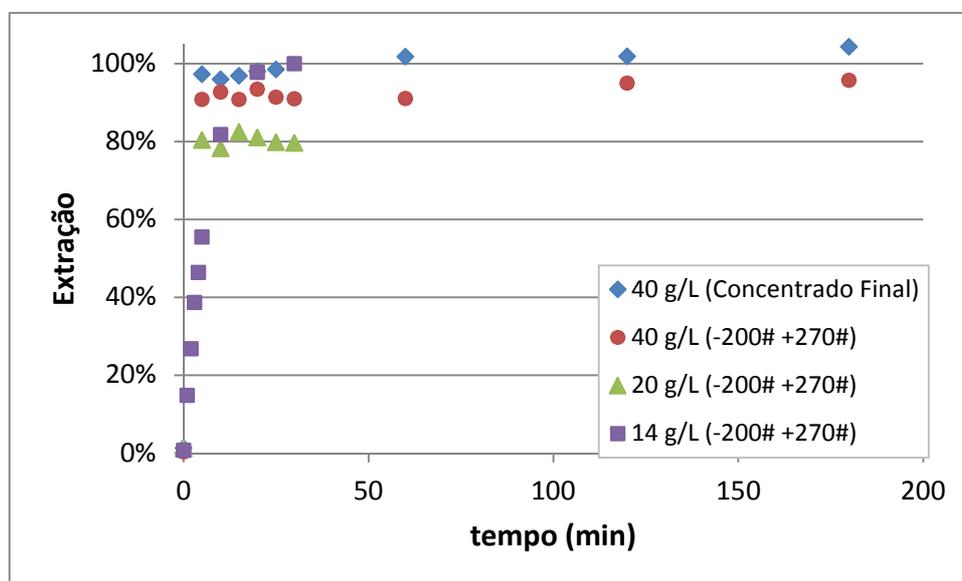


FIGURA 6.17 – Ensaios preliminares. Condições fixadas: 50°C e 840 rpm.

Primeiramente, lixiviou-se o concentrado com uma acidez de 40 g/L, cuja concentração é próxima daquela utilizada na etapa de lixiviação ácida da planta de silicatado da unidade de zinco da Votorantim Metais de Três Marias. Como o objetivo principal desta etapa do trabalho era o estudo cinético, fez-se necessário obter uma quantidade significativa de pontos experimentais que mostrassem a evolução da extração do metal de interesse em função do tempo. De acordo com a FIGURA 6.17, observa-se que, para o primeiro experimento, a extração máxima de zinco ocorreu nos primeiros cinco minutos de reação (primeiro ponto amostrado). Esse resultado inviabiliza o estudo cinético, pois não permite uma análise da evolução da curva de extração (região de ascensão).

Em face do exposto, o experimento seguinte foi realizado com uma condição que permitisse uma lixiviação mais lenta. Conhecendo, pelo teste de granulometria, que a maior parte do minério é constituída por finos (passante em 400#), testou-se uma faixa mais grosseira (-200# +270#) a fim de se verificar a cinética de sua lixiviação.

Novamente, pela FIGURA 6.17, percebe-se que a cinética ocorreu de maneira similar ao primeiro teste. Por fim, procedeu-se à diminuição da acidez para metade do valor inicial, e, novamente, não foi obtida uma condição que permitisse estudar a cinética de lixiviação.

O procedimento seguinte foi reduzir ainda mais a concentração do agente lixiviante (6 g/L) e diminuir a temperatura de lixiviação (30°C), cujos resultados serão apresentados a seguir.

6.2.2. Ensaios da influência da concentração de ácido sulfúrico

Com o intuito de se investigar a cinética da lixiviação do concentrado, estudou-se a variação da concentração do ácido sulfúrico na solução lixiviante. Como a lixiviação dos ensaios preliminares ocorreu nos primeiros cinco minutos de reação e não foi possível obter pontos que permitissem análise da cinética, os testes de acidez foram conduzidos a uma temperatura mais baixa (30°C) e com uma granulometria mais grosseira (-200# +270#), de modo a diminuir a taxa de extração. Na FIGURA 6.18, são mostrados os resultados experimentais para o teste da acidez.

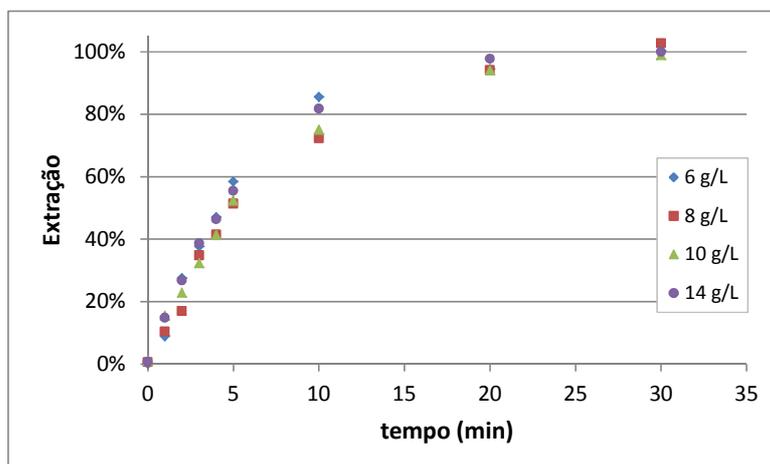


FIGURA 6.18 – Ensaios da influência da concentração de ácido sulfúrico.

Condições fixadas: 30 °C, 840 rpm, -200# +270#.

Nota-se que, para os níveis investigados, a cinética de lixiviação foi similar para todas as curvas, sobretudo nos primeiros 5 primeiros minutos de teste (FIGURA 6.18), indicando, *a priori*, que a extração não é muito sensível em relação à concentração de ácido.

Uma primeira análise deve ser efetuada sobre os íons na solução, uma vez que o mecanismo de reação é fortemente dependente dessa condição. TERRY & MONHEMIUS (1983) estudaram a lixiviação de willemita em ácido sulfúrico com a adição de sulfato de sódio em pH 3 e em pH 1,2. Os autores mostraram que não houve diferença nas curvas de lixiviação para o pH 3, onde, pelo diagrama de especiação, há predominância do íon sulfato. Já para pH 1,2, onde há a predominância do íon bissulfato (HSO_4^-), a adição do mesmo sal alterou consideravelmente a cinética de lixiviação.

Faz-se necessário, para melhor comparação dos testes, trabalhar em condições similares de lixiviação, ou seja, mantendo-se as mesmas espécies presentes em todos os ensaios. Como os íons influenciam fortemente o mecanismo de reação da lixiviação dos silicatos de zinco, como já demonstrado por TERRY & MONHEMIUS (1983), as concentrações de ácidos testadas no presente trabalho foram aquelas que apresentavam as mesmas espécies predominantes, como mostrado na TABELA 6.14. Considerou-se, para o cálculo desses valores, que os coeficientes de atividade são iguais a unidade.

TABELA 6.14 – Cálculo do equilíbrio químico do ácido sulfúrico considerando solução ideal.

Concentração (g/L)	14	10	8	6
pH	0,82	0,95	1,04	1,15
$\alpha\text{H}_2\text{SO}_4$	0,01%	0,01%	0,01%	0,01%
αHSO_4^-	92,71%	90,28%	88,34%	85,37%
αSO_4^{2-}	7,28%	9,71%	11,65%	14,63%

O diagrama de especiação, mostrado na FIGURA 6.19, permite visualizar as condições experimentais do presente trabalho em comparação ao trabalho de TERRY & MONHEMIUS (1983). Nesse diagrama, nota-se que, na faixa de pH estudada neste trabalho, praticamente não há mudança da espécie predominante na solução lixiviante, o que pode indicar que o mecanismo de lixiviação do concentrado silicatado tenha maior dependência em relação à presença de determinados ânions do que com a presença de íons hidrogênio (H^+) no meio aquoso.

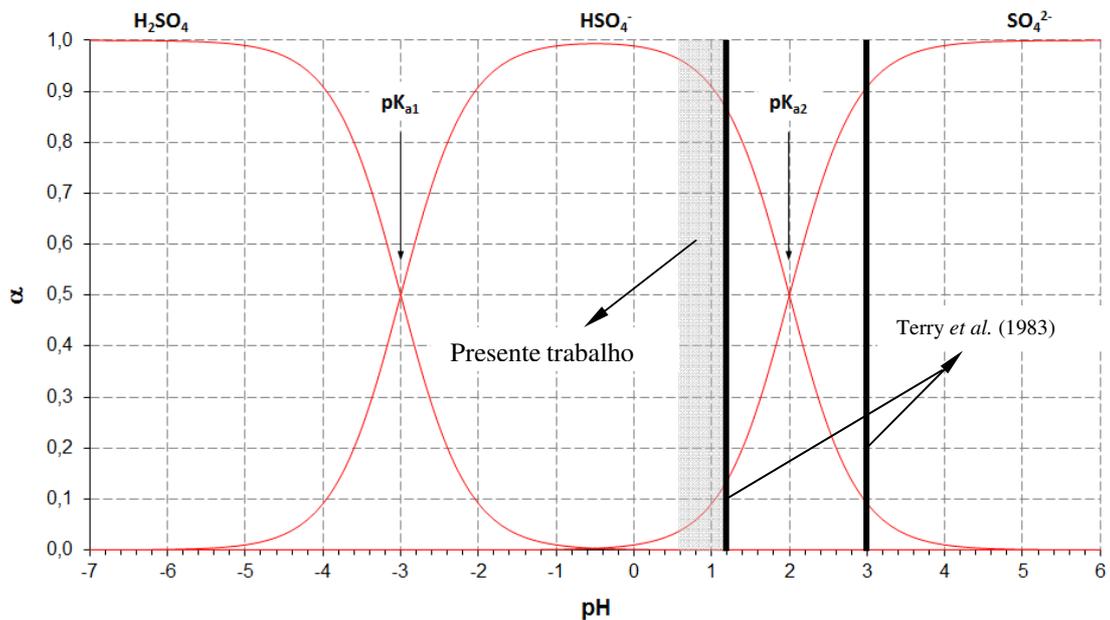


FIGURA 6.19 – Diagrama de distribuição de espécies do ácido sulfúrico (25°C).

6.2.3. Ensaios da influência da granulometria

Posteriormente, foram investigados os efeitos da variação da granulometria na lixiviação do concentrado silicatado, sendo os resultados apresentados na FIGURA FIGURA 6.20. Com o intuito de se realizar os ensaios com uma extração suficientemente lenta, a fim de se obter uma boa resolução da curva, foram mantidas a temperatura em 30°C e a acidez em 6 g/L.

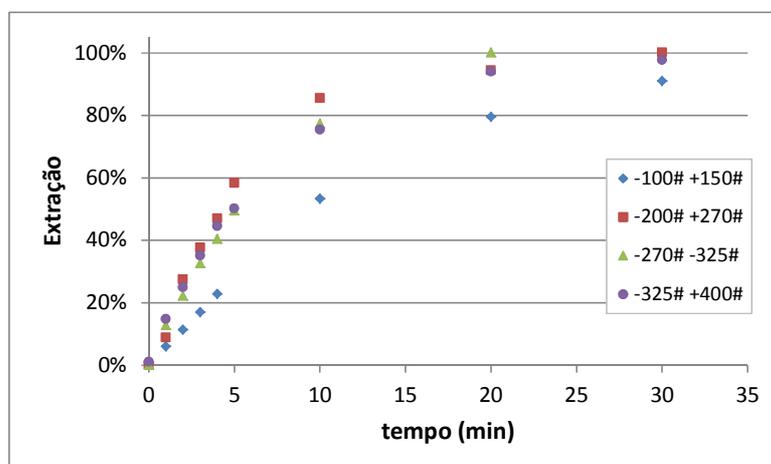


FIGURA 6.20 – Ensaio de lixiviação variando a granulometria.

Condições fixadas: 30°C, 840 rpm, 6 g/L.

Observa-se, como esperado, que a faixa mais grosseira do concentrado possui uma cinética de lixiviação bem mais lenta do que as outras faixas, pois a inclinação nos primeiros minutos está abaixo das demais e não se obteve 100% de extração durante o tempo do ensaio (FIGURA 6.20). Considerando os ensaios restantes (excetuando a faixa -100# +150#), nota-se que estes apresentaram uma inclinação inicial muito próxima (FIGURA 6.20), o que permite dizer que a taxa de liberação foi equivalente nesse tempo. Entre 5 e 30 minutos, as taxas diminuíram chegando ao valor máximo de 100% dentro do período do ensaio.

Somente com os dados da modelagem das curvas cinéticas é que são obtidas informações adicionais acerca do efeito da granulometria na extração de zinco.

6.2.4. Ensaio da influência da temperatura

Por fim, foram realizados os ensaios variando-se a temperatura, mostrados na FIGURA 6.21.

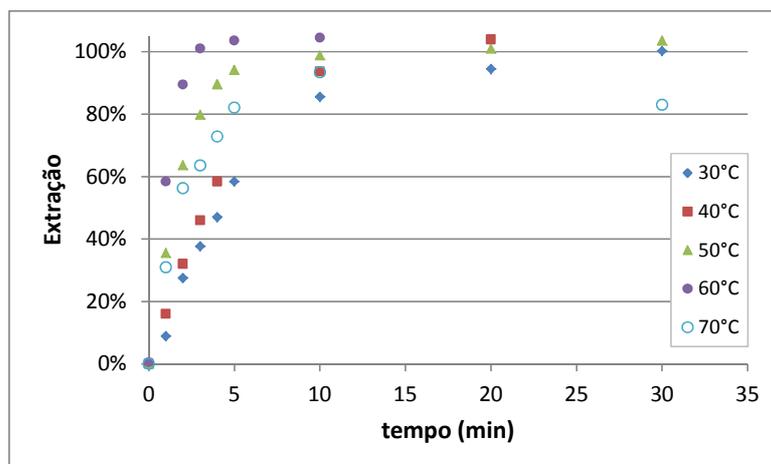


FIGURA 6.21 – Ensaio de temperatura.

Condições fixadas: 840 rpm, -200# +270#, 6g/L de ácido.

Conforme explicado no item 4.1, o aumento da temperatura favorece a lixiviação por aumentar a velocidade de reação química e a difusão do ácido. A relação entre a velocidade da reação química e a temperatura é função do mecanismo de reação e sua respectiva energia de ativação, cuja relação com o parâmetro k é mostrada na EQUAÇÃO (4.1). A difusão, ao contrário da reação química, é uma função menos sensível em relação a mudanças térmicas, visto que o coeficiente de difusão é diretamente proporcional à temperatura, como mostrado pela EQUAÇÃO (6.2) (Equação de Stokes-Einstein). Uma pequena variação na temperatura na escala absoluta possui um efeito mais significativo na taxa de reação química do que no coeficiente de difusão.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\mu R_0} \quad (6.2)$$

Na EQUAÇÃO (6.2),

T = temperatura absoluta;

k_b = constante de Boltzmann;

μ = Viscosidade do meio;

R_0 = Raio do soluto.

Observa-se que, entre 30 e 60°C (FIGURA 6.21), houve um aumento natural da taxa de lixiviação, conforme também pôde ser verificado por SOUZA *et al.* (2007). Esse efeito pôde ser notado pela diminuição do tempo de máxima conversão e pelo aumento da inclinação nos períodos iniciais. Estão representados na TABELA 6.15, os tempos necessários para se atingir uma máxima conversão, todos calculados graficamente.

TABELA 6.15 – Relação do tempo de máxima conversão com base nos dados experimentais.

Temperatura (°C)	τ (min)
30	30
40	17
50	10
60	3

A curva de extração na condição de 70°C apresentou comportamento fora da tendência apresentada pelas outras (FIGURA 6.21). Em muitos estudos cinéticos, essa mudança, em função da temperatura, é observada em virtude da mudança de mecanismo de extração, o que pode ser comprovado pelos resultados de modelagem dos dados experimentais que serão apresentados posteriormente.

Ao se comparar os efeitos encontrados entre as curvas apresentadas na FIGURA 6.20 e na FIGURA 6.21, nota-se que a cinética de lixiviação do concentrado silicatado em meio sulfúrico é mais sensível em relação à temperatura do que à granulometria. Esse fato é um indício de que a reação química pode ser a etapa controladora do processo, visto que a difusão na camada de inertes ou nos poros é menos sensível em relação à variação de temperatura.

6.2.5. Modelagem dos dados experimentais de lixiviação

Os resultados da modelagem foram divididos conforme os três efeitos avaliados nos ensaios de lixiviação: acidez, granulometria e temperatura. A intensidade de agitação dos ensaios (840 rpm) foi escolhida com o intuito de se garantir uma agitação homogênea dentro do reator. Uma consequência dessa escolha é a redução do efeito da transferência de massa em torno das partículas, uma vez que a espessura da camada limite é reduzida com o aumento da agitação. Por esse fato, o modelo de transferência de massa não se ajustou adequadamente a nenhum dos experimentos, podendo-se inferir que a lixiviação foi efetuada sob agitação suficientemente elevada, de forma que a transferência de massa na camada hidrodinâmica não foi a etapa limitante do processo de extração. Todos os gráficos do ajuste do modelo de transferência de massa aos dados experimentais se encontram no ANEXO D.

6.2.5.1. Efeitos da acidez

Primeiramente, foram modeladas as curvas cinéticas de extração de zinco em função da concentração do ácido sulfúrico, cujos resultados estão apresentados nas FIGURAS 6.22 e 6.23 e TABELA 6.16. Pelos resultados obtidos, nota-se, claramente, que a equação que representa o mecanismo de reação química possui um melhor ajuste (maior valor de R^2 - TABELA 6.16) em comparação à equação da difusão na camada de inertes. Esse é um forte indício que vem reafirmar a suposição levantada na discussão do efeito da temperatura na extração de zinco (item 6.2.4). A partir dessa informação, procedeu-se a determinação da ordem da reação.

O modelo do núcleo em diminuição considera que a reação química, como etapa controladora do processo, possui ordem de reação unitária. Por isso, segundo a EQUAÇÃO (4.58), um gráfico de τ (inverso das inclinações da FIGURA 6.22 (b)) em função do inverso da concentração do agente lixivante ($1/C_{Af}$) é uma reta ascendente que se inicia na origem do plano cartesiano.

Com o intuito de se confirmar essa tendência do modelo, foi construído um gráfico de τ em função de $1/C_{Af}$, que se encontra na FIGURA 6.24. Cabe ressaltar que a

concentração do ácido foi baseada na espécie H^+ , uma vez que a reação química ocorre devido a esse íon. O cálculo da concentração de H^+ foi realizado utilizando as equações de balanços de massa, de equilíbrio e de carga para uma solução aquosa de H_2SO_4 a $25^\circ C$ (TABELA 6.17).

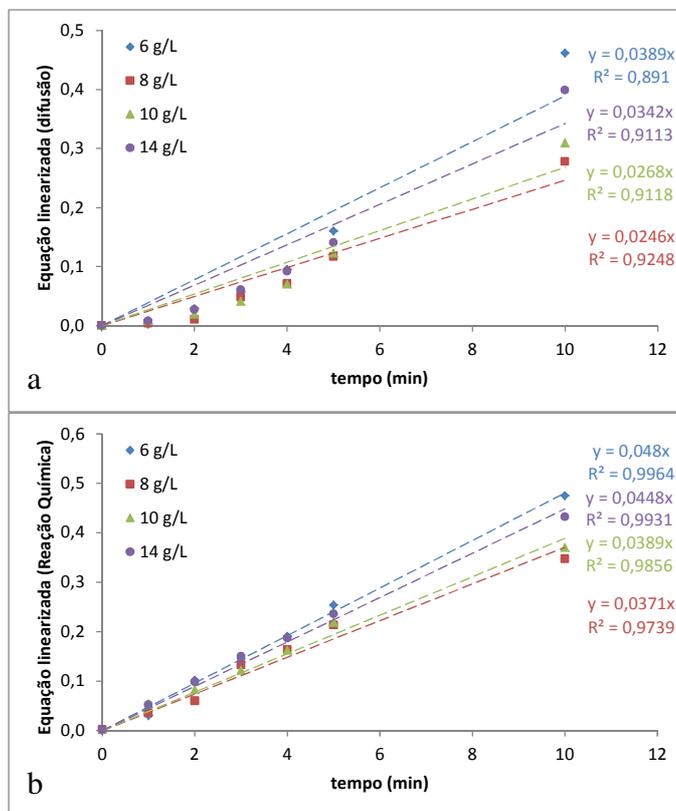


FIGURA 6.22 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da concentração de ácido, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

TABELA 6.16 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da concentração do ácido.

Etapa Controladora	C (g/L)	Inclinação (min^{-1})	τ (min)	R ²
Difusão na camada de inertes	6	0,0389	25,7	0,8910
	8	0,0246	40,7	0,9248
	10	0,0268	37,3	0,9118
	14	0,0342	29,2	0,9113
Reação Química	6	0,0480	20,8	0,9964
	8	0,0371	26,9	0,9739
	10	0,0389	25,7	0,9856
	14	0,0448	22,3	0,9931

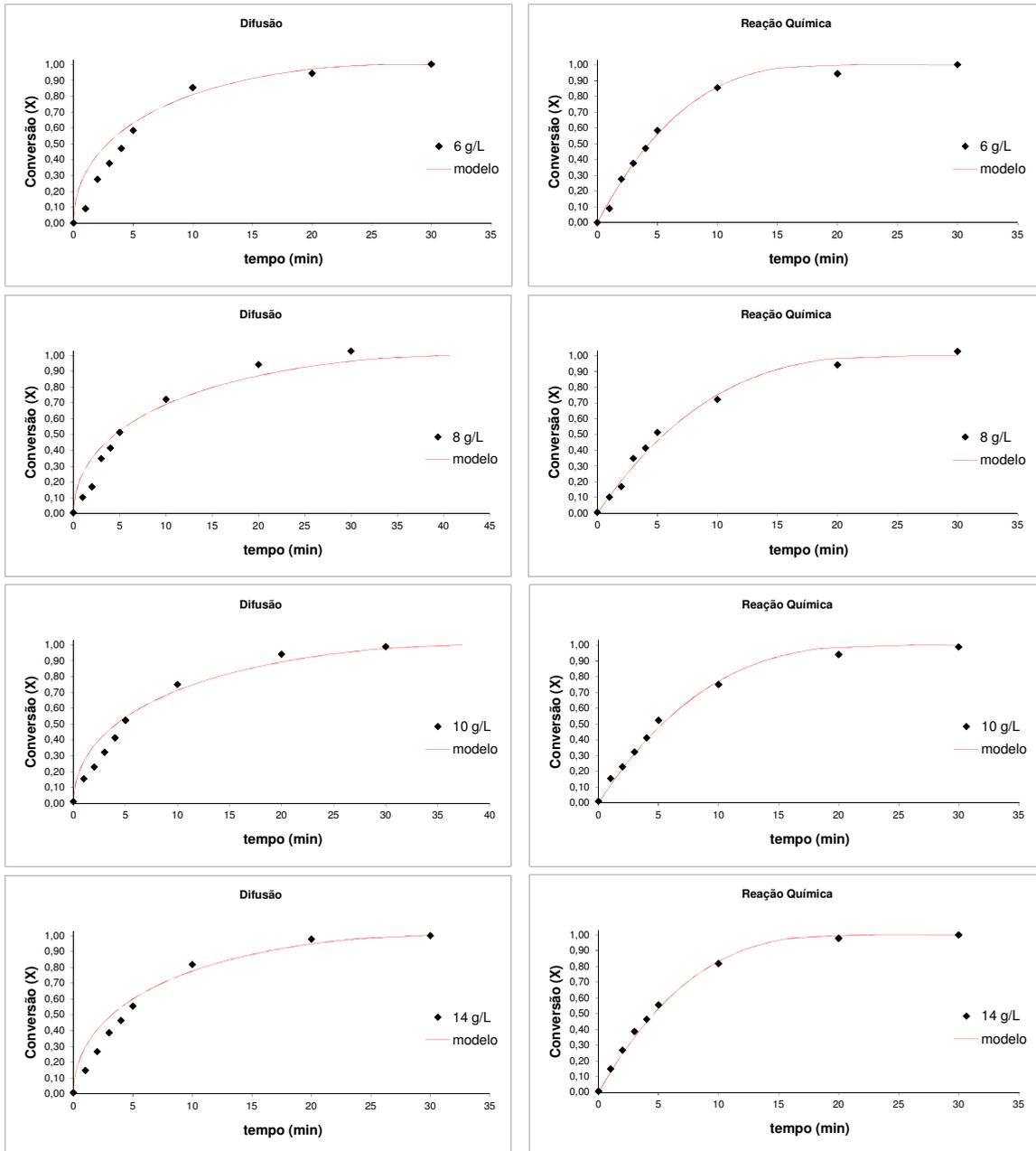


FIGURA 6.23 – Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da concentração do ácido.

TABELA 6.17 – Concentrações hidrogeniônicas das soluções de ácido sulfúrico.

[H ₂ SO ₄] (g/L)	[H ₂ SO ₄] (mol/L)	[H ⁺] (mol/L)
6	0,061	0,069
8	0,082	0,090
10	0,102	0,110
14	0,143	0,152

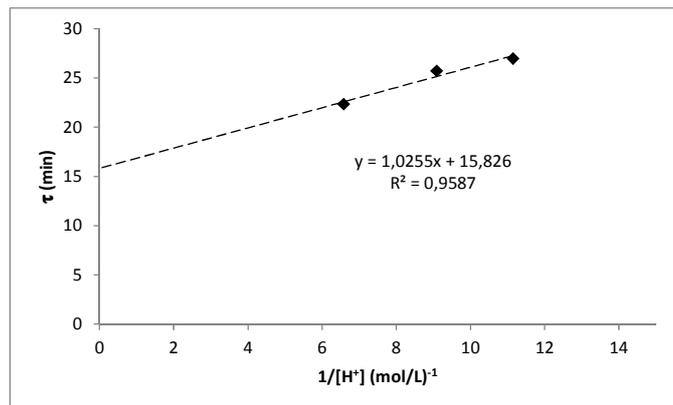


FIGURA 6.24 – Verificação da ordem unitária de reação química.

De acordo com a FIGURA 6.24, observa-se que o comportamento dos dados experimentais é linear. No entanto, o intercepto da reta não se encontra na origem, indicando que a ordem da reação não é necessariamente unitária. Em face do resultado, realizou-se a determinação da ordem de reação modificando-se a EQUAÇÃO (4.58) da seguinte forma:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bk_s C_{Af}^n} \quad (6.3)$$

O expoente n da EQUAÇÃO (6.3) representa a ordem da reação e pode ser determinado aplicando-se a função logarítmica nos dois lados da expressão acima (EQUAÇÃO (6.4)).

$$\ln(\tau) = -n \cdot \ln(C_{Af}) + \ln\left(\frac{\rho_B R}{bk_s}\right) \quad (6.4)$$

A partir da EQUAÇÃO (6.4), observa-se que a inclinação do gráfico $\ln(\tau)$ em função de $\ln(C_{Af})$ fornece o valor de n esperado e, segundo a FIGURA 6.25, a ordem da reação é em torno de 0,36.

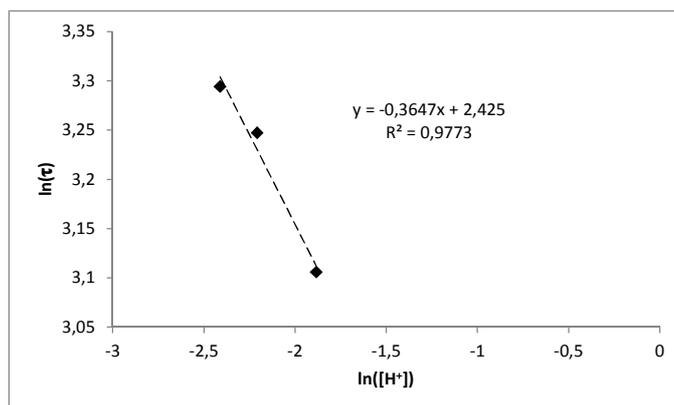


FIGURA 6.25 – Determinação da ordem de reação química ($n = 0,36$).

Para a confirmação do valor de n , determinado na FIGURA 6.25, um gráfico de τ em função de $1/[H^+]^{0,36}$ foi construído (FIGURA 6.26). Pode-se notar que, após a correção do valor da ordem de reação, houve tanto a continuidade da tendência linear dos dados experimentais quanto a intercessão da regressão linear na origem do plano cartesiano, indicando que, dessa forma, o modelo proporciona uma melhor representação física do sistema em estudo e um melhor ajuste aos dados.

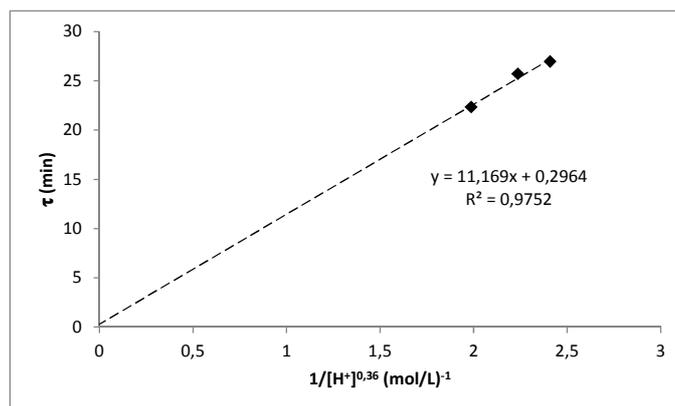


FIGURA 6.26 – Confirmação da ordem de reação ($n = 0,36$).

TERRY & MONHEMIUS (1983), em seus estudos sobre a dissolução ácida da willemita e hemimorfita, determinaram que a lixiviação da willemita em baixos valores de pH e temperatura é controlada pela reação química e que a ordem da reação pode variar de 0,4 a 0,5, dependendo da condição do sistema. Comparando a ordem de reação obtida no presente trabalho ($n = 0,36$) com a obtida por TERRY & MONHEMIUS (1983), observa-se uma coerência nos resultados.

De posse dos dados das TABELAS 6.16 e 6.17, foi possível, com o auxílio da EQUAÇÃO (6.3), calcular o valor da constante da velocidade específica da reação química (k_s), que estão apresentados na TABELA 6.18.

TABELA 6.18 – Cálculo da constante de velocidade específica da reação química.

($b = 1$, $n = 0,36$, $\rho_B = 18,18 \text{ mol/L}$ e $R = 32\mu\text{m}$).

$[H^+] \text{ (mol/L)}$	$k \text{ (}\mu\text{m/s)}$	$k_s \text{ (mol de willemita/cm}^2\text{.s)}$
0,069	1,235	$4,65 \cdot 10^{-8}$
0,090	0,867	$3,60 \cdot 10^{-8}$
0,110	0,843	$3,77 \cdot 10^{-8}$
0,152	0,863	$4,34 \cdot 10^{-8}$

Os dados de velocidade específica, apresentados na TABELA 6.18, são duas ordens de grandeza superiores em relação ao encontrado por TERRY & MONHEMIUS (1983) ($k_s = 2,70.10^{-10}$ mol de willemita/cm².s). Contudo, os últimos obtiveram o valor de k_s utilizando willemita sintética, diferentemente do concentrado aqui estudado. Conforme apresentado na análise granulométrica, o concentrado willemítico apresenta, em sua composição, a dolomita e outros minerais que consomem paralelamente o ácido sulfúrico. Esse consumo pode afetar, de certa forma, os valores de k_s obtidos (TABELA 6.18), tornando-os valores aparentes e não absolutos.

6.2.5.2. Efeitos da granulometria

Os resultados da modelagem cinética para as curvas em função da granulometria estão apresentados nas FIGURAS 6.27 e 6.28 e TABELA 6.19. Pode-se observar, novamente, que a modelagem pela reação química melhor se ajustou aos dados experimentais, corroborando a etapa de reação química como a controladora do processo. Os valores da constante de velocidade (k_s) foram calculados semelhantemente ao item anterior, sendo os dados apresentados na TABELA 6.20. Pode-se observar que, por essa tabela, com exceção da faixa granulométrica mais grosseira, as ordens de grandeza dos valores de k_s correspondem aos dados obtidos anteriormente (TABELA 6.18).

O valor da constante de velocidade está associado à área superficial disponível das partículas para a reação com o agente lixiviante. Como essa área também é função da granulometria do material particulado, foi construído um gráfico relacionando a constante k_s com a área superficial de cada fração granulométrica, determinada na parte de caracterização (FIGURA 6.29).

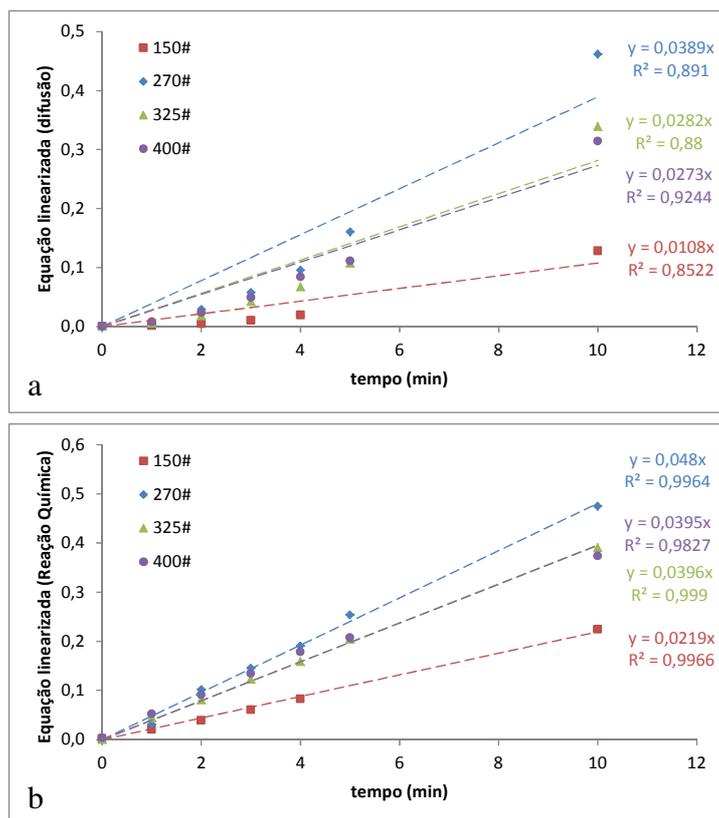


FIGURA 6.27 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da granulometria do concentrado, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

TABELA 6.19 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da granulometria do concentrado.

Etapa Controladora	Faixa Granulométrica	Inclinação (min^{-1})	τ (min)	R^2
Difusão na camada de inertes	-100# +150#	0,0108	92,59	0,8522
	-150# +270#	0,0389	25,71	0,8910
	-270# +325#	0,0273	36,63	0,9244
	-325# +400#	0,0282	35,46	0,8800
Reação Química	-100# +150#	0,0480	20,83	0,9966
	-150# +270#	0,0219	45,66	0,9964
	-270# +325#	0,0396	25,25	0,9990
	-325# +400#	0,0395	25,32	0,9827

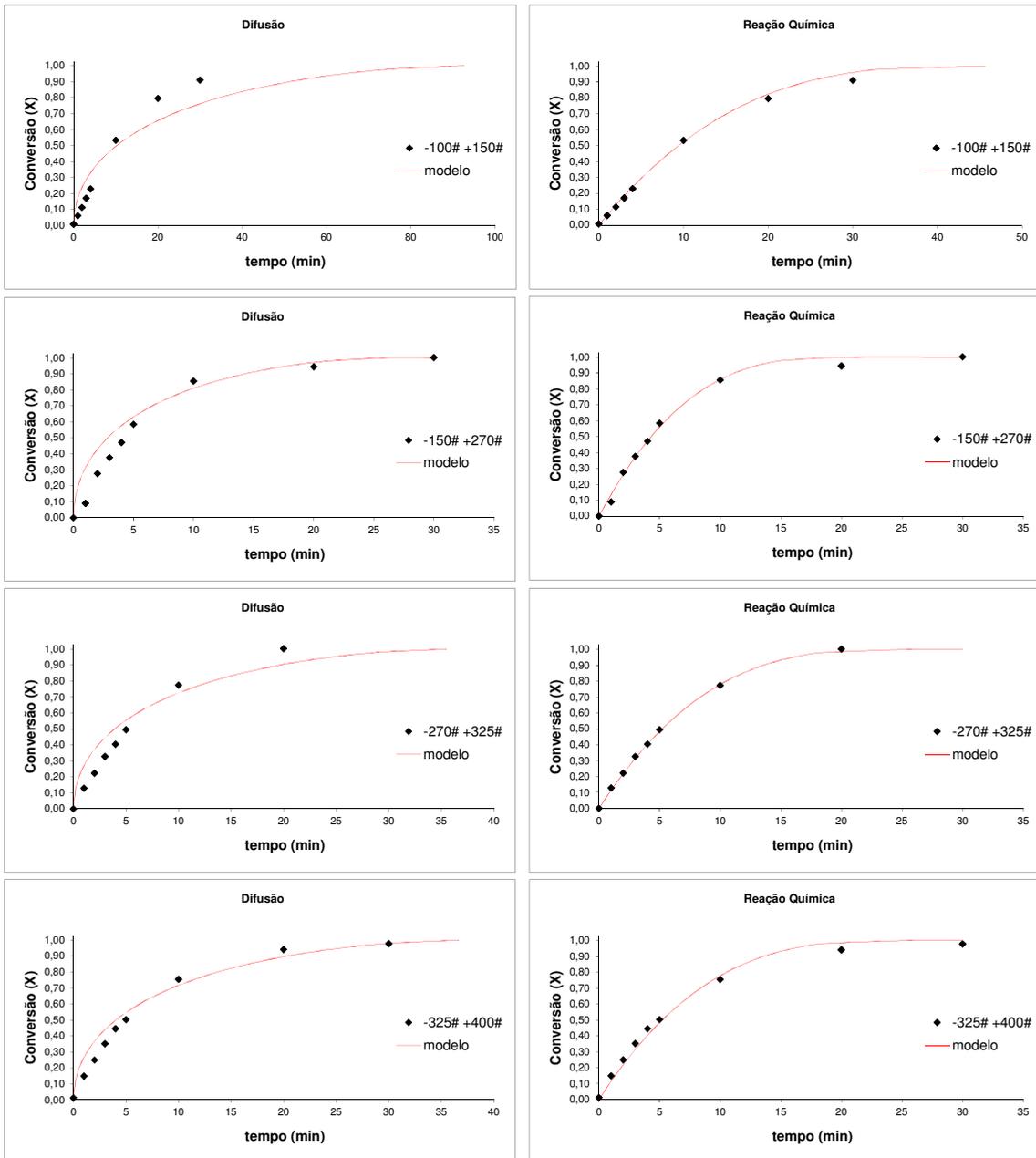


FIGURA 6.28 - Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da granulometria do concentrado.

TABELA 6.20 – Cálculo da constante de velocidade específica da reação química

($b = 1$, $n = 0,36$, $\rho_B = 18,18 \text{ mol/L}$ e $[H^+] = 0,069 \text{ mol/L}$).

R (μm)	k ($\mu\text{m/s}$)	k_s (mol de willemita/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$)
63,5	2,450	$9,24 \cdot 10^{-8}$
32,0	0,563	$2,12 \cdot 10^{-8}$
20,8	0,660	$2,49 \cdot 10^{-8}$
24,5	0,778	$2,93 \cdot 10^{-8}$

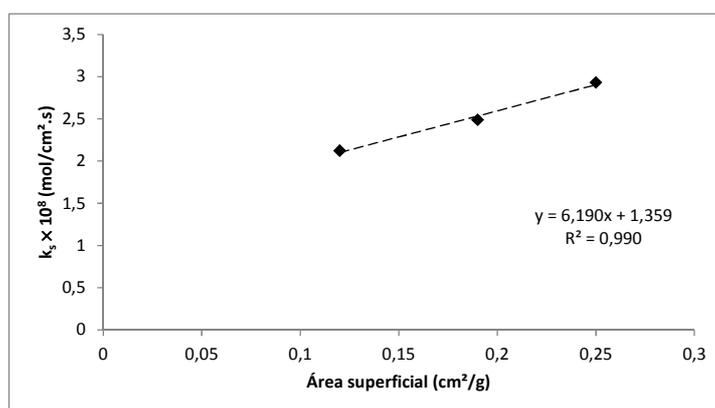


FIGURA 6.29 – Relação entre a constante de velocidade específica (k_s) e a área superficial.

Observa-se que o comportamento dos dados da FIGURA 6.29 é fortemente linear ($R^2 = 0,990$), mas, devido ao baixo valor da inclinação da regressão linear ($6,19 \times 10^{-8}$), a velocidade específica não possui uma variação acentuada com a área superficial. Resultados similares foram encontrados por TERRY & MONHEMIUS (1983), em que a equação linear obtida tinha uma inclinação da ordem de $(6,42 \pm 0,22) \times 10^{-8}$, indicando que essa tendência não tem grande dependência da forma sob a qual a willemita se encontra (sintética ou concentrado).

6.2.5.3. Efeitos térmicos

Para finalizar o estudo do conjunto de curvas cinéticas, foi realizada a modelagem das curvas em função da temperatura da solução. Os resultados estão apresentados nas FIGURAS 6.30 e 6.31 e TABELA 6.21. Ao se fazer uma avaliação de todos os resultados dos efeitos térmicos, observa-se que, com o aumento da temperatura do sistema, a equação referente à etapa de difusão na camada de inertes passa se ajustar tão bem quanto a equação de reação química. Nota-se que, pela FIGURA 6.31, os ensaios realizados nas temperaturas de 30 e 40°C são mais bem representados pela equação de reação química, ao passo que nas temperaturas de 50 e 60°C as duas equações são boas representantes e, por último, na temperatura de 70°C, o ajuste por difusão se sobressai ao de reação química. Esse fenômeno pode ser visualizado na curva de Arrhenius (FIGURA 6.32), cuja expressão matemática, na forma logarítmica, está apresentada na EQUAÇÃO (6.5).

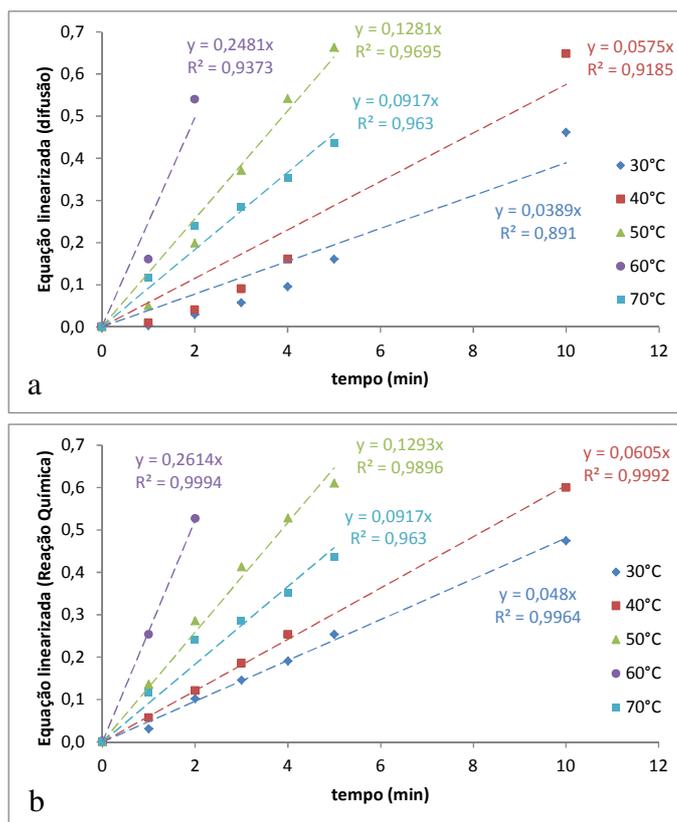


FIGURA 6.30 – Dados linearizados das curvas de lixiviação, em função da temperatura, segundo as etapas de difusão na camada de inertes (a) e reação química (b).

TABELA 6.21 – Parâmetros de ajuste do modelo do núcleo em diminuição às curvas cinéticas de lixiviação em função da temperatura.

Etapa Controladora	T (°C)	Inclinação (min ⁻¹)	τ (min)	R ²
Difusão na Camada de inertes	30	0,0389	25,71	0,8910
	40	0,0575	17,39	0,9185
	50	0,1281	7,81	0,9695
	60	0,2481	4,03	0,9373
	70	0,0917	10,91	0,9630
Reação Química	30	0,048	20,83	0,9964
	40	0,061	16,53	0,9185
	50	0,129	7,73	0,9695
	60	0,261	3,83	0,9373
	70	0,092	10,91	0,9630

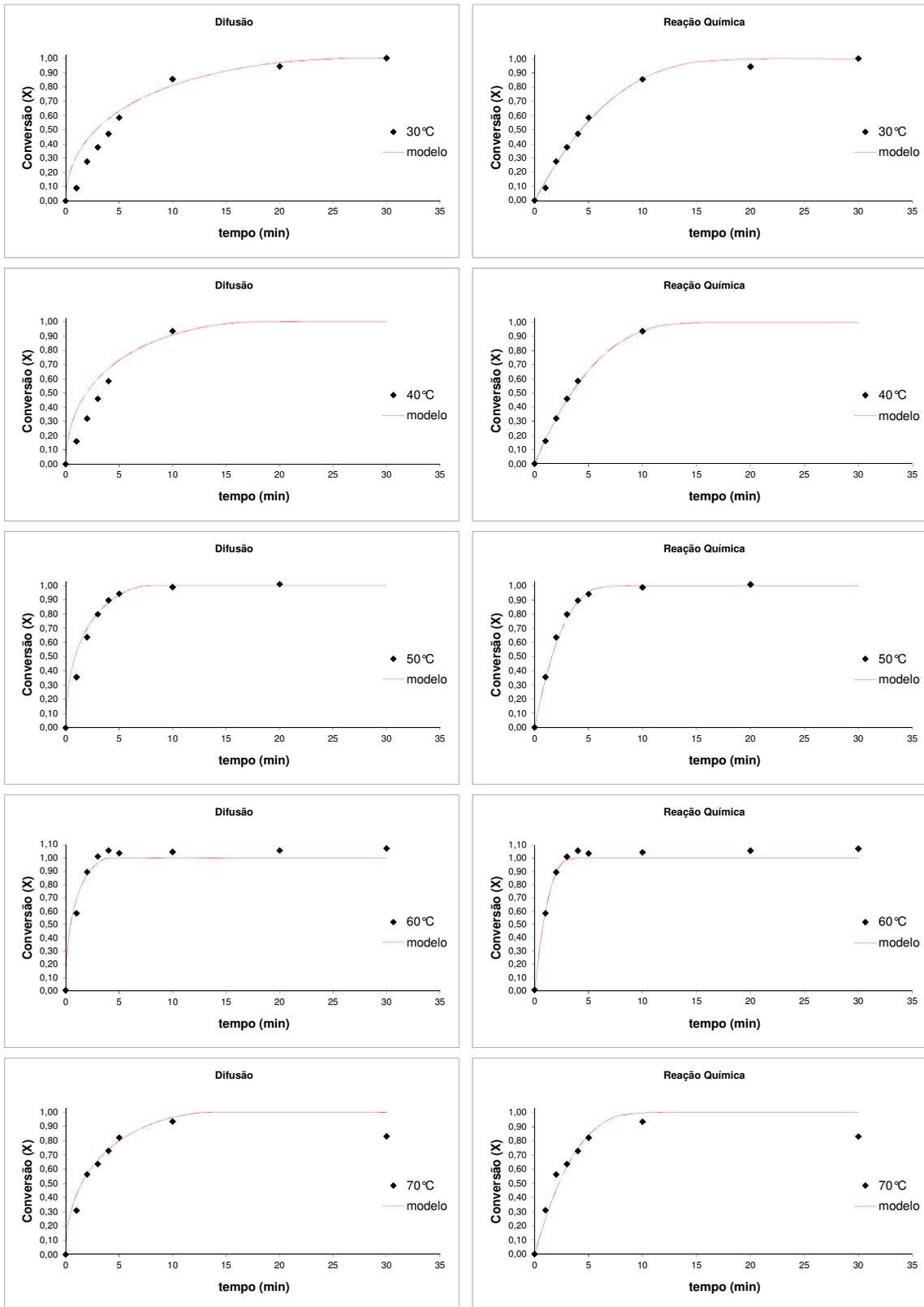


FIGURA 6.31 - Adequação do modelo de núcleo em diminuição às curvas de lixiviação em função da temperatura.

$$\log(k) = -\frac{Ea}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \log(A) \quad (6.5)$$

Na EQUAÇÃO (6.5), tem-se:

k = inclinação do modelo de reação química;

R = constante universal dos gases;

T = temperatura absoluta da solução lixiviante controlada durante o ensaio;

A = constante da equação de Arrhenius;

Ea = energia de ativação;

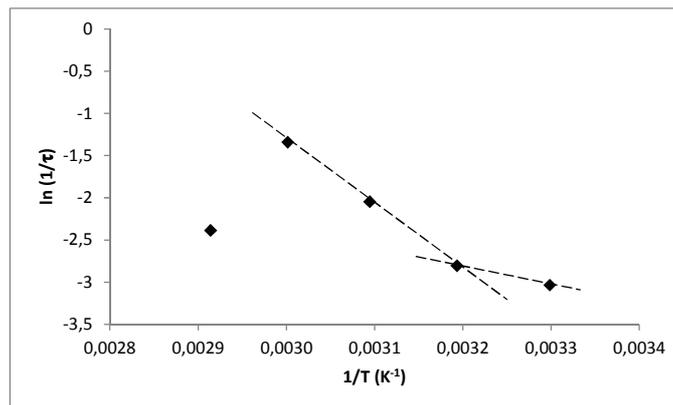


FIGURA 6.32 – Curva de Arrhenius para o modelo do núcleo em diminuição controlado pela reação química.

Na FIGURA 6.32, nota-se a mudança de inclinação entre os pontos de menor temperatura para a região intermediária, indicando que, nessa última, é possível haver uma cinética mista entre reação química e difusão. Já no ponto de 70°C, o primeiro da curva de Arrhenius, observa-se que este não possui comportamento linear semelhante aos demais, podendo esse fato ser um indício de que houve mudança no mecanismo do processo de lixiviação. TERRY & MONHEMIUS (1983) comprovam esse comportamento. Esses pesquisadores concluíram que em baixos valores de pH e de temperatura, o processo de lixiviação da willemita é dominado pela reação química,

enquanto que, com a elevação da temperatura, o processo se torna misto e depois difusivo.

Ressalta-se, neste ponto, que experimentos adicionais seriam essenciais na reafirmação desse fenômeno e, por isso, não faz sentido calcular a energia de ativação com esse conjunto de dados, uma vez que, com a mudança de mecanismo, seu valor pode sofrer grandes oscilações.

Na Votorantim Metais Zinco, Unidade de Três Marias (MG), o processo de lixiviação de concentrados willemíticos inicia-se com uma temperatura de 90°C e, ao término da cascata de reatores, essa temperatura pode atingir valores entre 75 a 80°C. Com esses parâmetros operacionais, sugere-se que, na planta hidrometalúrgica de zinco, a partir de concentrados silicatados, a extração é dominada por efeitos difusivos. Estudos similares de lixiviação indicam a existência desse efeito na planta de Três Marias. SOUZA *et al.* (2007) determinaram que o processo difusivo pode ser representado pelo modelo do grão em que a difusão ocorre nos poros das partículas de concentrados willemíticos calcinados. No entanto, o material deste presente trabalho, embora também seja concentrado willemítico, não sofreu calcinação, cujo processo causa grande impacto na área superficial e porosidade das partículas. Os baixos valores de área superficial e as imagens de MEV confirmam que o material utilizado neste estudo possui uma porosidade bem menor em comparação com o concentrado willemítico.

7. CONCLUSÕES

De acordo com a análise de difração de Raios-X, os compostos de zinco identificados no concentrado foram a willemita (Zn_2SiO_4) e a esfalerita (ZnS).

A partir da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura, pode-se concluir que as amostras são relativamente homogêneas, porém, não apresentam morfologia bem definida e nem a presença de macroporos visíveis.

Quanto à cinética de lixiviação do concentrado willemítico contendo esfalerita em soluções de ácido sulfúrico, tem-se que os resultados das curvas de extração de zinco em função do tempo demonstraram que tanto a concentração do ácido quanto a granulometria não tiveram efeito significativo no tempo para se alcançar a máxima extração. No entanto, a variação da temperatura possui grande influência na cinética de lixiviação, indicando que, dependendo da faixa de trabalho, há modificação no mecanismo de extração de zinco.

A modelagem cinética dos dados experimentais revelou que a dissolução da willemita em meio sulfúrico é controlada pela reação química quando a temperatura não ultrapassa 40°C . Nessa condição, a ordem da reação química não é unitária, apresentando valor de 0,36. Na faixa entre 40° e 60°C , o mecanismo passa a ter controle misto entre reação química e difusão na camada de inertes e, em temperaturas superiores a 70°C , a difusão passa ser a etapa limitante do processo de lixiviação.

Nas condições de controle do mecanismo de reação química, a constante da velocidade específica (k_s) é estimada em $4,0 \times 10^{-8}$ mol de willemita/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ para a granulometria -200# +270#. Curvas de velocidade específica em função da área superficial (S) revelaram um comportamento linear condizente com a literatura, com regressão linear estimada em $k_s = (1,19 \cdot 10^{-8} \cdot S + 1,36 \cdot 10^{-8})$ mol de willemita/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$.

A presença de bolsões de esfalerita diminui a quantidade de zinco extraído na lixiviação. A influência desses bolsões na cinética da lixiviação não pôde ser determinada, pois, apesar de existirem dados experimentais de lixiviação da willemita

na ausência da esfalerita, estes foram obtidos para uma elevada relação sólido/líquido, diferentemente dos dados obtidos neste trabalho, não sendo, portanto, passíveis de comparação.

8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de se compreender melhor qual é o modelo cinético que melhor representa a realidade do sistema estudado, as seguintes atividades se fazem necessárias para trabalhos futuros:

- Realização de análises por MEV (Microscopia eletrônica de varredura) com o concentrado antes, durante e após a lixiviação, com o intuito de se verificar a possível formação de camada de cinza e analisar a lixiviação preferencial dos carbonatos;
- Realização de ensaios de porosimetria e BET (adsorção por nitrogênio) com o concentrado antes, durante e após a lixiviação com a intenção de se verificar a suposição da formação de poros antes e durante o processo. Os resultados encontrados dariam suporte à modelagem dos efeitos dos poros;
- Realização de lixiviação com a solução exaurida do processo de eletrólise a fim de se verificar os efeitos da elevada força iônica e grande concentração inicial de zinco;
- Realização de ensaios de lixiviação com maior razão sólido-líquido
- Utilização de métodos que permitam a caracterização dos finos (menor do 400 #), cuja proporção no concentrado representa aproximadamente 65% do total.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, E.A. Kinetics of sulfuric acid leaching of low-grade zinc silicate ore. *Hydrometallurgy*, 55_2000.247–254, 25, 2000.

ALLEN, T., *Particle Size Measurement (Powder Technology Series)*, Chapman & Hall; 3rd edition, pp. 670, 1981.

AMB - Anuário Mineral Brasileiro – 2008

ANDRADE, MARIA LÚCIA AMARANTE DE. Estudo sobre zinco – aplicação, reservas minerais, processos industriais e evolução do mercado. Gerência Setorial de Mineração e Metalurgia do BNDES, Julho, 1998.

AQUINO, T. F. DE. Beneficiamento químico da bauxita de Santa Catarina. UFSC, Florianópolis, 2007. Disponível em: <http://www2.enq.ufsc.br/teses/m171.pdf>. Acessado em: 04 jul. 2008.

AYDOGAN S., A. ARAS, M. CANBAZOGLU. Dissolution kinetics of sphalerite in acidic ferric chloride leaching. *Chemical Engineering Journal*, 114, 67–72, 2005.

BALARINI, J. C., POLLI, L. D., MIRANDA, T. L., CASTRO, R. M., & SALUM, A.. Importance of roasted sulphide concentrates characterization. *Minerals Engineering* , pp. 100-110, 2008.

BATISTA, J.. Introdução à química de estado sólido. Brasília, Brasília, Brasil: Universidade de Brasília, 2007.

BERGNA, HORACIO E., WILLIAM O. ROBERTS. Colloidal Silica: Fundamentals and Applications (Surfactant Science). Hardcover, 2006

BLEICHER, L., & SASAKI, J. M.. Apostila - Introdução à Difração. Universidade Federal do Ceará, 2000.

BOCKMAN, O., & OSTVOLD, T. Products formed during cobalt cementation on zinc. Hydrometallurgy , pp. 65-78, 2000.

BODAS, M.G.. Hydrometallurgical treatment of zinc silicate ore from Thailand.

BOOSTER, J. L., SANDWIJK, A. V., & REUTER, M. A.. Thermodynamic Modelling of Magnesium Fluoride. Minerals Engineering , pp. 411-422, 2001.

CIMINELLI, V.S.T.. Tendências Tecnológicas em Hidrometalurgia. *Revista Brasil Mineral*, 256, novembro, pp. 80-92, 2005.

CHAVES, A.P., CHIEREGATI, A.C. Estado da Arte em Tecnologia Mineral. *CGEE – Centro de Gestão e Estudos Estratégicos*, pp. 1-214, 2002.

CRU. Zinc quarterly industry and market outlook. July 2003, CRU International Ltd, 2003.

DANA, J. D., & HURLBUT, C. S.. Manual de Mineralogia. Rio de Janeiro : Livros Tecnicos e Cientificos, 1984.

DNPM, 2010 (http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=3) acesso eletrônico 2010.

ESPIARI, SHIRIN, FERESHTEH RASHCHI, S.K. SADRNEZHAAD. Hydrometallurgical treatment of tailings with high zinc content. 2006

EWING, G. W.. Métodos Instrumentais de Análise Química. São Paulo: Edgard Blucher, 1972.

FEIJÓ, F. D. Redução das Perdas de Zinco Associadas aos Processos de Purificação do Licor por Cementação e Tratamento dos Resíduos Gerados da Votorantim Metais. Belo Horizonte, 2007.

FENEAU, C.. Non-ferrous metals from Ag to Zn. Ed. Umicore, pp. 218-233, 2002.

FERNADES, S. Site: Administradores.com.br - O Portal da Administração. Acesso em 23 de Novembro de 2007, disponível em 175

http://www.administradores.com.br/noticias/perspectivas_economicas_para_2008_sao_estaveis_prega_economista/12975/, 2008.

FILIPPOU, DIMITRIOS, RAO KONDURU, GEORGE P. DEMOPOULOS. A kinetic study on the acid pressure leaching of pyrrhotite. *Hydrometallurgy* 47, I- 18, 1997.

FRARE, L. M.. Linearização do modelo log-normal para distribuição de tamanho de partículas. Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, *Acta Scientiarum* 22(5):1235-1239, 2000.

GENTIL, V. *Corrosão* (5ª ed.). Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil: LTC, 2007.

GOMES TEIXEIRA, V., F. M., & S. GOMES, A.. Principais Métodos de Caracterização da Porosidade de Resinas à Base de Divinilbenzeno. *Química Nova* , 24, No 6, 808-818, 2001.

GOMIDE, R. *Operações unitárias - v. 3*. São Paulo, 1980.

GOUVEA, L. R., & MORAIS, C. A.. Recovery of zinc and cadmium from industrial waste. *Minerals Engineering* , pp. 956-958, 2007.

GUBULIN, J. C E FREIRE, J.T (eds.). *Tópicos especiais em sistemas particulados*. Vol.III, Gráfica da UFSCar, 1990.

GUIMARÃES, S.B. Fundamentos da Mineralogia Descritiva. *Manual de Mineralogia Descritiva*. Depto. Geologia, UFPR, Curitiba-PR, pp. 1-19, 2005.

HABASHI, F.. A Textbook of hydrometallurgy. 1993

HUA, Y., Z. LIN, Z. YAN. Application of microwave irradiation to quick leach of zinc silicate ore. *Minerals Engineering* 15, 451-456, 2002.

ILZSG (International lead and zinc study group),. “Metal Bulletin’s 7th Zinc and its Markets Seminar”, 2003.

IZA – International Zinc Association – www.iza.com – Acesso: Outubro 2009.

JESUS, C. A. G. *Balanço Mineral Brasileiro zinco*, pp. 345-357, 2001.

LEVENSPIEL, O. Engenharia das Reações Químicas. vol. 1, São Paulo: Edgar Blucher, 481p., 1983

LUSK, J.; CALDER, B.O.E. - The composition of sphalerite and associated sulfides in reactions of the Cu–Fe–Zn–S, Fe–Zn–S and Cu–Fe–S systems at 1 bar and temperatures between 250 and 535°C - *Chemical Geology* 203, 319–345, 2004.

MALISKA, A. M.. Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura. Santa Catarina, Brasil: Universidade de Santa Catarina, 2008.

MARTINS, L. *200 Maiores Minas Brasileiras*. Revista Minérios & Minerales, 2008.

MASSACCI, P., M. RECINELLA, L. PIGA. Factorial experiments for selective leaching of zinc sulphide in ferric sulphate media. Int. J. Miner. Process. 53_1998.213–224, 1998.

MATTHEW, I. G., ELSNER, D. Metallurgical Transactions B. vol. 8 B, 73-83, 85-91, 1977.

MONTEIRO, L. V. S. – Contribuição às Gênese das Mineralizações de Zn da Mina de Vazante, MG, Dissertação de Mestrado, USP, pp. 199, 1997.

MOREIRA, M., LOUREIRO, M.A. - Não ferrosos alumínio-zinco, perfil setorial, *INDI/P1/MM/005/EP/-/05/1999*, 1999.

NETO, E. O.. Apostila de Espectrofotometria de Absorção Atômica. Belo Horizonte: Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, UFMG, 1996.

NEVES, C. A. R. - *Zinco*, DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral, p. 274-284, 2010.

ORHAN, G.. Leaching and cementation of heavy metals from electric arc furnace. Hydrometallurgy , pp. 236-245, 2005.

OVERVIEW DO MERCADO DE ZINCO METÁLICO - Estratégia Comercial Global - Zinco Metálico – Votorantim Metais, 2010.

PERRY, R.H. Perry's Chemical Engineers' Handbook (7th Edition). Green, D.W. © McGraw-Hill, 1997.

RICHARDSON, J. F., HARKER, J. H., & BACKHURST, J. R.. Coulson and Richardson's Chemical Engineering. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002.

SOHN, H. Y., Wadsworth, M. E. Rate Processes of Extractive Metallurgy, 1979.

SKOOG, D. A. HOLLER, F. J., NIEMAN, T. A. – Princípios de análise instrumental. 5ª edição, Bookman, 836p., 2002.

SOUZA , A.D., P.S. PINA, E.V.O. LIMA, C.A. DA SILVA, V.A. LEÃO. Kinetics of sulphuric acid leaching of a zinc silicate calcine. Hydrometallurgy 89, 337–345, 2007.

STUMM, W., & MORGAN, J. J.. Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1981.

SYVITSK, J. P. M. Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis.

Cambridge University Press, 2007

TERRY, B., MONHEMIUS, A. J. ACID DISSOLUTION OF WILLEMITE ((Zn,Mn)₂SiO₄) AND HEMIMORPHITE (Zn₄Si₂O₇(OH)₂H₂O). Metallurgical Transactions B (Process Metallurgy), v 14B, n 3, p 335-346, 1983.

TREYBAL, R. E. Mass-transfer Operations. Singapore: McGraw-Hill, 784 p., 1981

VOGEL, A. I. Análise Química Quantitativa. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

VOTORANTIM METAIS ZINCO – **Unidade Três Marias** – *Estudo Geometalúrgico da área da Lumiadeira* – Reunião de Time Integrado de Processos da Votorantim Metais (Vazante/Três Marias), 2006.

VOTORANTIM,

http://www.votorantim.com.br/PTB/Sala_de_imprensa/release_e_noticias/Not_Metais_Zinco. Acessado em abril de 2008

VOTORANTIM METAIS ZINCO - Estudo Geometalúrgico da Área da Lumiadeira (2006)

WEBB, P. A. An Introduction to the physical characterization of materials by Mercury Intrusion Porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data. Micromeritics Instrument Corp, 2001.

WERKEMA, M. C. Ferramentas Estatísticas Básicas para o Gerenciamento de Processos - Volume 2. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1995.

ANEXO A- DADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS DOS MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE PARTÍCULAS

Modelos de distribuição		GGs	RRB	Sigmóide	Log-normal
D (mm)	X	Calculado	Calculado	Calculado	Calculado
0,150	0,995	1,034	0,995	0,993	0,917
0,140	0,967	1,012	0,992	0,992	0,910
0,130	0,770	0,989	0,988	0,989	0,901
0,120	0,704	0,964	0,982	0,986	0,891
0,110	0,654	0,938	0,974	0,981	0,880
0,100	0,654	0,911	0,961	0,974	0,866
0,090	0,654	0,881	0,942	0,963	0,850
0,080	0,654	0,849	0,916	0,946	0,830
0,070	0,654	0,814	0,879	0,917	0,806
0,060	0,654	0,776	0,827	0,867	0,776
0,050	0,654	0,733	0,756	0,778	0,736
0,040	0,654	0,683	0,660	0,620	0,684
0,030	0,654	0,624	0,534	0,379	0,611
0,020	0,654	0,550	0,374	0,133	0,501
0,010	0,654	0,442	0,185	0,014	0,318

ANEXOB- TABELA DOS MODELOS DE DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA

Modelo	Parâmetros		Representação gráfica	Verificação representação linear	Observações	dX/dD#	D# para o máximo de dX/dD#	D _{max}
	adimensional	com dimensão L						
GGS GATES- GAUDIN- SCHUMAN $X = \left(\frac{D_{\#}}{D_{100}}\right)^m$	m > 0	D ₁₀₀		ln(D#) em função de ln(X)	m=1 → distribuição uniforme m>1 → usual D# pequeno → recai na distribuição RRB	$\frac{m}{D_{100}} \times \left(\frac{D_{\#}}{D_{100}}\right)^{m-1}$		m > 1 $\frac{(m-1)D_{100}}{m}$
RRB ROSIN-RAMMLER- BENNET $X = 1 - \exp\left(-\left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}}\right)^n\right)$	n > 0	D _{63,2}		ln(D#) em função de ln[ln(1-X) ⁻¹]	a forma S é verificada para n > 1	$\frac{n}{D_{63,2}} \left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}}\right)^{n-1} \times \exp\left(-\left(\frac{D_{\#}}{D_{63,2}}\right)^n\right)$	n > 1 $D_{63,2} \left(\frac{n-1}{n}\right)^{1/n}$	n > 1 $\frac{D_{63,2}}{\Gamma\left(1-\frac{1}{n}\right)}$
LOG-NORMAL $X = \frac{[1 + \operatorname{erf}(z)]}{2}$ $Z = \frac{\ln\left(\frac{D_{\#}}{D_{50}}\right)}{\sqrt{2} \ln \sigma}$	$\sigma = \frac{D_{84,1}}{D_{50}} = \frac{D_{50}}{D_{15,9}} \geq 1$	D ₅₀		ln(D#) em função de X em escala de probabilidade	σ = 1 → todas as partículas têm o mesmo diâmetro	$\frac{\exp(-z^2)}{\sqrt{2\pi} D_{\#} \ln \sigma}$	D ₅₀ × exp(-[ln σ] ²)	D ₅₀ × exp(-1/2 [ln σ] ²)
Sigmoide $X = \frac{1}{1 + \left(\frac{D_{50}}{D_{\#}}\right)^p}$	p > 0	D ₅₀		ln(D#) em função de ln{(1-X)/X}	a forma S é verificada para p > 1	$\frac{p(D_{50}/D_{\#})^p}{D_{\#} [1 + (D_{50}/D_{\#})^p]^2}$	D ₅₀ $\left(\frac{p-1}{p+1}\right)^{1/p}$	p > 1 $\frac{D_{50} \Gamma(2)}{\left\{ \Gamma\left(\frac{p-1}{p}\right) \times \Gamma\left(\frac{p+1}{p}\right) \right\}}$

Obs.: erf(z) – função erro e Γ (p) - função gama.

Fonte: Gubulin (1990).

ANEXO C- RESULTADOS EXPERIMENTAIS E CÁLCULOS DOS ENSAIOS DE LIXIVIAÇÃO

Num. Exp	Tempo (min)	Concentração medida de lítio (µg/L)	Concentração analítica de Lítio (µg/L)	Razão de ajuste	Concentração medida de zinco (µg/L)	Volume estimado no reator (mL)	Conc. zinco corrigida (µg/mL)	Conc. final de zinco g/L	%Extração
1	0	0,823	0,514	0,624	0,057	400	0,036	0,002	0,012153
1	5	0,731	0,514	0,702	4,060	398	2,852	0,143	0,97205
1	10	0,818	0,514	0,628	4,457	396	2,799	0,141	0,958967
1	15	0,782	0,514	0,657	4,282	394	2,813	0,143	0,968484
1	20	0,741	0,514	0,693	4,088	392	2,831	0,144	0,979798
1	25	0,809	0,514	0,635	4,457	390	2,829	0,145	0,984314
1	30	0,774	0,514	0,663	4,315	388	2,863	0,148	197

1	60	0,764	0,514	0,672	4,306	386	2,894	0,150	1,017168
1	120	0,774	0,514	0,664	4,340	384	2,881	0,150	1,017848
1	180	0,725	0,514	0,708	4,148	382	2,937	0,154	1,043001
2	0	0,487	0,487	1	0,008	400	0,008	0	0,002268
2	5	0,391	0,487	1,246	2,557	398	3,185	0,160	0,907263
2	10	0,325	0,487	1,498	2,159	396	3,235	0,163	0,926267
2	15	0,430	0,487	1,133	2,785	394	3,154	0,160	0,907659
2	20	0,404	0,487	1,205	2,679	392	3,229	0,165	0,934044
2	25	0,445	0,487	1,094	2,871	390	3,142	0,161	0,91342
2	30	0,412	0,487	1,182	2,633	388	3,112	0,160	0,909461
2	60	0,473	0,487	1,030	3,008	386	3,097	0,160	0,909686
2	120	0,427	0,487	1,141	2,818	384	3,214	0,167	0,948951

2	180	0,342	0,487	1,424	2,263	382	3,222	0,169	0,956439
3	0	0,438	0,438	1	0,020	400	0,020	0,001	0,011338
3	5	0,362	0,438	1,210	1,165	398	1,410	0,071	0,803104
3	10	0,480	0,438	0,913	1,496	396	1,365	0,069	0,781686
3	15	0,479	0,438	0,914	1,565	394	1,431	0,073	0,823607
3	20	0,474	0,438	0,924	1,516	392	1,401	0,071	0,810349
3	25	0,496	0,438	0,883	1,553	390	1,371	0,070	0,797375
3	30	0,441	0,438	0,993	1,372	388	1,363	0,070	0,796381
4	0	1,040	1,040	1	0	400	0	0	0
4	1	1	1,040	1,040	0,300	398	0,312	0,031	0,089
4	2	0,900	1,040	1,156	0,830	396	0,959	0,097	0,275
4	3	1,020	1,040	1,020	1,280	394	1,305	0,132	0,376

4	4	1,030	1,040	1,010	1,610	392	1,626	0,166	0,470
4	5	0,922	1,040	1,128	1,780	390	2,008	0,206	0,584
4	10	0,960	1,040	1,083	2,700	388	2,925	0,302	0,855
4	20	0,890	1,040	1,169	2,750	386	3,213	0,333	0,944
4	30	0,950	1,040	1,095	3,100	384	3,394	0,354	1,002
5	0	0,508	0,508	1	0,021	400	0,021	0,002	0,006
5	1	0,502	0,508	1,012	0,359	398	0,363	0,037	0,103
5	2	0,590	0,508	0,861	0,687	396	0,592	0,060	0,169
5	3	0,489	0,508	1,039	1,163	394	1,208	0,123	0,348
5	4	0,512	0,508	0,992	1,444	392	1,433	0,146	0,414
5	5	0,379	0,508	1,340	1,317	390	1,765	0,181	0,513
5	10	0,520	0,508	0,977	2,530	388	2,472	0,255	0,722

5	20	0,495	0,508	1,026	3,122	386	3,204	0,332	0,941
5	30	0,495	0,508	1,026	3,390	384	3,479	0,362	1,027
6	0	0,515	0,515	1	0,036	400	0,036	0,004	0,010
6	1	0,453	0,515	1,137	0,475	398	0,540	0,054	0,154
6	2	0,399	0,515	1,291	0,616	396	0,795	0,080	0,228
6	3	0,496	0,515	1,038	1,079	394	1,120	0,114	0,322
6	4	0,561	0,515	0,918	1,553	392	1,426	0,145	0,412
6	5	0,500	0,515	1,030	1,745	390	1,797	0,184	0,523
6	10	0,475	0,515	1,084	2,367	388	2,566	0,265	0,750
6	20	0,515	0,515	1	3,199	386	3,199	0,332	0,940
6	30	0,501	0,515	1,028	3,259	384	3,350	0,349	0,989
7	0	0,498	0,498	1	0,026	400	0,026	0,003	0,007

7	1	0,448	0,498	1,112	0,467	398	0,519	0,052	0,148
7	2	0,421	0,498	1,183	0,789	396	0,933	0,094	0,267
7	3	0,481	0,498	1,035	1,296	394	1,342	0,136	0,386
7	4	0,500	0,498	0,996	1,606	392	1,600	0,163	0,463
7	5	0,488	0,498	1,020	1,867	390	1,905	0,195	0,554
7	10	0,486	0,498	1,025	2,730	388	2,797	0,288	0,817
7	20	0,404	0,498	1,233	2,699	386	3,327	0,345	0,977
7	30	0,498	0,498	1	3,382	384	3,382	0,352	0,999
8	0	0,454	0,454	1	0,024	400	0,024	0,002	0,007
8	1	0,435	0,454	1,044	0,195	398	0,204	0,020	0,060
8	2	0,492	0,454	0,923	0,412	396	0,380	0,038	0,113
8	3	0,463	0,454	0,981	0,581	394	0,570	0,058	0,170

8	4	0,481	0,454	0,944	0,807	392	0,762	0,078	0,228
8	10	0,492	0,454	0,923	1,912	388	1,764	0,182	0,533
8	20	0,454	0,454	1	2,618	386	2,618	0,271	0,795
8	30	0,413	0,454	1,099	2,711	384	2,980	0,310	0,910
9	0	0,5	0,500	1	0	400	0	0	0
9	1	0,450	0,500	1,111	0,390	398	0,433	0,044	0,128
9	2	0,360	0,500	1,389	0,540	396	0,750	0,076	0,222
9	3	0,370	0,500	1,351	0,810	394	1,095	0,111	0,326
9	4	0,470	0,500	1,064	1,270	392	1,351	0,138	0,404
9	5	0,480	0,500	1,042	1,580	390	1,646	0,169	0,495
9	10	0,490	0,500	1,020	2,510	388	2,561	0,264	0,774
9	20	0,420	0,500	1,190	2,770	386	3,298	0,342	1,002

9	30	0,470	0,500	1,064	3,300	384	3,511	0,366	1,072
10	0	0,480	0,480	1	0,040	400	0,040	0,004	0,011
10	1	0,420	0,480	1,143	0,460	398	0,526	0,053	0,148
10	2	0,480	0,480	1	0,880	396	0,880	0,089	0,249
10	3	0,490	0,480	0,980	1,260	394	1,234	0,125	0,351
10	4	0,370	0,480	1,297	1,200	392	1,557	0,159	0,445
10	5	0,500	0,480	0,960	1,820	390	1,747	0,179	0,502
10	10	0,500	0,480	0,960	2,720	388	2,611	0,269	0,754
10	20	0,470	0,480	1,021	3,170	386	3,237	0,335	0,940
10	30	0,370	0,480	1,297	2,580	384	3,347	0,349	0,977
11	0	0,500	0,500	1	0	400	0	0	0
11	1	0,490	0,500	1,020	0,550	398	0,561	0,056	0,160

11	2	0,510	0,500	0,980	1,140	396	1,118	0,113	0,320
11	3	0,520	0,500	0,962	1,660	394	1,596	0,162	0,459
11	4	0,510	0,500	0,980	2,060	392	2,020	0,206	0,584
11	10	0,470	0,500	1,064	3,010	388	3,202	0,330	0,936
11	20	0,530	0,500	0,943	3,750	386	3,538	0,367	1,039
11	30	0,530	0,500	0,943	3,840	384	3,623	0,377	1,070
12	0	0,541	0,541	1	0	400	0	0	0
12	1	0,483	0,541	1,120	1,113	398	1,247	0,125	0,355
12	2	0,467	0,541	1,158	1,918	396	2,222	0,224	0,636
12	3	0,512	0,541	1,057	2,623	394	2,772	0,281	0,798
12	4	0,463	0,541	1,168	2,648	392	3,094	0,316	0,895
12	5	0,529	0,541	1,023	3,166	390	3,238	0,332	0,941

12	10	0,453	0,541	1,194	2,832	388	3,382	0,349	0,988
12	20	0,499	0,541	1,084	3,167	386	3,434	0,356	1,009
12	30	0,499	0,541	1,084	3,232	384	3,504	0,365	1,035
13	0	0,491	0,491	1	0,017	400	0,017	0,002	0,005
13	1	0,442	0,491	1,111	1,847	398	2,052	0,206	0,584
13	2	0,456	0,491	1,077	2,901	396	3,124	0,316	0,894
13	3	0,399	0,491	1,231	2,853	394	3,511	0,356	1,010
13	4	0,478	0,491	1,027	3,553	392	3,650	0,372	1,056
13	5	0,473	0,491	1,038	3,431	390	3,562	0,365	1,035
13	10	0,489	0,491	1,004	3,559	388	3,574	0,368	1,044
13	20	0,528	0,491	0,930	3,865	386	3,594	0,372	1,056
13	30	0,406	0,491	1,209	3	384	3,628	0,378	1,071

14	0	0,462	0,500	1,082	0	400	0	0	0
14	1	0,258	0,500	1,938	0,560	398	1,085	0,109	0,309
14	2	0,395	0,500	1,266	1,550	396	1,962	0,198	0,562
14	3	0,469	0,500	1,066	2,070	394	2,207	0,224	0,635
14	4	0,469	0,500	1,066	2,360	392	2,516	0,257	0,728
14	5	0,453	0,500	1,104	2,560	390	2,826	0,290	0,821
14	10	0,438	0,500	1,142	2,800	388	3,196	0,330	0,934
14	20	0,437	0,500	1,144	3,240	386	3,707	0,384	1,089
14	30	0,450	0,500	1,111	2,530	384	2,811	0,293	0,830

ANEXO D- TRANSFERÊNCIA DE MASSA COMO ETAPA CONTROLADORA

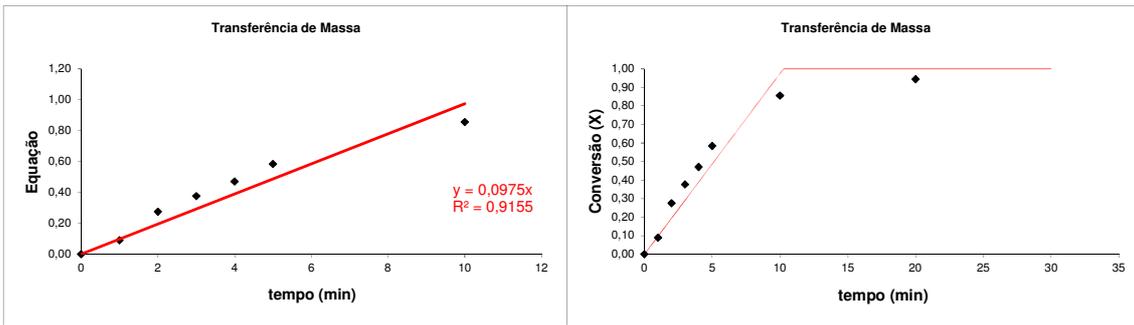


FIGURA 1 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.4)

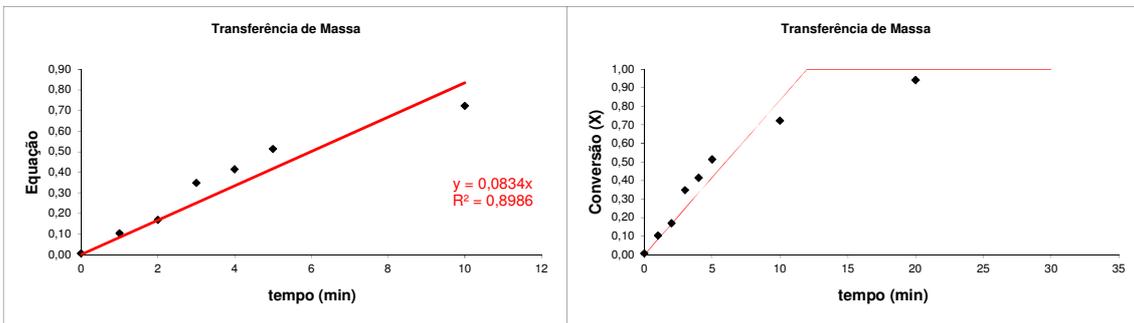


FIGURA 2 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 5)

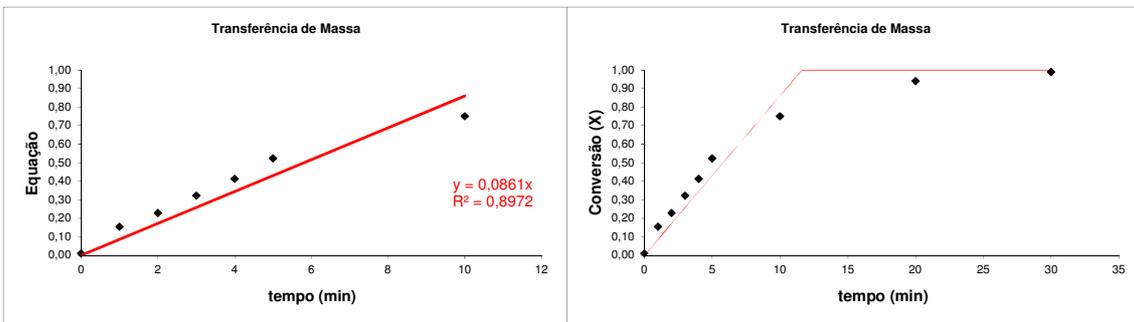


FIGURA 3 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.6)

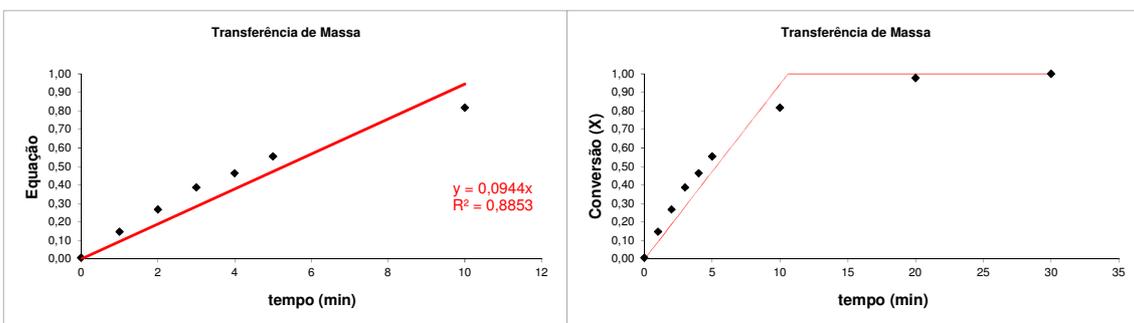


FIGURA 4 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.7)

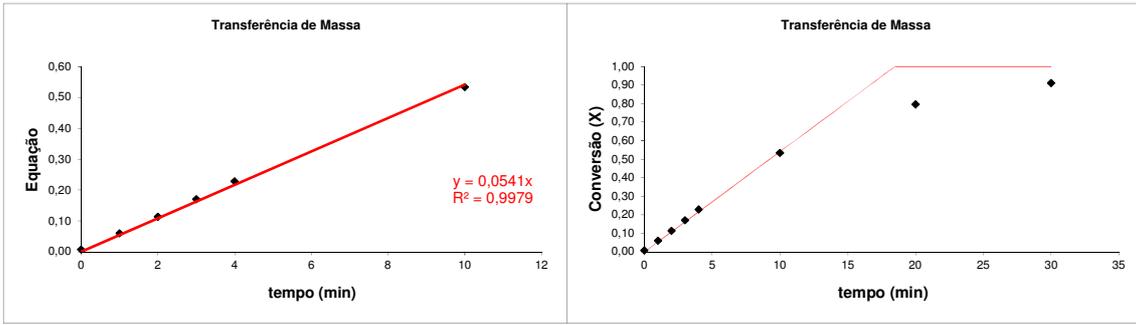


FIGURA 5 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.8)

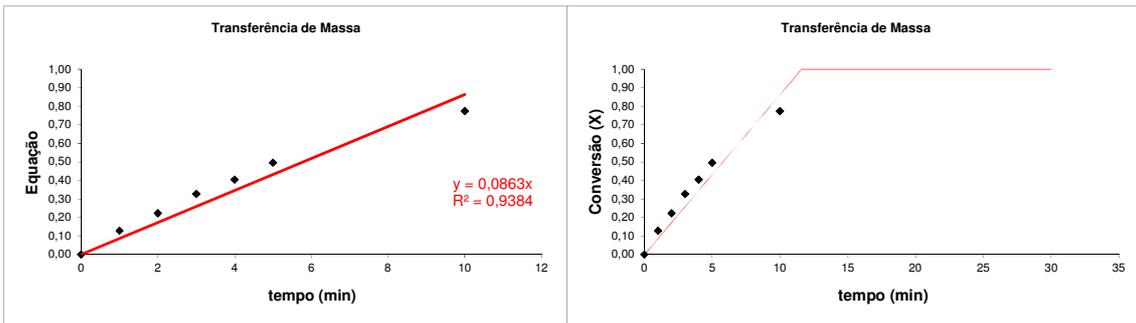


FIGURA 6 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp.9)

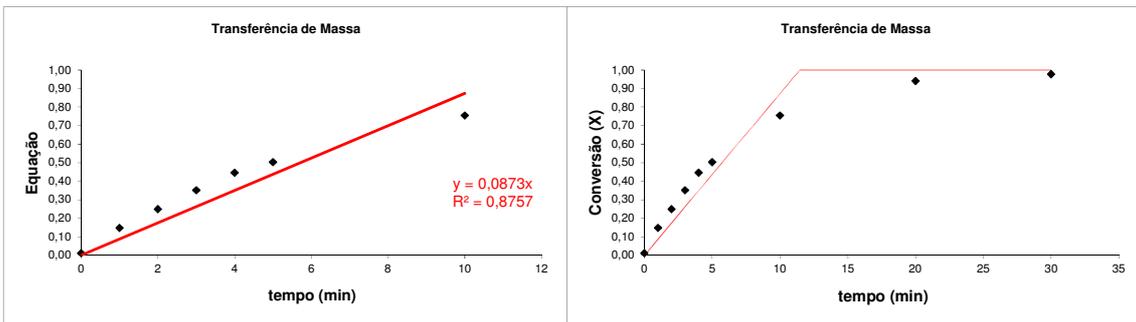


FIGURA 7 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 10)

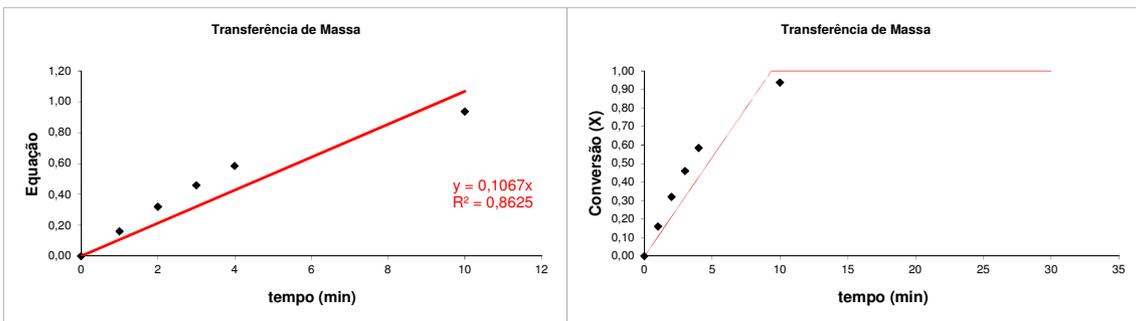


FIGURA 8 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 11)

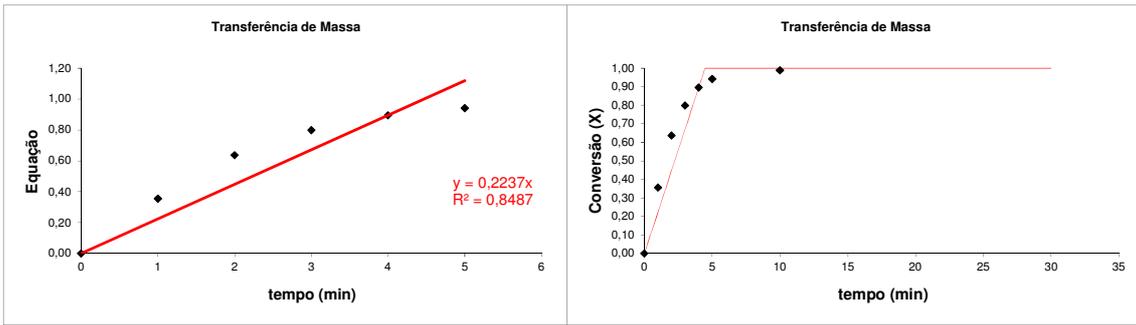


FIGURA 99 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 12)

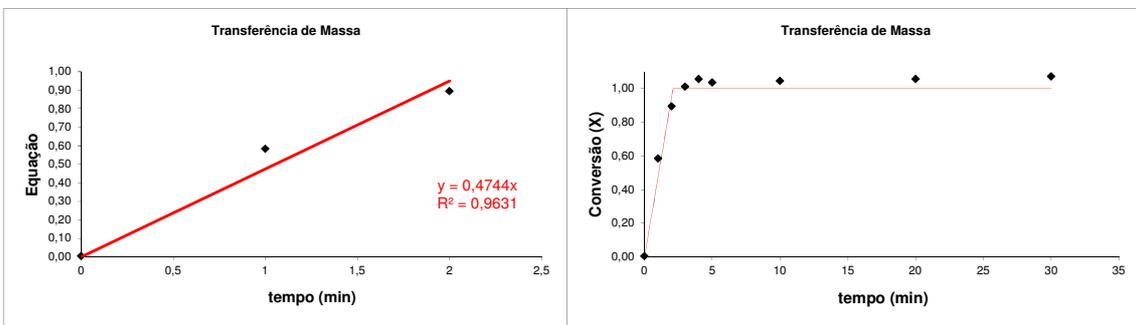


FIGURA 70 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 13)

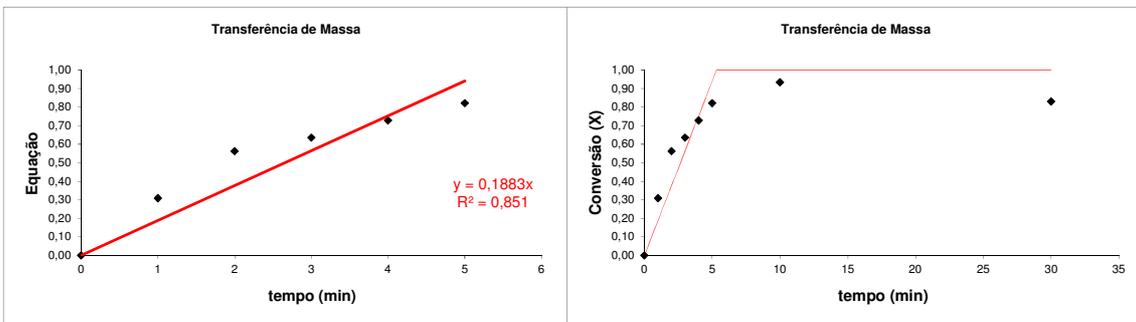


FIGURA 7110 - Linearização e ajuste dos modelos de transferência de massa (exp. 14)